

Partikelbasierte Methoden für die Berechnung von effektiven Transporteigenschaften und Mechanik in granularen Mehrphasen-Elektroden

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation
von

M.Sc. Alexandra Wahn

Tag der mündlichen Prüfung: 23. September 2024
Referent: Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah
Korreferenten: Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert
Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl

Vorwort

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Vorgehensweise und den Inhalt meiner Arbeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Angewandte Materialien des Teilinstituts für Werkstoff- und Grenzflächenmechanik (IAM-MMI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Das Interesse an wissenschaftlichen Arbeiten entwickelte sich bereits während meines Studiums. Die spezielle Thematik der Untersuchung der mechanischen und elektrochemischen Vorgänge innerhalb einer Lithium-Ionen-Batterie hat mein Interesse geweckt, weshalb ich mich entschieden habe, mich diesem Forschungsgebiet zu widmen und mich in eine neue Thematik einzuarbeiten. Die Entstehung dieser Arbeit war herausfordernd und hat mir gezeigt, dass vor allem Geduld verbunden mit Disziplin, Ehrgeiz, Kreativität und Freude einen Prozess vorantreiben und somit zum Ziel führen. Fehler sind wichtig, um den Lernprozess zu fördern. Genauso wichtig ist es, Etappenziele zu feiern, um die Zuversicht nicht zu verlieren. Ich habe von diesem Lebensabschnitt sowohl beruflich als auch emotional profitiert.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Marc Kamlah. Den fachlichen Austausch, seine Geduld und sein Vertrauen sowie seine menschliche Unterstützung schätze ich bis heute sehr und haben mir stets Motivation, Zuversicht und Mut gegeben. Für all die wissenschaftliche und finanzielle Unterstützung bin ich sehr dankbar und werde die gemeinsame Zeit in bester Erinnerung behalten.

Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert und Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl danke ich für die Übernahme der Korreferate, ihre Zeit und das damit verbundene Interesse an meiner Arbeit.

Allen Kolleginnen und Kollegen des IAM-MMI und den aus dieser Zeit entstandenen Freundschaften danke ich für das tägliche Miteinander in Form von

fachlichen Diskussionen und persönlichen Gesprächen, die mir den Arbeitsalltag bereichert haben. Ich werde mich gerne an diese Zeit erinnern.

Ein großes Dankeschön geht auch an meine engsten und liebsten Menschen. Die mentale Unterstützung, die vielen Gespräche und aufbauenden Worte sowie der Glaube an mich und meine Fähigkeiten haben mir stets den nötigen Rückhalt und die Zuversicht gegeben, diese Arbeit voranzutreiben und zu beenden. Meiner lieben Familie danke ich für all die Unterstützung auf meinem bisherigen Lebensweg, für all die Geduld und die bedingungslose Liebe, die sie mir tagtäglich entgegenbringt.

„Ich danke euch allen von Herzen!“

Karlsruhe, im Oktober 2024

Alexandra Wahn

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der numerischen Simulation zweier Prozesse, die in der granularen Struktur der positiven Elektrode einer Lithium-Ionen Batterie ablaufen: dem Kalandrieren der Gesamtstruktur und dem Elektronentransport entlang der Binder-Leitruß-Phase.

Das Kalandrieren entspricht einer mechanischen Verdichtung der Feststoffphase bei gleichzeitiger Verkleinerung des Porenraumes, die hier mit der Diskreten Elemente Methode (DEM) simuliert wird. In der DEM werden alle Feststoffkomponenten, das elastische Aktivmaterial und das viskoelastische Binder-Leitruß-Gemisch berücksichtigt. Um das unterschiedliche Materialverhalten der Feststoffkomponenten zu beschreiben, wird in dieser Arbeit der Core-Shell-Ansatz vorgestellt: Zwei sich berührende Partikel bestehen jeweils aus einem Aktivmaterialkern, der von einer Binder-Leitruß-Schale umgeben ist. Für diese Kontaktformulierung wird ein neues rheologisches Modell implementiert, welches das elastische Verhalten des Aktivmaterials nach der Theorie von Hertz [1] und das viskoelastische Verhalten der Binder-Leitruß-Mischung nach dem Ansatz von Radok [2] beschreibt. Eine Erweiterung ermöglicht die Verifikation des Core-Shell Modells im Rahmen der DEM anhand von Referenzlösungen eines hier konstruierten kontinuumsmechanischen Modells.

Während des Kalandrierens zeigen die zur Validierung erforderlichen experimentellen Untersuchungen, dass die allgemeine Elektronenleitfähigkeit mit steigendem Verdichtungsgrad zunimmt. Zur Berechnung der effektiven Transporteigenschaften des mittels DEM verdichteten Elektrodenmodells wird die Widerstandsnetzwerk Methode (RN) verwendet [3, 4]. Sie basiert auf einem Netzwerk aus Knoten und Widerständen und berücksichtigt das Binder-Leitruß-Gemisch in

dieser Arbeit separat in zwei Modellierungsansätzen: Zum einen liegt es als Beschichtung des Aktivmaterials vor, zum anderen als zusätzliche homogen verteilte Phase im Porenraum.

Die mechanischen Simulationsergebnisse mit dem Core-Shell-Ansatz lassen sich durch gezielte Wahl der initialen Packungsdichte der Ausgangsstruktur sowie der Schalendicke an die Messdaten einer nachgestellten Kalandrierung anpassen und zeigen eine gute Übereinstimmung.

Die hier erhaltenen numerischen Ergebnisse der effektiven Leitfähigkeit des Gemischs nach den beiden RN-Methoden grenzen die Messdaten einer elektronischen Widerstandsmessung auf einen realistischen Bereich ein. Dabei stellt die Annahme des Core-Shell Modells die untere Grenze und die Annahme der Phase im Porenraum die obere Grenze der effektiven Leitfähigkeit dar.

Diese Arbeit zeigt, dass die Modellierung des Binder-Leitruß-Gemischs und dessen Berücksichtigung in den numerischen Prozessen Herausforderungen mit sich bringt, deren Hintergründe weiter erforscht werden müssen, um das mechanische und elektronische Verhalten der Elektrode realistisch vorherzusagen und damit Zeit und Kosten für Experimente einzusparen. Die hier erzielten Ergebnisse in Verbindung mit weitergehender Forschung können zu einer signifikanten Verbesserung der Herstellung einer Batterieelektrodenstruktur führen.

Abstract

The present work deals with the numerical simulation of two processes that take place in the granular structure of the positive electrode of a lithium-ion battery: the calendaring of the overall structure and the electron transport along the carbon-binder phase.

Calendaring is a mechanical compaction of the solid phase with simultaneous reduction of the pore space, which is simulated here using the Discrete Element Method (DEM). The DEM takes into account all solid components, the elastic active material and the viscoelastic carbon-binder mixture. In order to describe the different material behaviour of the solid components, the core-shell approach is presented in this thesis: Two contacting particles each consist of an active material core surrounded by a carbon-binder shell. A new rheological model is implemented for this contact formulation, which describes the elastic behaviour of the active material according to the theory of Hertz [1] and the viscoelastic behaviour of the carbon-binder mixture according to the approach of Radok [2]. An extension allows the verification of the core-shell model within the framework of the DEM using reference solutions of a continuum mechanical model constructed here.

During calendaring, the experimental investigations required for validation show that the general electron conductivity increases with increasing degree of compaction. The Resistor Network (RN) Method [3, 4] is used to calculate the effective transport properties of the electrode model compacted by DEM. It is based on a network of nodes and resistances and considers the carbon-binder mixture separately in two modelling approaches in this work: It is present both as a coating of the active material and as an additional homogeneously distributed phase in the pore space.

The mechanical simulation results with the core-shell approach can be adapted to the measured data of a subsequent calendaring by specific selection of the initial packing density of the starting structure and the shell thickness and show good agreement.

The numerical results obtained here for the effective conductivity of the mixture according to the two RN methods limit the measured data of an electronic resistivity measurement to a realistic range. The assumption of the core-shell model represents the lower limit and the assumption of the pore space phase represents the upper limit of the effective conductivity.

This work shows that the modelling of the carbon-binder mixture and its consideration in the numerical processes presents challenges, the background of which needs to be further explored in order to realistically predict the mechanical and electronic behaviour of the electrode, thus reducing the time and cost of experimentation. The results achieved here, combined with further research, can lead to a significant improvement in the manufacture of a battery electrode structure.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	i
Kurzfassung	iii
Abstract	v
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Gliederung und Vorgehen	5
2 Grundlagen	11
2.1 Lithium-Ionen-Batterie	11
2.1.1 Entwicklung und Aufbau	12
2.1.2 Funktionsweise	15
2.1.3 Positive Elektrode	16
2.1.4 Diskrete Elemente Methode für sphärische Partikel	21
2.2 Stand der Forschung	36
2.2.1 Viskoelastische Normalkontaktkraftmodelle	37
2.2.2 Effektive Transporteigenschaften	41
3 Weiterentwicklung der Diskreten Elemente Methode	49
3.1 Aufbau der Initialstruktur – Random-Packing Algorithmen	49
3.1.1 Random Close Packing-Algorithmus (RCP)	50
3.1.2 Drop and Roll-Algorithmus (DNR)	53
3.1.3 Gegenüberstellung beider Initialstrukturen	88
3.2 Quasi-statische vs. Dynamische DEM-Routine	92

3.3	Zeitschrittweite	96
4	Kontaktgesetze	101
4.1	Normalkontakt	103
4.1.1	Elastischer Kontakt	104
4.1.2	Linear Viskoelastischer Kontakt	108
4.2	Tangentialkontakt	133
4.3	Validierung eines linear viskoelastischen Normalkontaktverhaltens im Rahmen der Diskreten Elemente Methode	134
4.3.1	Vorstellung eines kontinuumsmechanischen Finite Elemente Modells - Modellbeschreibung	135
4.3.2	Gegenüberstellung von kontinuumsmechanischem und diskontinuierlichem Ansatz für einen Zwei-Partikelkontakt	139
4.4	Auswertung und Gegenüberstellung der elastischen und linear viskoelastischen Normalkontaktbeschreibungen im Rahmen der DEM	143
4.4.1	Zwei-Partikelkontakt	144
4.4.2	Partikelansammlungen	155
5	Kombination von elastischem und linear viskoelastischem Materialverhalten	175
5.1	Motivation	175
5.2	Materialkombination in einem Partikelmodell - Idee eines CORE-SHELL Ansatzes	179
5.2.1	Geometrische Annahmen für den Core-Shell-Ansatz	183
5.3	FEM Core-Shell Normalkontaktmodell als Referenzmodell für einen Zwei-Partikelkontakt	187
5.4	Gegenüberstellung zu bekannten elastischen und linear viskoelastischen DEM-Normalkontaktmodellen	191
5.5	DEM Core-Shell Normalkontaktmodell	197
5.5.1	Einfluss der linear viskoelastischen Schale	201

5.5.2	Einfluss des elastischen Kerns	207
5.5.3	Interaktion zweier Core-Shell Partikel	214
5.5.4	Validierung des Core-Shell Normalkontaktmodells im Rahmen der DEM für zwei Partikel	216
5.5.5	Limitierungen des Core-Shell Modells: Minimale Schalendicke <i>TOL</i> und Kernkontakt	233
5.5.6	Finale Kontaktbeschreibung des DEM Core-Shell Modells	239
5.5.7	Entlastungsverhalten - Analyse der Hysterese	241
5.6	Analyse quasi-statischer Be- und Entlastungsprozesse von Core-Shell Partikelansammlungen	244
6	Effektive Transporteigenschaften unter Einbindung eines Binder-Leitruß-Gemischs	251
6.1	Widerstands-Netzwerk Methode	252
6.1.1	Berechnung der effektiven Transporteigenschaften unter Einbindung des Binder-Leitruß-Gemischs	260
7	Zusammenfassung und Ausblick	277
8	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	285
9	Liste eigener Veröffentlichungen	295
	Literaturverzeichnis	297
A	Anhang	319

1 Einleitung

1.1 Motivation

Der Gedanke, im heutigen Alltag auf Smartphones, iPads oder Laptops verzichten zu müssen, ist kaum noch vorstellbar. All diese technischen portablen Geräte haben eins gemeinsam: Sie sind auf zuverlässige und sichere Energiespeicher angewiesen. Ihre Energieversorgung erfolgt über Batterien. Der aktuelle Forschungsstand dieser Energiespeichersysteme basiert auf einer rasanten Entwicklung in den letzten Jahren. Die Möglichkeit, eine Batterie wieder aufzuladen und damit einen Verbraucher mehr als einmal mit elektrischer Energie zu versorgen, gilt als Meilenstein in Forschung und Technik. Der Fortschritt von wiederaufladbaren Zellen begründet den Reiz, die Weiterentwicklung und Verbesserung dieser Energiespeicher in Bezug auf Energiedichte, Leistung, Lebensdauer etc. ständig voranzutreiben [5]. Besonders die Lithium-Ionen-Batterie zeichnet sich durch ihre hohe Energiemenge, ihre Langlebigkeit, ihre hohe Zuverlässigkeit und Sicherheit aus [6–8]. Vor allem der Bereich der Elektrofahrzeuge profitiert von ihr und erlaubt große Hoffnungen in die stetige Verbesserung ihrer Leistungsfähigkeit und Reichweite in naher Zukunft. Neben den Anforderungen der Verbraucher besteht der Wunsch, mit ihnen einen positiven Beitrag zur aktuellen Klimakrise zu leisten, da sie umweltfreundlicher arbeiten als die noch weit verbreiteten Verbrennungsmotoren. Um dieser Herausforderung neben anderen gerecht zu werden, müssen zahlreiche Bereiche der Batterietechnologie im Detail differenziert und untersucht werden.

Ein großer Teil der Forschung konzentriert sich derzeit auf die Transportprozesse, die für die Leistungsfähigkeit einer Batterie entscheidend sind und eine Verbesserung implizieren können. Die Ladungsträger (Lithium-Ionen) bewegen sich während des Betriebs und des Ladevorgangs zwischen zwei Elektroden durch den Elektrolyten als leitendes Medium bis hin zu und in die porösen Elektrodenstrukturen [6]. Deren granulare Struktur besteht aus elektrisch leitfähigem Aktivmaterial sowie Leitadditiven. Der Fokus dieser Arbeit liegt speziell auf der positiven Elektrode. Ihre Stabilität erhält diese Struktur durch ein polymeres Bindemittel, das den Porenraum teilweise einnimmt. An der Phasengrenze zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt findet ein wichtiger elektrochemischer Prozess statt, bei dem Lithium-Ionen ein- oder ausgelagert werden und dabei jeweils ein Elektron aufnehmen oder abgeben. Entlang der leitenden Festphase fließen Elektronen, was zu einem elektrischen Strom führt. Gleichzeitig wandern die Lithium-Ionen innerhalb des gewundenen Porenraums [6, 7]. Eine weitere ausgewogene Optimierung beider Ladungsflüsse ist ein Ziel, das zu einer verbesserten elektrochemischen Zellperformance beiträgt und Aspekte wie Lebensdauer und Energiegehalt zusätzlich positiv beeinflusst. Die Transportvorgänge innerhalb der positiven Elektrode werden zum einen bereits durch die Herstellung und zum anderen durch die gewählten, strukturbestimmenden Materialkomponenten beeinflusst. Ein konkreter und hier relevanter Schritt im Herstellungsprozess ist das Kalandrieren, eine mechanische Verdichtung der granularen Struktur [9]. Ziel der Kalandrierung ist es, den Elektronenfluss entlang der festen Phase aus Aktivmaterial und leitfähigen Additiven zu verbessern. Nachteilig wirkt sich dies auf den Bewegungsraum der Ionen aus, da der Porenraum schrumpft.

Experimentelle Kompressionsversuche, die den Kalandrierprozess in der Forschung nachahmen sollen, spiegeln die Reaktion der Gesamtstruktur in Form von Spannungen und Verformungen wider. Während der mechanischen Kompression bewegt sich die Gesamtstruktur und die Materialien interagieren miteinander.

Das makroskopische Verhalten ist somit auf das Materialverhalten des Aktivmaterials und des Binder-Leitruß-Gemischs sowie deren gegenseitige Wechselwirkungen zurückzuführen. Erst danach wird der Elektrolyt in den Porenraum eingefüllt [9]. Generell kann jedem Material in Abhängigkeit von seinem Aggregatzustand ein charakteristisches Verhalten zugeordnet werden. In den Materialwissenschaften werden solche Verhaltensweisen mit Hilfe von Stoffgesetzen beschrieben, die die charakteristischen mechanischen Materialeigenschaften beinhalten. Dabei werden vier Klassen unterschieden: elastisches, viskoelastisches, plastisches und viskoplastisches Materialverhalten [10]. Durch unterschiedliche Materialien lässt sich eine heterogene Struktur definieren. Der Aufbau der positiven Elektrode aus elastischem Aktivmaterial (Mischoxide), viskoelastischem Bindemittel (Polymer) und darin lokalisierten leitfähigen Additiven (Kohlenstoff) entspricht einer solchen Struktur [6]. Um auf das Wechselwirkungsverhalten der Gesamtstruktur, d.h. auf das makroskopische Materialverhalten infolge äußerer Einwirkungen schließen zu können, werden neben Experimenten auch numerische Verfahren eingesetzt. Sie reduzieren den experimentellen Aufwand an Zeit und Kosten erheblich. Ihre Weiterentwicklung stellt daher einen wichtigen forschungsrelevanten Bereich dar. Numerische Simulationen erfordern zunächst eine Approximation der realen Struktur in Form eines numerischen Modells. Dabei müssen die realen Eigenschaften der Struktur, wie z.B. die Form oder die Materialeigenschaften der Komponenten, in einen numerischen Zusammenhang gebracht werden. Dazu gilt es Annahmen zu treffen, die die Struktur möglichst realitätsnah abbilden. Abweichungen von der realen Struktur sind jedoch unvermeidlich. Durch eine detaillierte Nachbildung auf unterschiedlichen Skalen können sie reduziert werden.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung und numerischen Nachbildung des mechanischen und elektronischen Verhaltens der granularen Elektrodenstruktur. Für die Strukturmodellierung ist eine Identifizierung und Lokalisierung der räumlichen Abmessungen der einzelnen Materialien auf der Partikelebene erforderlich. Für die Elektrode sind die Materialkomponenten, Aktivmaterial und Binder-Leitruß-Gemisch, der Mikroebene zuzuordnen. Dabei ist zu beachten, dass die Dimension der Leitadditive im Nanometerbereich [9] liegt

und somit auf der gewählten Modellierungsskala der mikroskopischen Aktivmaterialteilchen separat schwer abbildbar ist [11]. Das Modell wird anschließend für numerische Berechnungen verwendet. Zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens der granularen Elektrodenstruktur ist die Diskrete Elemente Methode (DEM) geeignet [12, 13]. Sie hat sich in den letzten Jahren als sichere und zuverlässige numerische Methode zur Berechnung von Bewegungsvorgängen diskontinuierlicher Strukturen infolge äußerer Einwirkungen etabliert. Jedes Modellpartikel entspricht einem diskreten Element, das durch seine Position, Orientierung und Form eindeutig charakterisiert ist. Die Beschreibung der Kontakte erfolgt auf Partikelebene über rheologische Modelle. Sie enthalten die charakteristischen Materialinformationen. Letztlich kann damit der mechanische Prozess des Kalandrierens numerisch abgebildet werden.

Das elastische Aktivmaterial ist nach dem derzeitigen Stand der Forschung in den numerischen Ablauf der DEM integriert [14]. Die regellose Verteilung des Binder-Leitruß-Gemischs im Porenraum folgt keiner bekannten Gesetzmäßigkeit und stellt ein noch wenig erforschtes Teilgebiet der Batterietechnologie dar [11]. Tatsache ist, dass die viskoelastischen Effekte des Binders einen wesentlichen Einfluss auf das mechanische Verhalten der Gesamtstruktur ausüben, was anhand von Experimenten bestätigt wird. Darüber hinaus leistet der Leitruß einen wichtigen Beitrag zur elektronischen Leitfähigkeit der Elektrode. Aufgrund der geringen Dimension des Leitrußes kann dieser in den mechanischen Simulationen dieser Arbeit unberücksichtigt bleiben. Der Einfluss des viskoelastischen Binders wird durch einen neuen Modellansatz in den Ablauf der DEM integriert. Er vereint zwei Materialkomponenten in einem diskreten Partikel: Ein elastischer, kugelförmiger Kern repräsentiert das Aktivmaterial und ist von einer viskoelastischen Schale umgeben, die das Bindemittel darstellt. Es trägt den Titel eines Core-Shell Partikels. Das Kontaktverhalten zweier solcher Partikel wird durch ein neues rheologisches Modell beschrieben, welches auf einer Kombination von bereits bekannten rheologischen Modellen beruht. Sie dienen der Beschreibung von rein elastischem und rein viskoelastischem Kontaktverhalten. Sie werden in dieser Arbeit detailliert vorgestellt. Die Herleitung und Validierung des Core-Shell Ansatzes anhand einer kontinuumsmechanischen Modellierung

ist ein Hauptinhalt dieser Arbeit. Eine Kalandrierung, die die Existenz des Binders einschließt, kann letztlich mit numerischen Simulationen nachgebildet und den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt werden.

Darüber hinaus muss die Binder-Leitruß-Mischung bei der Berechnung der effektiven Transporteigenschaften berücksichtigt werden. Hierzu wird die Widerstands-Netzwerk Methode verwendet, bei der die Struktur in ein Modell aus Knoten und Widerständen überführt wird [3, 15]. Die genaue Lokalisierung, insbesondere des Leitrußes, ist schwierig und stellt im Vergleich zu den restlichen Feststoffen im Mikrometerbereich eine Herausforderung für experimentelle Untersuchungen dar [11]. Für eine numerische Modellierung bedeutet dies, dass geeignete Annahmen getroffen werden müssen, die die Einbindung des Gemischs in Lage und Form möglichst realitätsnah berücksichtigen. Ziel sind aussagekräftige Simulationsergebnisse. Eine Annahme, die auf dem Core-Shell Ansatz beruht und die Position des Leitrußes in der Schale vorgibt, kann mit Hilfe einer Erweiterung der Widerstands-Netzwerk Methode zu einem Oberflächenleitfähigkeitsmodell [4] berechnet werden.

Die numerische Simulation des mechanischen und elektronischen Verhaltens der positiven Elektrode einer Lithium-Ionen-Batterie wird in dieser Arbeit detailliert vorgestellt. Im folgenden Abschnitt wird der Aufbau der vorliegenden Arbeit präsentiert, um einen Überblick über die generelle Vorgehensweise und Strukturierung zu geben und dem Leser vorab einen Einblick in die Durchführung der mechanischen und elektronischen Untersuchungen zu ermöglichen.

1.2 Gliederung und Vorgehen

Kapitel 2: Grundlagen Die Arbeit beginnt mit der Definition, dem Aufbau und der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie [6–8]. Da der Schwerpunkt auf der mechanischen und elektronischen Charakterisierung der positiven Elektrode (Kathode) liegt, wird dieser ein eigener Abschnitt gewidmet. Die granulare Struktur bildet die Grundlage für die numerische Modellierung der Kathode. Zur Beschreibung diskontinuierlicher Systeme wird die DEM verwendet [13, 16].

Daher wird der allgemeine Ablauf dieser Methode beschrieben, um damit die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen nachvollziehen zu können. Einen Einfluss auf die Berechnungen haben die Kontaktmodelle, die zur Beschreibung des Kontakts der einzelnen Partikel verwendet werden. Sie integrieren das individuelle Materialverhalten aller die Kathode definierenden Komponenten. Der aktuelle Stand der Forschung, hier speziell zu bestehenden Kontaktformulierungen für die Normalenrichtung, wird dargestellt. Das Grundlagenkapitel endet mit einem Überblick über die effektiven Transporteigenschaften der Kathodenstruktur. Sie definieren einen relevanten Forschungsbereich einer Lithium-Ionen-Batterie, um deren Leistungsfähigkeit weiter zu optimieren.

Kapitel 3: Weiterentwicklung der Diskreten Elemente Methode Dieser Abschnitt konzentriert sich auf die Erweiterungen der DEM, die in dieser Arbeit durchgeführt werden. Zufallsbasierte Algorithmen werden verwendet, um numerische Ausgangsmodelle, die Initialstrukturen, zu generieren. Diese Strukturen entsprechen kontaktfreien Partikelsystemen in einem vordefinierten Raumvolumen. Neben dem bereits existierenden Random Close Packing-Algorithmus [17, 18] wird der Drop and Roll-Algorithmus [19] ausführlich erläutert. Eine Analyse und Bewertung der Packungsdichte folgt den Ablaufschemata beider Algorithmen. Anschließend wird der Unterschied zwischen einer quasi-statischen und einer dynamischen Version der DEM aufgezeigt. Die dynamische Routine bildet die Grundlage für die hier relevanten Berechnungen mit der DEM zur Abbildung von Bewegungsabläufen der Partikelsysteme infolge dehnungsgesteuerter Einwirkungen. Für diesen physikalischen Prozess ist die Zeitschrittweite [20] des numerischen Verfahrens ein wichtiger Einflussparameter, der Risiken hinsichtlich Konvergenz, Genauigkeit und Stabilität der Rechnungen birgt. Aus diesem Grund wird eine genauere Diskussion dieser Größe vorgenommen.

Kapitel 4: Kontaktgesetze Inhalt dieses Abschnitts ist die Einführung in die Kontaktbeschreibung in Normalen- und Tangentialrichtung mit Hilfe rheologischer Modelle, die im Rahmen der DEM verwendet werden. Der Schwerpunkt liegt auf dem elastischen und linear viskoelastischen Materialverhalten zur Beschreibung eines Kontaktes in Normalenrichtung. Dieses Materialverhalten ist aufgrund des elastischen Aktivmaterials und des viskoelastischen Binder-Leitruß-Gemischs als Komponenten der Kathode relevant. Zur Formulierung der Viskoelastizität wird eine aus der Literatur bekannte Theorie nach Radok [2] verwendet. Seine Annahmen gehen von einer elastischen Lösung aus. Die Elastizitätskonstanten werden durch Integraloperatoren ersetzt, worüber eine Zeitabhängigkeit inkludiert wird. Dieser alternative Ansatz wird in dieser Arbeit für einen Kugelkontakt durch einen Vergleich mit einem kontinuumsmechanischen Modell validiert. Letzteres wird mit Hilfe der Methode der Finiten Elemente (FEM) berechnet. Es folgt ein Vergleich eines bekannten elastischen Modells, das auf der Hertz'schen Theorie [1] basiert, mit dem zuvor validierten linear viskoelastischen Modell in Normalenrichtung. Abschließend werden große Partikelansammlungen mit rein elastischem und rein linear viskoelastischem Materialverhalten untersucht und die Ergebnisse ausgewertet.

Kapitel 5: Kombination von elastischem und linear viskoelastischem

Materialverhalten Dieses Kapitel beinhaltet das Hauptthema der vorliegenden Arbeit: die Motivation, Einführung, Herleitung und Validierung einer Core-Shell Kontaktformulierung für die Normalenrichtung. Die Idee basiert auf der Kombination zweier Materialien in einem Modellpartikel, um ein kombiniertes Materialverhalten von elastischem Aktivmaterial und viskoelastischem Binder-Leitruß-Gemisch entsprechend der Kathode abbilden und mit der Diskreten Elemente Methode berechnen zu können. Die Partikelform ist die einer Kugel, bestehend aus einem kugelförmigen Kern und einer ihn umhüllenden Schale. Der Kern repräsentiert das elastische Aktivmaterial. Die Schale stellt das Binder-Leitruß-Gemisch dar, das hier jedoch ausschließlich die mechanischen Eigenschaften des viskoelastischen Binders trägt. Der mechanische Einfluss des nanoskaligen

Leitrußes ist weitgehend unerforscht und wird daher in den mechanischen Berechnungen nicht berücksichtigt. Diese Kontaktbeschreibung im Rahmen der DEM basiert auf den bekannten rheologischen Modellen zur Kontaktbeschreibung von elastischem und linear viskoelastischem Materialverhalten aus Kapitel 4, die kombiniert und mit dimensionslosen Funktionen erweitert werden. Diese Formulierung wird an die Referenzlösungen eines kontinuumsmechanischen Finite Elemente-Modells zweier sphärischer Core-Shell Partikel angepasst. Die Modellvalidierung integriert den Einfluss von dünner und dicker werdenden Schalen bei konstantem Partikelradius. Das Entlastungsverhalten wird ebenfalls aufgrund numerischer und materialabhängiger Einflüsse thematisiert, um schließlich das mechanische Antwortverhalten einer Partikelansammlung unter Verwendung des Core-Shell-Ansatzes infolge äußerer dehnungsgesteuerter Be- und Entlastung beschreiben zu können. Ziel ist die Nachbildung des makroskopischen Spannungsverhaltens, welches an experimentellem Verhalten validiert wird.

Kapitel 6: Effektive Transporteigenschaften unter Einbindung des Binder-Leitruß-Gemischs Schließlich werden die effektiven Transporteigenschaften der mechanisch verdichteten Core-Shell Partikelstruktur untersucht. Hierbei liegt der Fokus auf der effektiven elektronischen Leitfähigkeit des Binder-Leitruß-Gemischs, das nach dem Core-Shell-Ansatz in der Schale angenommen wird. Nach einer Einführung in die Widerstands-Netzwerk Methode [3, 15] zur Berechnung der effektiven Transporteigenschaften wird mit Hilfe einer Modelerweiterung, einem Oberflächenleitfähigkeitsmodell, die effektive elektronische Leitfähigkeit der Schale berechnet. Darüber hinaus existiert eine alternative Version der Integration des Binder-Leitruß-Gemischs in die Widerstands-Netzwerk Methode: Das Gemisch wird als prozentualer Anteil im Porenraum zwischen reinen Aktivmaterialpartikeln angenommen [4]. Ein Vergleich der experimentellen Messungen der elektronischen Leitfähigkeit der gesamten Elektrodenstruktur während der mechanischen Verdichtung mit den numerischen Ergebnissen auf Basis der vorgestellten Varianten der Widerstands-Netzwerk Methode bildet den

Abschluss dieser Arbeit.

Zusammenfassung und Ausblick Abschließend werden die Inhalte und Ergebnisse zusammengefasst und durch einen Ausblick auf noch ausstehende Themen ergänzt.

2 Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Batterie

Die **Lithium-Ionen-Batterie** zählt als galvanische Zelle zu den elektrochemischen Energiespeichersystemen, die eine intensive Nutzung von herkömmlichen portablen Geräten, wie beispielsweise Telefonen oder Computern, aufgrund ihrer hohen Energiedichte ermöglichen. Der Begriff Energiespeichersystem fasst die Tätigkeit und den daraus resultierenden Nutzen in einem Wort zusammen [6]. Unter Anschluss einer Stromquelle findet eine Umwandlung von elektrischer in chemische Energie statt, die gespeichert wird, um sie bei Bedarf für einen Verbraucher bereitzustellen. Energie [Wh] allgemein ist das Produkt aus Kapazität [Ah] und mittlerer Entladespannung [V] [6]. Die Kapazität kennzeichnet dabei die Ladungsmenge, die nach vollständiger Ladung zur Verfügung steht [7]. Die Eigenschaft des wieder Aufladens definiert einen Akkumulator (Sekundärzelle), während eine herkömmliche Batterie (Primärzelle) nach einmaliger Entladung nicht wieder aufgeladen werden kann. Der Fortschritt der mehrmaligen Ladung gilt als Meilenstein dieses Forschungsbereichs.

Ein Lithium-Ionen-Akkumulator umfasst all jene Akkumulatoren, die Lithium-Ionen in allen reaktionsfähigen Phasen der Zelle enthalten. Im alltäglichen Sprachgebrauch sowie in dieser Arbeit hat sich die Bezeichnung der Lithium-Ionen-Batterie (LIB) etabliert, die aber einen Akkumulator bezeichnet [7]. Ihr geringes Gewicht [kg], die hohe spezifische Energie [Wh/kg] sowie Leistung [W] und der hohe Wirkungsgrad während des Ladens bzw. Entladens mit einer Zyklenzahl von mehr als Hundert gehören zu den Vorzügen einer LIB. Daher wird sie für die Nutzung von Elektrowerkzeugen, -fahrzeugen, aber auch für stationäre

Speicher eingesetzt. Die Weiterentwicklung der Elektromobilität liegt zurzeit im Fokus des Konsumerbereichs und soll durch die immer höher werdenden Ansprüche stetig verbessert werden. Zu den optimierungsrelevanten Punkten einer LIB zählen dabei die Leistungsfähigkeit, Lebensdauer, Sicherheit, der Kostenaspekt sowie die Größe der Zellen [6].

Der Aufbau, die Funktionsweise, die Anwendung und den Nutzen einer LIB sollen fortan näher erläutert werden, mit dem Ziel, eine Vorstellung speziell von der positiven Elektrode zu gewinnen. Deren Beschaffenheit und Wirkungsweise sind Grundlage und Inhalt der Simulationsarbeiten dieses Promotionsthemas.

2.1.1 Entwicklung und Aufbau

Der Aufbau einer elektrochemischen Zelle involviert zwei Elektroden, einen Separator und einen Elektrolyten, die in Summe von einem Gehäuse umgeben sind [7]. Die Zelle versorgt einen Verbraucher mit elektrischer Energie. Dabei wird die **positive Elektrode** als Kathode und die **negative Elektrode** als Anode bezeichnet. Besteht die Möglichkeit einer erneuten Ladung werden Kathode und Anode miteinander vertauscht. Die Namensgebung wird häufig auf dem Entladeprozess beruhend verwendet, was auch für diese Arbeit gilt [7].

Rückblickend hat die Primärzelle 1962 den Grundstein der mobilen Energieversorgung gelegt [6]. Für die ersten Zellen dieser Art wurde als Anodenmaterial metallisches Lithium verwendet. Lithium zeichnet sich als das Element mit dem niedrigsten elektrochemischen Standardpotential von $E_0 = -3.04\text{ V}$ gegenüber einer Standardwasserstoffelektrode (SHE) aus und ist damit für die Anwendung im Batteriebereich ideal geeignet [6]. Bei 20°C befindet es sich in einem festen Aggregatzustand und hat eine molare Masse von $m = 6.94\text{ g/mol}$ mit einer Dichte von $\rho = 0.534\text{ g/cm}^3$. Damit ist es das leichteste Metall mit einem Atomradius von $\sim 150\text{ pm}$. Metallisches Lithium bringt jedoch negative Aspekte mit sich. Ein Beispiel ist der Kontakt mit Wasser. Dabei kommt es zu einer Reaktion, bei der Wärme freigesetzt wird. In Extremfällen besteht hier sogar Brandgefahr. Daher sind der sorgfältige und richtige Umgang sowie eine sachgemäße Entsorgung von großer Bedeutung [8]. Daneben stellt das Wachstum von Dendriten

ein Risiko dar. Es handelt sich um elektrochemische Ablagerungen in Form von nadelartigen Strukturen auf der Anodenoberfläche, die sich während dem Ladevorgang ausbilden. Eine Gefahr besteht dann, wenn sie durch die poröse Separatormembran vordringen und damit Kurzschlussreaktionen innerhalb der Batterie hervorrufen können.

Die Firma Moli Energy entwickelte 1985 die erste Sekundärzelle, ebenfalls unter Verwendung von metallischem Lithium, was allerdings Sicherheitsprobleme zur Folge hatte. Ziel war es fortan, eine Alternative zu finden, bei der die positiven Eigenschaften von Lithium dennoch genutzt werden können. 1991 brachte Sony die erste LIB auf den Markt, bei der Lithium ausschließlich in Form von Ionen vorlag [6].

Abbildung 2.1 zeigt den grundlegenden Aufbau sowie die Funktionsweise einer LIB in einer Skizze. Während ihrem Betrieb findet Elektronen- (e^-) sowie Ionen-

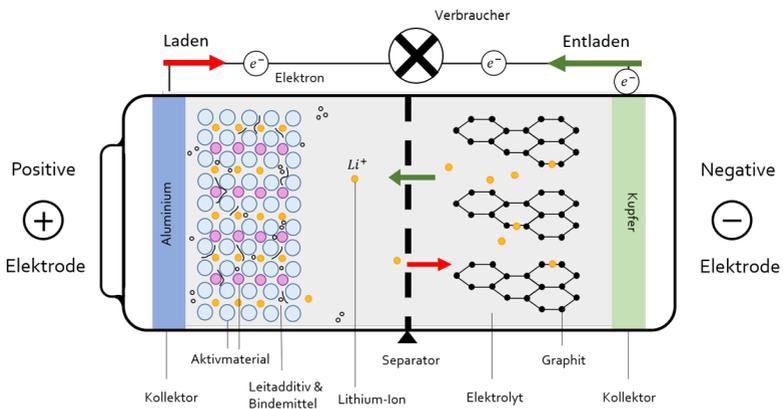


Abbildung 2.1: Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie (LIB), basierend auf [21].

transport (Li^+) zwischen zwei Elektroden statt. Bei den **Elektroden** handelt es sich jeweils um eine poröse Struktur aus pulverartigem Aktivmaterial und Bindemittel. Zusätzlich sind **Leitadditive** präsent, die sich durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit auszeichnen [6]. Sie lagern sich als Nanopartikel regellos im Binder an und sind in ihrer Position stabilisiert. Das jeweilige Elektrodenmaterial wird

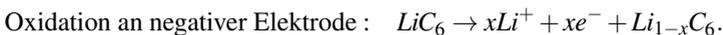
auf metallische Leiter oder Kollektoren geschichtet. Die Kollektoren sind über einen Stromleiter mit einem Verbraucher verbunden und müssen chemisch und elektrochemisch inaktiv mit den jeweiligen, sie umgebenden Substanzen sein. Ansonsten kann dies zu einer Auflösung des jeweiligen Kollektors führen. Als Kollektormaterial für die Anode wird häufig Kupfer und für die Kathode Aluminium gewählt [5]. Als Anoden-Aktivmaterial werden seit 1984 durch Forschungen von Sanyo hauptsächlich Graphite oder amorphe Kohlenstoffverbindungen verwendet, die sich im unteren Spannungsbereich ideal eignen und eine hohe Energiedichte aufweisen [7]. Für die Kathode werden u.a. Mischoxide gewählt. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Kathoden-Aktivmaterialien ist mäßig bis schlecht einzustufen. Die Leitadditive werden aus diesem Grund desagglomert, verkleinert und dispergiert [9] und steigern letztlich die elektrische Leitfähigkeit der gesamten Kathode. Das **Bindemittel** lässt sich auf der Mikroebene als haarartige, das Aktivmaterial ver- und benetzende Struktur in dessen Porenraum identifizieren und dient allgemein der Stabilisierung des gesamten Elektrodenaufbaus. Aufgrund der Porosität dieser granularen Aktivmaterialstruktur ist ihr eine große spezifische Oberfläche zuzuordnen. Diese kennzeichnet die Grenzfläche zwischen dem Aktivmaterial und dem **Elektrolyten**. Er füllt den verbleibenden Porenraum und dient als Ladungsträger, sodass sich die Lithium-Ionen innerhalb der Zelle von einer Elektrode zur anderen bewegen können [6, 7]. Im Allgemeinen findet an der aktiven Oberfläche eine, für die Funktion einer LIB wichtige, elektrochemische Reaktion statt, die sogenannte (De-)Interkalation. Das bedeutet, dass dort die Ein- bzw. Auslagerung der Lithium-Ionen in bzw. aus dem Aktivmaterial stattfindet. Der **Separator** trennt die Elektroden räumlich voneinander. Als hoch- und gleichmäßig poröse Schicht erlaubt der Separator ein Passieren von Ionen durch die Porenöffnungen. Gleichzeitig muss er aus einem, mit den Ionen und dem Elektrolyten, nicht-reaktiven Material bestehen. Beispiele sind Vliesstoffe oder polymere Folien, wie Polyethen (PE) oder Polypropen (PP). Der Separator hat die Aufgabe die beiden Elektroden elektrisch voneinander zu isolieren, um interne Kurzschlussreaktionen zu verhindern [5–7]. An der Anodenoberfläche bildet sich durch Zersetzung des Elektrolyten eine Passivierungsschicht aus, die als Solid Electrolyte Interface (SEI) betitelt wird. Sie verhindert eine fortschreitende Zersetzung des Ionenleiters und ist damit für den

Betrieb einer solchen Batterie unabdingbar.

Der geschilderte Aufbau einer Zelle muss durch eine Abdichtung vor eventueller Schädigung gesichert sein. Diese liegt in Form eines **Gehäuses** etwa aus Aluminium, Stahl oder Kunststoffen vor. Durch gezielte Aneinanderschaltung mehrerer solcher Zellen lässt sich Einfluss auf Kapazität oder Energiedichte der gesamten Batterie nehmen [7].

2.1.2 Funktionsweise

Die grundlegende Aufgabe einer Batterie oder eines Akkumulators liegt darin, einen Verbraucher mit elektrischer Energie zu versorgen. Dabei entlädt sich das bereitgestellte Energiespeichersystem [6]. Die auf die Primärzelle bezogene Namensgebung von Anode und Kathode, kongruiert hier mit dem physikalischen Prozess [7]. An der Anode findet eine Oxidation statt. Neutrale Lithium-Atome diffundieren hier an die Oberfläche des Aktivmaterials und spalten sich dort durch die elektrochemische Reaktion jeweils in ein Lithium-Ion (Li^+) und ein Elektron (e^-). Die Elektronen wandern über den Stromleiter sowie einen äußeren Stromkreis hin zur positiven Elektrode. Auf diesem Weg wird der Verbraucher mit elektrischer Energie versorgt (vgl. Abbildung 2.1). Gleichzeitig leitet der Elektrolyt die Lithium-Ionen durch den Separator zur Kathode. Dort findet im Allgemeinen eine Reduktion statt [6]. An der Phasengrenze, der aktiven Oberfläche, verbinden sich Li^+ und e^- zu neutralen Lithium-Atomen. Diese lagern sich in die Schichten des Aktivmaterials ein, was als Interkalation bezeichnet wird. Für eine Graphitanode und eine Kathode, bestehend aus Lithium-Kobaltoxid ($LiCoO_2$), gelten folgende Reaktionsgleichungen während des Entladeprozesses [5]:



Wird dieser Vorgang beendet, lässt sich ein Akkumulator unter Anschluss einer äußeren Stromquelle erneut aufladen. Der Prozess findet umgekehrt statt [6].

Die Lithium-Ionen werden an der Kathode ausgelagert, d.h. sie deinterkalieren dort. Die Ionen wandern erneut durch den Elektrolyten, nun zur Anode. Parallel fließen die abgespaltenen Elektronen über den Stromleiter und äußeren Stromkreis ebenfalls von Kathode zu Anode. Final lagern sich die Lithium-Atome in die Schichten des Anoden-Aktivmaterials ein. Während der Ladung wandelt sich elektrische in chemische Energie um, wird im Akkumulator gespeichert und steht nach vollständiger Ladung einem Verbrauchergerät zur Verfügung [6, 7].

2.1.3 Positive Elektrode

Die Kathode setzt sich aus unterschiedlichen Komponenten zusammen. Mit rund

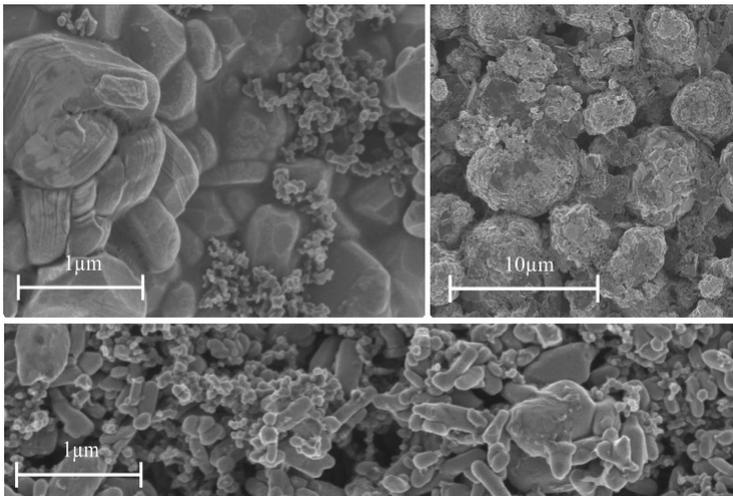


Abbildung 2.2: SEM (Scanning Electron Microscopy)-Aufnahmen zur Veranschaulichung der granularen Elektrodenstruktur einer LIB auf unterschiedlichen Größenskalen. Visualisierung der unterschiedlichen Phasen: Aktivmaterialpartikel als Primär- (Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid [NMC], $1\mu\text{m}$ - o.l.) sowie Sekundärpartikel (NMC, $10\mu\text{m}$ - o.r. - und Lithium-Eisenphosphat [LFP], $1\mu\text{m}$ - u.), Binder- (Polyvinylidenfluorid [PVDF]) Leitadditivgemisch (Kohlenstoffagglomerate und Graphit) und Elektrolyt im Porenraum, M.Janzen, T.Brendel, IAM-MMI, 2020.

90 Masse-% übernimmt das granulare Aktivmaterial, hier in Form von Pulver auf der Mikroskala, den Hauptbestandteil. Hinzukommen jeweils 5 Masse-% Bindemittel und Leitadditive. Eine SEM-Aufnahme einer solchen Struktur wird in Abbildung 2.2 gezeigt. Während einer herkömmlichen Herstellung [9] wird dem Gemisch der drei Feststoffe zur Steigerung der Mischbarkeit ein Lösungsmittel zugegeben. Alle Komponenten werden vermengt und im Anschluss auf den Stromableiter geschichtet, gefolgt von einer Trocknung. Das Lösungsmittel lässt sich dadurch entfernen und es verbleibt eine poröse Elektrodenstruktur, deren Schicht sich infolge des Trocknungsprozesses verfestigt [9]. Im Porenraum befindet sich das gelartige Gemisch aus Bindemittel und Leitadditiven, was sich in Abbildung 2.2 (o.l.) als Ablagerung auf den Primärpartikeln erkennen lässt. Für Letztere eignet sich Ruß. Als Bindemittel kommt oft Polyvinylidenfluorid (PVDF) zum Einsatz. PVDF ist der Gruppe der Polymere zuzuordnen [22]. Im Anschluss an die Trocknung wird die Elektrodenstruktur mechanisch komprimiert. Diese *Kalandrierung* ist notwendig, um die poröse Struktur zu verdichten. Die Kompaktierung impliziert eine zunehmende Kontaktanzahl zwischen den einzelnen Aktivmaterialpartikeln sowie Leitadditiven. Grund des Verdichtens ist die notwendige Bereitstellung von durchgehenden Transportpfaden für die Elektronen. Diese geladenen Teilchen finden ihren Weg über die leitende Festphase über kontinuierliche Wege, den Perkolationspfaden. Allerdings besitzen Mischoxide als Aktivmaterial nur eine geringe elektronische Leitfähigkeit, weshalb die Zugabe von Leitadditiven essentiell ist. Sie stellen untereinander sowie durch Kontaktierung mit dem Aktivmaterial zusätzliche Transportwege für die Elektronen bereit. Mit der Verdichtung geht eine Reduktion des Porenraums einher. Durch die vorwiegend konvexe Form der einzelnen Aktivmaterialpartikel entstehen im Porenraum flaschenhalsähnliche Verengungen an den Stellen, an denen die Partikel ihren kürzesten direkten Abstand zueinander haben. Diese geometrischen Ausbildungen beeinträchtigen dort den Porenraum. Je kleiner der Abstand der Partikeloberflächen, d.h. je enger der Porenraum, desto schwieriger ist es für die Lithium-Ionen, diesen Weg zu passieren. Die Gewundenheit der Porenstruktur, die Tortuosität, nimmt mit reduzierter Porosität zu, wohingegen die Anzahl der Elektronenleitpfade sowie die Kontaktfläche zwischen den Partikeln anwächst. Beides steigert die elektrische Leitfähigkeit und reduzieren damit den

Widerstand durch weniger ausgeprägte Festphasenflaschenhalse [23]. Um noch einen ausreichenden Raum für den Ionenfluss bereitstellen zu können, ist der Porenraum auf ein Volumen von 30-35% des Schichtvolumens der Elektrode [9] zu reduzieren.

Im Anschluss der Elektrodenfertigung folgt die Zellausbaufertigung. Sie involviert die Befüllung des Porenraums mit Elektrolyt. Ab diesem Punkt kann eine Formierung stattfinden, d.h., dass der Akkumulator erstmalig geladen werden kann, wobei die wichtige Passivierungsschicht (SEI) auf der Anodenoberfläche entsteht. Anschließend ist die Zelle in der Lage einen Verbraucher mit elektrischer Energie zu versorgen.

Ziel der Kathodenherstellung ist die Ausbildung des aktiven Netzwerks aus Transportpfaden für Elektronen und Ionen sowie eine große aktive Oberfläche zur (De-)Interkalation der Lithium-Ionen, um eine bestmögliche Zellperformance zu garantieren [9]. Es mangelt jedoch immer noch an Wissen über die optimale bzw. genaue Verteilung der individuellen Komponenten der Elektrode, vor allem dem Binder-Leitruß-Gemisch [11], weshalb eine Analyse des mechanischen sowie elektrochemischen Verhaltens zur numerischen Reproduktion essentiell ist. Zur Nachbildung der Elektrodenstruktur ist eine vereinfachende Annahme, die granularen Aktivmaterialpartikel als Kugeln zu betrachten (siehe Abbildung 2.3). Je nach Wahl des Mischoxids liegt der mittlere Partikelradius zwischen $0.5\ \mu\text{m}$ und $5.0\ \mu\text{m}$ [24]. Eine Obergrenze wird in dieser Arbeit aus der Abbildung 2.2 (o.r.) mit $10.0\ \mu\text{m}$ für ein Sekundärpartikel abgeschätzt. Experimentell lässt sich mit Hilfe einer Kompressionsmaschine eine Kalandrierung nachahmen. Nickel(Ni)-Mangan(Mn)-Kobalt(Co)-Oxid, kurz NMC, ist das in diesem Fall gewählte Mischoxid. Es vereint gezielt gewählte Komponenten, die einzeln betrachtet die Zellperformance verbessern können. So ist LiCoO_2 eine hohe Kapazität und gute Elektronenleitfähigkeit zuzuweisen [6], wohingegen LiNiO_2 eine hohe Leitfähigkeit besitzt. Eine hinreichende Stabilität bei Überladung und einen guten Preis zeichnen LiMnO_2 aus [5]. NMC vereint diese positiven Eigenschaften in einem Material und gilt neben LFP (Lithium-Eisenphosphat, LiFePO_4) als aktuell erfolgreichstes Kathodenmaterial mit einer Kapazität von 130 – 160 Ah/kg und einer Arbeitsspannung von 3.8 – 4.0 V [6].

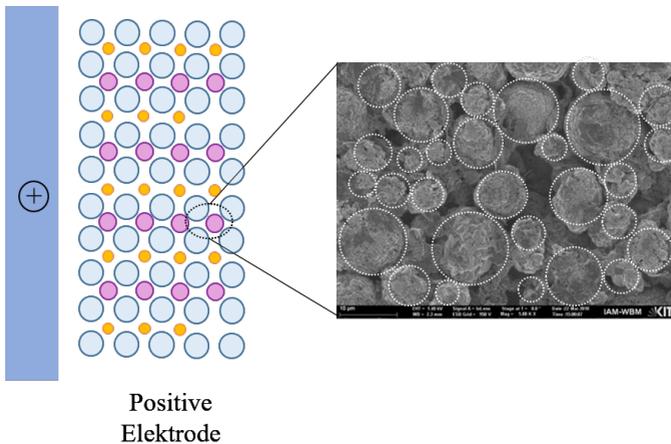


Abbildung 2.3: Übergang zum numerischen Modellierungsansatz: Annahme der granularen Sekundärpartikel einer LIB-Kathodenstruktur als sphärische, diskrete Elemente in einem fest vordefinierten, die Struktur in allen Eigenschaften repräsentierenden Volumenraum, M.Janzen, IAM-MMI, 2020.

Das Spannungs-Verschiebungs-Diagramm in Abbildung 2.4 zeigt das Resultat des Kompressionsexperiments. Die Kurve repräsentiert einen irreversiblen, nichtlinearen Spannungsverlauf der granularen Struktur in Form einer Hysterese. Der Entlastungspfad weicht von dem Belastungspfad ab. Vermutungen nach könnte dieses Verhalten auf eine Partikelumordnung aufgrund des granularen Aufbaus hindeuten. Gleichzeitig ist jedoch die Präsenz des Binders nicht außer Acht zu lassen, was ein zeitverzögertes Verhalten zu der äußeren Beanspruchung erklären kann. Die Rußpartikel befinden sich als dispergierte Nanopartikel [9] innerhalb des Binders. Deren mechanischer Einfluss während des mechanischen Kompressionsvorgangs ist weitgehend unerforscht. Aktivmaterial und Bindemittel weisen ein unterschiedliches Materialverhalten auf. Während das Granulat elastische bis hin zu elastoplastischen Eigenschaften besitzt [14], definieren den Binder viskoelastische Eigenschaften, d.h. er verhält sich zeitabhängig und zäh. Das Aktivmaterial hingegen reagiert zeitunabhängig.

Diese Komponenteninteraktion ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die reale Elektrodenstruktur wird zunächst in ein Modell übersetzt, um es numerischen

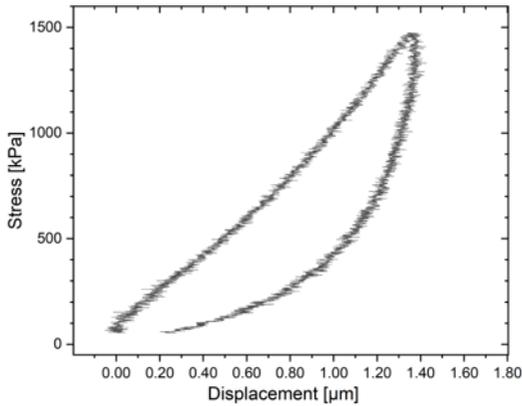


Abbildung 2.4: Spannungsbehaftetes Antwortverhalten der Kathodenstruktur (Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid) infolge einer einachsigen, kraftgesteuerten Kompression, M.Janzen, IAM-MMI, 2020.

Rechenverfahren wie der partikulären Diskreten Elemente Methode (DEM) bereitstellen zu können. Die numerische Reproduktion der realen Mechanik einer Kathodenstruktur, hier die Kalandrierung, ermöglicht eine anschließende Berechnung der effektiven Transporteigenschaften einer verdichteten Struktur. Kleine Flaschenhälse in Festphase und Porenraum, d.h. kleine Kontaktflächen und kleine Querschnitte der Porenpfade, bewirken einen größeren Widerstand des Elektronen- bzw. Ionenflusses. Das Problem der Berechnung der effektiven Transporteigenschaften wird über die Widerstands-Netzwerk (RN) Methode gelöst.

Es ist erwiesen, dass eine Verbesserung der einen Leitfähigkeit eine Verschlechterung der anderen impliziert. Eine optimale Ausgewogenheit der Leitfähigkeiten für Elektronen und Ionen gilt es anzustreben, sodass die übergeordnete Zellperformance davon profitiert.

2.1.4 Diskrete Elemente Methode für sphärische Partikel

In den 1970er Jahren führten Cundall und Strack [16] die Diskrete Elemente Methode (DEM) erstmalig ein. Es ist ein numerisches Verfahren, welches die Grundprinzipien der Dynamik nutzt, um Bewegungsabläufe diskontinuierlicher Strukturen zu beschreiben. Sie resultieren aus dem Zusammenspiel aller Translations- und Rotationsbewegungen

$$\sum_{u=1}^U \mathbf{F}_u^i = m^i \cdot \mathbf{a}^i, \quad (2.1)$$

$$\sum_{u=1}^U \mathbf{M}_u^i = J^i \cdot \dot{\omega}^i \quad (2.2)$$

der individuellen Partikel. Dabei entspricht $\sum_{u=1}^U \mathbf{F}_u^i$ und $\sum_{u=1}^U \mathbf{M}_u^i$ der jeweiligen Summe aller, auf ein aktuelles Partikel i , einwirkenden Kräfte und Momente der Anzahl U . Die Partikelmasse m^i , das Trägheitsmoment J^i sowie die partikelbezogene Beschleunigung \mathbf{a}^i und Winkelbeschleunigung $\dot{\omega}^i$ haben Einfluss auf die dynamischen Bewegungsgleichungen¹. Der eigentliche Prozess findet damit auf Partikelebene statt. Jedes einzelne Partikel oder Teilchen wird als diskretes Element betrachtet und ist durch seine Position im Raum, Geschwindigkeit, Orientierung, Form und Größe eindeutig definiert. Die Geometrie wird in dieser Arbeit auf sphärische Partikel festgelegt. Damit ist der Radius R^i die charakteristische

¹ An dieser Stelle soll auf die hier vorliegende Notation aufmerksam gemacht werden. Jegliche fettgedruckten Buchstaben (z.B. \mathbf{x} oder \mathbf{X}) kennzeichnen Tensoren der ersten Stufe (Vektoren). Zwei aufeinander folgende fettgedruckte Buchstaben \mathbf{XY} beschreiben Verbindungsvektoren zweier Punkte X und Y . Eine kursive Schreibweise steht für ein Skalar (x oder X). Tensoren zweiter Stufe werden zusätzlich mit einem Strich versehen ($\bar{\mathbf{x}}$ oder $\bar{\mathbf{X}}$).

Kenngroße eines jeden Partikels i im bestehenden System. Die zahlreichen Interaktionen innerhalb eines dicht gepackten Partikelsystems werden separat analysiert, d.h. ein Kontakt ist als ein Aufeinandertreffen ausschließlich zweier Partikel definiert. Zeitgleich auftretende Kontakte lassen sich unter bestimmten Annahmen umsetzen und werden im nächsten Absatz vorgestellt. Die Summe aller internen Wechselwirkungen auf Partikelebene beschreibt das makroskopische Spannungs- sowie Dehnungsverhalten der Gesamtstruktur in einem zeitabhängigen Prozess.

Duran (2000) und Zhu et al. (2007) unterscheiden zwei Vorgehensweisen der DEM: einen Hard Sphere und einen Soft Sphere Ansatz [13]. Über beide Varianten lassen sich Bewegungsabläufe diskontinuierlicher Systeme, bestehend aus einer Vielzahl einzelner Partikel, auf unterschiedlichen Skalen beschreiben. Einen markanten Unterschied stellen dabei die prozessabhängigen Geschwindigkeiten dar. Der Hard Sphere Ansatz [25] eignet sich ideal zur Beschreibung von schnellen und kurzzeitigen Szenarien, wie beispielsweise Lawinen oder Flüssigkeitsströmungen. Die Partikel gelten als starr, erlauben während eines Kontaktes keine Penetration und lassen sich nicht verformen. Eine Kontaktbeschreibung wird als momentanes, sofortiges Geschehen angenommen und wird zeitlich nicht diskretisiert. Die Kontaktdauer besitzt daher den Wert Null. Jegliche Energiedissipation innerhalb des Systems wird über den Restitutionskoeffizienten e beschrieben. Dieser spiegelt das Verhältnis der Relativgeschwindigkeiten zweier Partikel nach und vor ihrem Zusammenprall wider [26]. Ein Kontaktgeschehen liegt demnach nicht im Fokus des Hard Sphere Ansatzes. Vielmehr steht der schnelle, ereignisgesteuerte Bewegungsablauf als Abfolge von Kollisionen im Vordergrund, deren Ansatz sich an Collisional- oder Event Driven Approaches anlehnt [27]. Zeitgleich auftretende Kontakte lassen sich über diese Routine nicht wiedergeben, was im Hinblick auf dicht gepackte Strukturen und die Wiedergabe quasistatischer Prozesse ungünstig ist. Solche langsamen Abläufe konzentrieren sich gezielt auf zeitabhängige, vielfach stattfindende Kontaktgeschehen. Es werden Kontakte neu gebildet und/oder lösen sich auf. Dafür eignet sich der Soft Sphere Ansatz [13], welcher in dieser Arbeit gewählt wird. Zwar gelten die Partikel hier ebenfalls als starr, erlauben bei auftretendem Kontakt jedoch Deformationen im

Bereich der jeweiligen Kontaktzone, die im numerischen Modell über eine geometrische Überlappung δ_n^{ij} zweier Partikel i und j beschrieben wird. Für Kugeln entspricht sie dem direkten Abstand der Oberflächen entlang der Verbindungslinie n beider Zentren, d.h. der Abstand in Normalenrichtung, was mit dem Index n gekennzeichnet ist. Abbildung 2.5 veranschaulicht ein solches Kontaktgeschehen. Die Überlappung δ_n^{ij} dient als Schnittstelle zwischen Modell und Kontaktgesetz. Während das numerische Verfahren, hier die DEM, die Variable δ_n^{ij} als geometrische Größe behandelt, d.h. im Kontaktfall dringen die starren Körper ineinander ein, wird δ_n^{ij} aus Sicht der Kontaktgesetze als virtuelle Größe betrachtet. In der Realität verformen sich die sich kontaktierenden Partikel im Bereich ihrer Kontaktzone. Eine mechanische Kontaktfläche bindet die Verformungen der Kontaktzone ein.

Ein positiver Wert von δ_n^{ij} ruft Druck-, Zug- sowie Reib- und Scherkräfte hervor [25], die sich in Komponenten in Normalen- und Tangentialrichtung zerlegen lassen. Während δ_n^{ij} der geometrischen Überlappung der aktuellen Konfiguration (i, j) entspricht, ist die tangential Komponente δ_t^{ij} als inkrementelle Größe definiert [28]. Sie steht in Abhängigkeit von der Überlappung δ_n^{ij} aus aktueller (t) und vorangehender Konfiguration $(t - \Delta t)$ und gilt als geometrisch projizierte Größe in die aktuelle tangential Richtung. Visualisiert ist δ_t^{ij} in Abbildung 2.5. Die aktuellen Überlappungen pro Kontakt dienen als Eingangsparameter der eigentlichen Kontaktbeschreibungen, die im späteren Verfahrensablauf näher diskutiert werden.

Neben der DEM existieren weitere Verfahren, die je nach der abzubildenden realen Situation Vorteile bieten. Die wohl bekannteste und äquivalente Methodik, die in der Biologie, Chemie und Materialforschung zur Bewegungsbeschreibung von Atomen und Molekülen verwendet wird, ist die Molecular Dynamics Simulation [29]. Ein Potentialunterschied zwischen Partikeln ist hier für auftretende Kräfte verantwortlich. Die Monte Carlo Methode beruht auf einer Abwägung von möglichen Konfigurationen mit dem Ziel, die energetisch günstigste ausfindig zu machen [30]. Pöschel und Schwager stellten 2005 die Rigid Body Dynamics vor [27]. Es entspricht einer Kombination von Hard und Soft Sphere Methodik, d.h. ein Kontakt ohne Deformationen aber endlicher Dauer. Für nähere

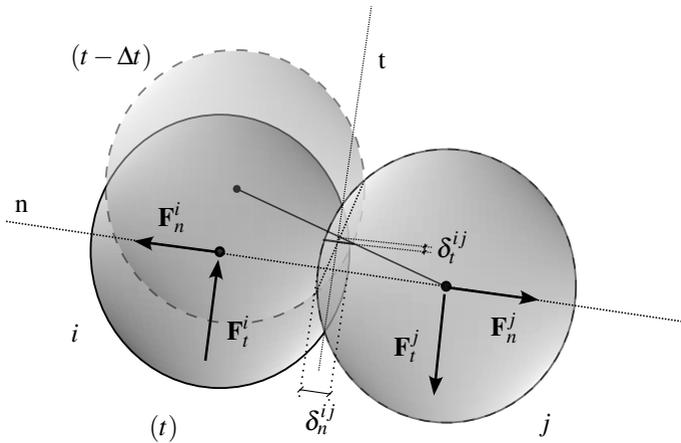


Abbildung 2.5: Kontaktgeschehen zweier sphärischer Partikel i und j im aktuellen Zustand (t) und im vorangehenden Zustand ($t - \Delta t$) zur grafischen Verdeutlichung der relevanten Verschiebungsgrößen, δ_n^{ij} und δ_t^{ij} , in normaler und tangentialer Richtung.

Details zu den genannten Verfahren zur Bewegungsbeschreibung von Diskontinuen wird auf weitere Literatur verwiesen [27, 31, 32]. In Gegenüberstellung dazu existieren kontinuumsmechanische Ansätze. Hier gilt die Finite Elemente Methode (FEM) als bekanntestes und meist gebrauchtes Verfahren [13]. Ein reales System wird als Kontinuum modelliert und in eine endliche Anzahl von Elementen zerlegt. Je feiner die Diskretisierung, desto mehr Freiheitsgrade existieren im System und desto höher wird der rechnerische Aufwand. Festkörper werden nach dieser Methodik grundsätzlich als zusammenhängender, kontinuierlicher Körper modelliert. Eine Abbildung der Reaktivbewegungen diskontinuierlicher, sich kontaktierender Partikel im System ist damit mit Herausforderungen verbunden. Selbst moderne Computer sind auf die erforderliche Rechenleistung, gerade im Hinblick auf große Partikelansammlungen, nicht ausgelegt. Die DEM ist für eine Abbildung solch großer Partikelanhäufungen ideal geeignet. Wenige dicht gepackte Partikel ortsaufgelöst nachzubilden, ermöglicht die FEM in einem zeitlich angemessenem Rahmen unter den genannten Einschränkungen.

2.1.4.1 Verfahrensablauf der in dieser Arbeit angewendeten partikulären DEM

Modellierung der Initialstruktur Die ursprüngliche Partikelkonfiguration, die *Initial-* oder *Ausgangsstruktur*, repräsentiert eine Ansammlung von dicht gepackten Partikeln. Sie wird als spannungsfrei vorausgesetzt, was bedeutet, dass sich die Partikel zunächst gar nicht bzw. ausschließlich punktuell berühren [33]. Solche dreidimensionalen Strukturen lassen sich mit Hilfe von Packungsalgorithmen erzeugen, den *Random-Packing* Algorithmen. Als Rechenraum wird eine virtuelle quaderförmige Box gewählt, deren Kanten und Wände vordefinierten Randbedingungen unterliegen. Sie werden entweder als *starr* (begrenzend) oder *periodisch* angenommen. Periodische Randbedingungen bieten den Vorteil ein repräsentatives Volumenelement (RVE) ohne Randeffekte erzeugen zu können. Dieses entspricht einem Ausschnitt einer Gesamtstruktur, der jegliche, die Struktur charakterisierende Eigenschaften in sich vereint [33]. Diejenigen Partikel, die die Boxgrenzen überschreiten, deren Zentren aber noch innerhalb der Box lokalisiert sind, werden auf der jeweils gegenüberliegenden Boxseite als virtuell projizierte Partikel abgebildet und sind in Abbildung 2.6 als hellgraue Kreise im zweidimensionalen Raum visualisiert. Da sich ihre Zentrumskoordinaten außerhalb der Box befinden, zählen sie nicht mehr zur Rechenkonfiguration. Sie dienen lediglich der Begrenzung des Partikelsystems. Die Random-Packing Algorithmen arbeiten nach dem Zufallsprinzip und erzeugen willkürliche Strukturen von Partikeln beliebiger Geometrie und Größe. Charakteristisch für jede Struktur ist ihre Packungsdichte, die über den Packungsfaktor pf ausgedrückt werden kann [13]. Mathematisch lässt sich dieser Wert als das Verhältnis der Summe aller N Partikelvolumina, deren Zentren innerhalb der virtuellen Box liegen, zu dem Boxvolumen V_{box} beschreiben,

$$pf = \frac{\sum_{i=1}^N V_i^P}{V_{box}}. \quad (2.3)$$

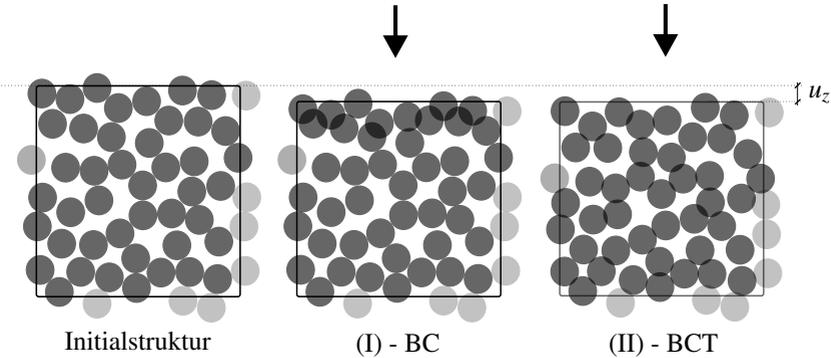


Abbildung 2.6: Zweidimensionale Abbildung eines repräsentativen Volumenelementes (RVE), welches die Kugelkonfiguration als spannungsfreie Initialstruktur (links) und infolge einer äußeren, verschiebungsgesteuerten Kompression u_z der virtuellen Box nach zwei Belastungsverfahren (I) und (II) zeigt: Verfahren (I)-BC (Box Compression, mitte) und Verfahren (II)-BCT (Box Compression including a Trial Configuration, rechts).

Zu den Algorithmen zählen beispielsweise der *Random Close Packing* (RCP)-Algorithmus [17, 18] und der *Drop and Roll* (DNR)-Algorithmus [19]. Sie werden in dieser Arbeit im Detail in Kapitel 3.1 vorgestellt. Ersterer erzeugt ausgehend von einem Packungsfaktor von $pf = 1.0$ durch gezielte Verkleinerungs- und Verschiebungsprozesse ein dicht gepacktes, überlappungsfreies Partikelsystem mit einem maximalen Packungsfaktor von $pf^{RCP} \approx 0.64$. Der Drop and Roll-Algorithmus beruht auf einem sequentiellen Fall- und Rollprozess einer festgelegten Anzahl an Partikeln. Jedes einzelne Partikel unterliegt dem Einfluss der Gravitation, dessen Endlagerung im bis dahin erzeugten Partikelsystem durch ein Stabilitätskriterium erfüllt sein muss. Eine maximale Packungsdichte von $pf^{DNR} \approx 0.58$ kann mit diesem Algorithmus angestrebt werden.

Äußere Belastung - Definition der Laststeuerung Allgemein sind spannungs- und dehnungs- oder verschiebungskontrollierte Prozessabläufe voneinander zu unterscheiden, wobei letztere in dieser Arbeit Anwendung finden (vgl. Abbildung 2.6, mitte, rechts).

Der mechanische Prozess der Kompaktierung wird in der DEM einer örtlichen und zeitlichen Diskretisierung unterworfen, hier bezogen auf Dehnung ε der Box und Zeit t . Das Ablaufschema ist in Abbildung 2.7 zusammengefasst. Die Box

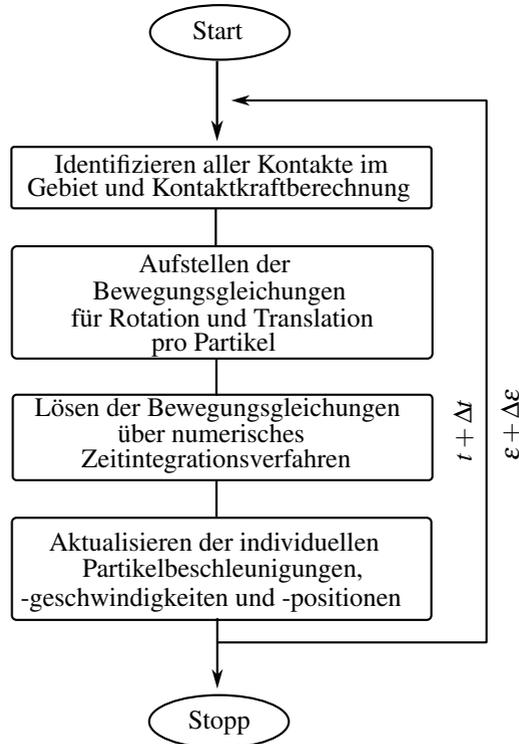


Abbildung 2.7: Allgemeines, örtlich und zeitlich diskretisiertes Ablaufschema der Diskreten Elemente Methode (DEM) [13].

wird unter Vorgabe einer Dehnungsfunktion $\varepsilon(t) = \dot{\varepsilon}_0 t$ iterativ um die Schrittweite $\Delta\varepsilon$ komprimiert, während die Zeit parallel um die Zeitspanne Δt gesteigert wird. Infolge dessen entsteht ein Bewegungsprozess der Partikel im Boxinneren. Sie treten miteinander in Kontakt. Diese Interaktionen bewirken Wechselwirkungskräfte, die kleine Verformungen der individuellen Partikel in der Umgebung der jeweiligen Kontaktzonen verursachen. Die inkrementelle Erhöhung von $\Delta\varepsilon$ und Δt treibt den Prozess voran bis die vorgegebene maximale Dehnung erreicht ist. Das System verbleibt im komprimierten Zustand oder kann anschließend durch Richtungsumkehr der Dehnungssteuerung entlastet werden. Die hier angewendete Variante der DEM folgt dem Soft Sphere Ansatz von Cundall und

Strack [16]. Der Bewegungsprozess, die Kontaktkraft zweier Partikel sowie deren Deformationen werden mit Hilfe der veränderlichen Größe, der geometrischen Partikelüberlappung δ_n^{ij} der betroffenen Kontaktpartner i und j , beschrieben. In Bezug auf die Partikelgröße werden die Überlappungen als klein vorausgesetzt [34]. Diese Größe ist geometrisch definiert als Differenz der Summe beider Partikelradien und dem geometrisch kürzesten Abstand d^{ij} beider Partikelzentren \mathbf{X}^i und \mathbf{X}^j

$$\delta_n^{ij} = (R^i + R^j) - d^{ij}, \quad (2.4)$$

mit $d^{ij} = |\mathbf{X}^j - \mathbf{X}^i|$. Die vektoriellen Großbuchstaben kennzeichnen die Beschreibung in einem globalen Koordinatensystem. Das Kontaktgeschehen zwischen zwei DEM-Partikeln ist in Abbildung 2.8 visualisiert. Geometrisch bildet sich

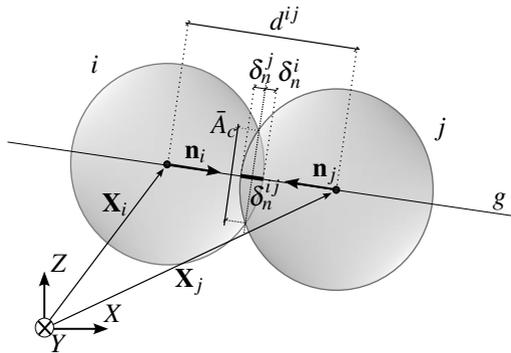


Abbildung 2.8: Modellierungsansatz zur Kontaktbeschreibung nach der Diskreten Elemente Methode (DEM): Kontakt zweier sphärischer, diskreter Elemente i und j . Annahme einer Partikelüberlappung δ_n^{ij} entlang der Verbindungsline ihrer Zentren, die, je nach Kontaktgesetz, als Eingangsvariable zur Kontaktbeschreibung dient.

im Kontaktfall für Kugeln eine kreisförmige Kontaktfläche \bar{A}_c aus. Die geometrische Überlappung repräsentiert als virtuelle Größe die realen Verformungen der betroffenen Partikel und wird in Abhängigkeit des jeweiligen Kontaktgesetzes berechnet. Für $\delta_n^{ij} > 0$ existiert ein Kontakt und δ_n^{ij} selbst fließt als Verschiebungsgröße in die jeweilige Kontaktkraftformulierung ein. Diese Kontaktkraft

$\mathbf{F}(\delta_n^{ij})$ wird in ihre Anteile in Normalen- und Tangentialrichtung zerlegt. Die beiden Kraftkomponenten sind wiederum essentiell für das Lösen der Bewegungsgleichungen, die letztlich Informationen zu den neuen einzelnen Partikelpositionen liefern [13].

Um den Verfahrensablauf der DEM, auf Basis der Initialstruktur und unter Ausschluss von Gravitation, zu starten, lassen sich die zwei Belastungsverfahren (I)-BC (Box Compression) und (II)-BCT (Box Compression including a Trial Configuration) anwenden. Deren Bezeichnungen werden speziell für diese Arbeit eingeführt. Zur Veranschaulichung wird auf die Abbildung 2.6 zurück verwiesen. Unter Annahme von periodischen Randbedingungen und konstanten Boxabmessungen, die nicht der Bewegungsrichtung entsprechen, werden infolge eines einachsigen Kompressionsversuchs nach (I)-BC die periodisch projizierten Partikel an der schrittweise um $\Delta\epsilon$ bewegten Boxaußenfläche, die senkrecht zur Bewegungsrichtung steht, ebenfalls verschoben. Daraus resultieren geometrische Überlappungen der Partikel ausschließlich in der Umgebung der bewegten Boxfläche. Durch diese lokal auftretenden Überlappungen treten an diesen Stellen vergleichsweise hohe Kontaktkräfte auf. Das System befindet sich im Ungleichgewicht und strebt eine stabile Gleichgewichtskonfiguration an. Es breitet sich eine Art Welle von oben in Bewegungsrichtung durch das gesamte System aus, um ein Gleichgewicht zu finden. Je nach Größe von Δt , $\Delta\epsilon$ und den damit verbundenen Überlappungen δ_n^{ij} kann es dabei zu teilweise hohen Partikelbeschleunigungen und einem starken Anstieg der kinetischen Energie kommen, was letztlich zu Konvergenz- und Stabilitätsproblemen der numerischen Berechnung führt. Einen Ausweg bietet u.a. die Methode der Dichteskalierung [13]. Dabei wird die Dichte der einzelnen Partikel und damit ihre Trägheit erhöht, was zu einer Verringerung der individuellen Partikelgeschwindigkeit führt.

Anschließend folgt ein weiterer inkrementeller Dehnungs- sowie Zeitschritt, d.h. eine Flächenverschiebung inklusive Verschiebung periodischer Partikel sowie ein Voranschreiten der Zeit über die vorgegebene Zeitschrittweite Δt .

Bei Verfahren (II)-BCT findet eine Umpositionierung des kompletten Partikelsystems statt. In Abhängigkeit von der aktuellen Position eines jeden Partikels im

Gesamtsystem, der Größe des aktuellen Dehnungsincrements $\Delta\varepsilon$ und der Dehnrate $\dot{\varepsilon}_0$ wird pro Zeitschritt Δt jede individuelle Partikelzentrumsposition in Bewegungsrichtung um den Weg $\Delta x_i = \dot{\varepsilon}_{ij} x_i \Delta t$ mit $i, j = x, y, z$ bewegt. Dieser Eingriff produziert ein System gleichmäßig verteilter Überlappungen, die in Abhängigkeit von ihrer Systemposition vor dem Dehnungsschritt stehen. Die Ausbreitung von Wellen wird damit vermindert umgangen. Während jedem Dehnungsschritt wird nach (II)-BCT eine Konfiguration erzeugt, die näherungsweise einem Gleichgewichtszustand entspricht. Daher leitet sich die Bezeichnung Trial Configuration ab. Verglichen mit der alternativen Belastungsvariante (I)-BC treten hier weniger Unterschiede in der Größe der auftretenden Kontaktkräfte auf. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Simulationen unter Vorgabe dieses Belastungsszenarios (II)-BCT mit höherer Wahrscheinlichkeit und schneller eine konvergierte und stabile Lösung produzieren in Gegenüberstellung einer Berechnung mit dem Lasttyp (I)-BC. Auf das Ausmaß der inkrementellen Schrittweiten ist für beide Lasttypen besonders zu achten, um numerischen Problemen hinsichtlich Konvergenz, Stabilität und Genauigkeit vorzubeugen. Die Hauptunterschiede zwischen beiden Lösungsschemata liegen darin, dass Verfahren (I)-BC und (II)-BCT nach jedem Dehnungsschritt $\Delta\varepsilon$ eine unterschiedliche Partikelkonfiguration produzieren und dass das Verfahren (I)-BC ausgeprägtere Wellen produziert.

Durch die geometrisch produzierten Überlappungen infolge eines Lastschrittes nach Verfahren (I)-BC oder (II)-BCT wird das Verfahren der DEM eingeleitet. Daraus resultiert ein Ablaufschema, welches nachfolgend vorgestellt und in der obigen Abbildung 2.7 in einem Prozessablaufplan visualisiert ist. Es wird solange ausgeführt, bis der vorgegebene Kompressionsgrad erreicht ist.

Partikelposition und -orientierung im Raum Im Fokus dieser Arbeit befinden sich Strukturen bestehend aus $\sim 10^4$ kugelförmigen Partikeln. Aufgrund ihrer konvexen Form sind Mehrfachkontakte zweier Kontaktpartner ausgeschlossen. Eine Kugel i ist durch ihren Mittelpunkt $\mathbf{X}^i = [X^i, Y^i, Z^i]^T$ bezüglich eines globalen, orthogonalen Koordinatensystems X, Y, Z und Radius R^i eindeutig definiert. Der individuelle Mittelpunkt legt die Partikelposition im Rechenraum fest. Um die Orientierung der Körper zu beschreiben, werden lokale, körpereigene

Koordinatensysteme angenommen, die fortlaufend durch Kleinbuchstaben gekennzeichnet sind. Eine Kugel besitzt die Eigenschaft der Punkt- bzw. Drehsymmetrie bezüglich ihres Mittelpunktes, was die grundsätzliche Rotationsbeschreibung in Gegenüberstellung zu kugelabweichenden Körpern erheblich vereinfacht [35]. Ihre Oberfläche lässt sich über Punkte $\mathbf{x} = [x, y, z]^T \in \mathbb{R}^3$ definieren, die die Bedingung $f(\mathbf{x}) = 0$ an die implizite Funktion

$$f(\mathbf{x}) = x^2 + y^2 + z^2 - (R^i)^2 \quad (2.5)$$

erfüllen. Eine alternative Darstellungsweise ist die Parameterform

$$x = R^i \cos(\varphi) \sin(\phi), \quad (2.6)$$

$$y = R^i \sin(\varphi) \cos(\phi), \quad (2.7)$$

$$z = R^i \cos(\phi), \quad (2.8)$$

mit $\phi \in (0, \pi)$ und $\varphi \in [-\pi, \pi)$. Je nach Problemstellung, z.B. für die Implementierung des Drop and Roll-Algorithmus [36], ist sie besser geeignet.

Zur Rotationsbeschreibung dienen die Euler Winkel α , β , φ [37]. Eine Gesamrotation wird in einzelnen, aufeinanderfolgenden Drehungen in der Größe dieser Winkel um die einzelnen, aktuell lokalen Koordinatenachsen beschrieben. Bei der Berechnung der jeweiligen Geschwindigkeiten können für bestimmte Winkel Singularitäten auftreten, was vor allem bei alternativen Partikelformen, wie (Super-) Ellipsoiden, geschieht [38, 39]. Durch die Wahl von Quaternionen lässt sich diese Problematik umgehen [40]. Sie können unter Voraussetzung der x -Konvention² über die Euler Winkel ausgedrückt werden. Detaillierte Hintergrundinformationen können ebenfalls [14] entnommen werden.

Kontaktsuche Um Kontakte im Gesamtsystem ausfindig zu machen und die Simulation zu beschleunigen, finden geeignete Suchtechniken Anwendung. Nachbarschaftslisten, wie Verlet-Listen [41] oder Linked-Cell-Methoden [42],

² Die x -Konvention ist definiert als bestimmte Abfolge von drei Rotationen um die Achsen des Orthonormalbasissystems. Zu Beginn erfolgt eine Drehung α um die z -Achse. Anschließend rotiert das orthonormale Dreibein um α um die neue x -Achse, gefolgt von der finalen Rotation φ um die bis dahin neu definierte z -Achse [40].

erlauben es, Kontakte von Partikeln, die zu weit voneinander entfernt sind, im Voraus auszuschließen. Dies führt zu einer massiven Einsparung an Rechenzeit und beschleunigt damit den numerischen Prozess.

Kontaktpunktdefinition Zur eigentlichen Kontaktpunktbeschreibung verhilft die allgemeine implizite Funktion einer Kugel nach Gleichung (2.5). Bisher wurde der Fall $f(\mathbf{x}) = 0$ vorgestellt, d.h. ein beliebiger Punkt $\mathbf{x} = [x, y, z]^T$, der diese Bedingung erfüllt, befindet sich auf der Kugeloberfläche [35]. Daneben lässt sich feststellen, ob ein Punkt innerhalb, für $f(\mathbf{x}) < 0$, oder außerhalb, für $f(\mathbf{x}) > 0$, des Körpers liegt.

Um einen Kontakt zweier Kugeln zu ermitteln, gilt es demnach zu untersuchen, ob die Zentrumskoordinaten des potentiellen Kontaktpartners j in einer Hüllkugel des aktuellen Partikels i liegen. Diese ist definiert als Partikel i umhüllende virtuelle Kugel I , deren Zentrum mit dem von i zusammenfällt und deren Radius $R^I = R^i + R^j$ beträgt. Für den Fall, dass $f(\mathbf{x}^j) = (x^j)^2 + (y^j)^2 + (z^j)^2 - (R^I)^2 < 0$ gilt, mit Bezug auf das körpereigene System von Partikel i , überlappen sich Partikel i und j . Der Kontaktpunkt selbst befindet sich auf der geometrischen Kontaktfläche \bar{A}_c beider Kugeln. Mit Hilfe der Geradengleichung $\mathbf{g} = \mathbf{X}^i + t \frac{\mathbf{X}^j - \mathbf{X}^i}{|\mathbf{X}^j - \mathbf{X}^i|}$ mit $t \in \mathbb{R}$ lässt sich der Kontaktpunkt \mathbf{C}^{ij} bestimmen

$$\mathbf{C}^{ij} = \mathbf{X}^i + (R^i - \delta_n^i) \frac{\mathbf{X}^j - \mathbf{X}^i}{|\mathbf{X}^j - \mathbf{X}^i|}. \quad (2.9)$$

Dabei ist δ_n^i der Anteil von δ_n^{ij} , der beschreibt, wie weit Partikel i in j in Normalenrichtung eindringt (vgl. Abbildung 2.8) [43]. Es gilt $\delta_n^{ij} = \delta_n^i + \delta_n^j$. Alternativ kann \mathbf{C}^{ij} als Schnittpunkt der Raumgeraden g mit der geometrischen Kontaktfläche \bar{A}_c beschrieben werden.

Kontaktkraftbeschreibung mittels rheologischer Modelle Ein positiver Wert der geometrischen Überlappung kennzeichnet einen Kontakt und repräsentiert eine Partikeldeformation, die die resultierende Kontaktkraft \mathbf{F}^{ij} beeinflusst, die vom jeweiligen Kontaktgesetz beschrieben wird [13]. Die Kraft wird in Bezug auf das geometrische Modell aus Abbildung 2.9 in ihre Komponenten in normaler \mathbf{n} und tangentialer \mathbf{t} Richtung zerlegt. Die DEM nutzt, in Abhängigkeit von dem jeweiligen Materialverhalten der Partikel, rheologische Modelle bezüglich beider

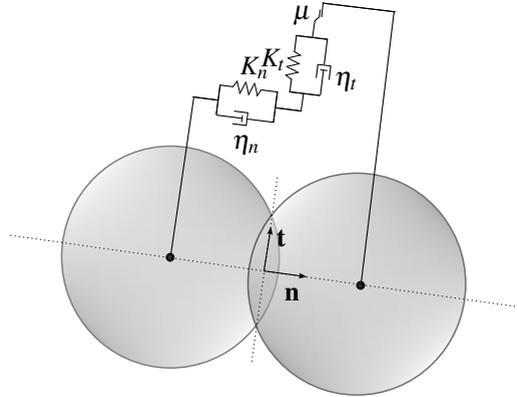


Abbildung 2.9: Kontaktvorgang zweier kugelförmiger diskreter Elemente, deren Kontaktkraft komponentenweise mit Hilfe der Modellierung materialorientiert gewählter rheologischer Modelle in Normalen- \mathbf{n} und Tangentialrichtung \mathbf{t} beschrieben wird. Dabei sind K die Federsteifigkeiten, η die Viskositäten der jeweiligen Raumrichtungen n und t bezogen auf die geometrische Kontaktfläche und μ der Reibungskoeffizient.

Richtungen, die die Variablen δ_n^{ij} und δ_t^{ij} als Verschiebungsgrößen nutzen. Zu den rheologischen Grundelementen zählen die Feder, der Dämpfer und das Reibelement, die elastisches, viskoses und plastisches Materialverhalten beschreiben [10]. Sie sind in Abbildung 2.10 veranschaulicht. Gezielte Modellkombinationen

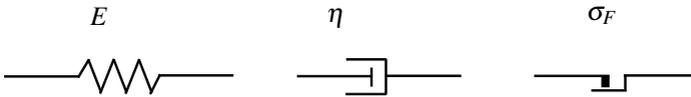


Abbildung 2.10: Rheologische Grundelemente: Die elastische Feder (links) in Abhängigkeit von der Federsteifigkeit E , der viskose Dämpfer (mitte) in Abhängigkeit von der Viskosität η und das plastische Reibelement in Abhängigkeit von der Fließspannung σ_F [10].

ermöglichen eine problemorientierte, näherungsweise Nachbildung des natürlichen Kontaktverhaltens. Das reale Geschehen im Kontaktzonenbereich ist bis heute ein komplexes Gebiet, welches aufgrund von nichtlinearem Materialverhalten sowie willkürlicher Partikelgeometrie an Forschung bedarf. Die wohl bekannteste Theorie stellte Hertz [1] 1880 auf. Er beschreibt ausschließlich das

Normalkontaktverhalten zweier elastischer Festkörper über eine nichtlineare Feder und wird in Kapitel 4.1 vorgestellt. Für die tangential Kraftentwicklung liefern Mindlin und Deresiewicz [28] einen Ansatz, der in dieser Arbeit in Kapitel 4.2 in vereinfachter Weise nach [44] erläutert und verwendet wird.

Numerische Lösung des mechanischen Problems - Zeitintegrationsverfahren

Nach Cundall und Strack [16] wird das dynamische Ungleichgewicht in der DEM für jedes Partikel nach den Gleichungen (2.1) und (2.2) einzeln formuliert. Für die Translationsbewegung wird das Newton'sche Gesetz [45] verwendet, während die Rotationsbewegung der einzelnen Partikel auf den Euler'schen Gleichungen [46] basiert. Die Bewegungsgleichungen, die im Allgemeinen von der Zeit t abhängen und demnach eine zeitliche Diskretisierung erfordern, werden für jedes Partikel individuell über Zeitintegrationsverfahren gelöst [13]. Für festgelegte Zeitpunkte, die über eine Schrittweite Δt voneinander entfernt liegen, lassen sich Beschleunigungen, Geschwindigkeiten und Verschiebungen näherungsweise berechnen. Im Anschluss der Aktualisierung der Partikelpositionen lassen sich neue Kontakte ausfindig machen und werden den Kontaktbedingungen unterworfen. Ein nächster Zeitschritt Δt wird dem aktuellen Zeitpunkt t aufaddiert.

Explizite Zeitintegrationsverfahren haben sich zum Lösen der Bewegungsgleichungen im Prozess der DEM als sehr effizient erwiesen [13]. Ein solches Verfahren reduziert aufgrund seiner Einfachheit und Robustheit den Implementierungsaufwand. Eine direkte Auswertung nichtlinearer Stoffgesetze für die Kontaktkräfte sowie eine Auswertung aller Informationen eines jeden Kontaktpaares pro Zeitschritt Δt gehören u.a. zu den Vorteilen expliziter Verfahren verglichen mit impliziten Verfahren. Auch die Vermeidung der Invertierung einer Steifigkeitsmatrix spricht aus Gründen der Implementierungsvereinfachung für ein explizites Verfahren, d.h. es ist weder eine Linearisierung noch ein Gleichungslöser erforderlich [47]. Ein negativer Punkt, den zahlreiche numerische Verfahren induzieren, ist ein sogenannter Abbruchfehler pro Zeitschritt. Für eine Beschreibung der Partikelposition über eine Taylorreihenentwicklung

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = \mathbf{x}(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{d^2\mathbf{x}(t)}{dt^2} + \dots + \frac{\Delta t^n}{n!} \frac{d^n\mathbf{x}(t)}{dt^n} + R(\Delta t^{n+1}) \quad (2.10)$$

entspricht er dem Restterm R , der durch Abbruch der Reihe nach der n -ten Ableitung verbleibt. Je höher n gewählt wird, desto niedriger fällt der Fehler aus. Der Wert der Zeitschrittweite Δt ist im Hinblick auf numerische Stabilität, Genauigkeit und Konvergenz mit Vorsicht zu wählen [13]. Je geringer die Differenz zwischen exakter Lösung und numerisch approximierter Lösung $\mathbf{x}_{exact}(t + \Delta t) - \mathbf{x}(t + \Delta t)$ mit kleiner werdender Zeitschrittweite, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit einer *konvergenten* Rechnung. Je geringer das Maß der Änderungen von Ein- und Ausgabeparametern, beispielsweise der Zeitspanne Δt und der resultierenden Änderung der Kontaktkräfte, desto höher ist die Garantie einer *stabilen* Rechnung. Cundall und Strack [16] wenden das explizite Zentrale Differenzenverfahren an, welches durch seine bedingte Stabilität auf die Wahl kleiner Zeitschrittweiten angewiesen ist [47]. Eine kritische Zeitschrittweite Δt_{crit} repräsentiert eine obere Grenze, die die Stabilität der numerischen Rechnung gerade noch gewährleisten soll und darf somit nicht überschritten werden. Ausschließlich die nächsten, umliegenden Nachbarn sollen dem Einfluss des betrachteten Partikels unterliegen, um ein Vorkommen sogenannter Störwellen, die eine höhere Reichweite besitzen, auszuschließen. Damit bleiben die inkrementellen Änderungen von Partikelposition und Kontaktkräften ebenfalls klein und das nichtlineare Verhalten lässt sich hinreichend genau erfassen.

Der *Leap-Frog* Algorithmus ist das in dieser Arbeit gewählte Lösungsschema für die translatorischen Bewegungsgleichungen [48]. Er ist eine Abwandlung des Verlet-Algorithmus und zeichnet sich durch seinen geringen Speicherbedarf als Methode dritter Ordnung aus, die mit der Euler-Methode vergleichbar ist. Beschleunigungen $\mathbf{a}_{t+\Delta t}$ und Positionen $\mathbf{x}_{t+\Delta t}$ werden in jedem vollen Zeitschritt $(t + \Delta t)$ bestimmt, während die Geschwindigkeiten $\mathbf{v}_{t+\Delta t/2}$ um einen halben Zeitschritt $(t + \frac{\Delta t}{2})$ versetzt berechnet werden:

$$\mathbf{x}_{t+\Delta t} = \mathbf{x}_t + \mathbf{v}_{t+\Delta t/2} \Delta t, \quad (2.11)$$

$$\mathbf{v}_{t+\Delta t/2} = \mathbf{v}_{t-\Delta t/2} + \mathbf{a}_t \Delta t. \quad (2.12)$$

Um die Geschwindigkeit im vollen Zeitschritt zu erhalten, kann die Gleichung umgeformt werden zu

$$\mathbf{v}_t = \mathbf{v}_{t-\Delta t/2} + \frac{1}{2} \mathbf{a}_t \Delta t, \quad (2.13)$$

$$\mathbf{v}_{t+\Delta t/2} = \mathbf{v}_t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_t \Delta t. \quad (2.14)$$

Im Falle von Rotationsbewegungen wird ein Multiplikationsalgorithmus verwendet, der die Änderung der Partikelorientierung und die damit verbundenen Transformationsbeziehungen berücksichtigt. Für detailliertere Informationen wird auf weiterführende Literaturen verwiesen [49–51].

Nach der Aktualisierung aller individueller Geschwindigkeiten und Positionen pro Zeitschritt Δt , erfolgt die Kontaktsuche und ggf. -formulierung [47].

Ergebnis der DEM Basierend auf den Ergebnissen auf Partikelebene, d.h. der Neupositionierung der individuellen Partikel, lässt sich der makroskopische Spannungszustand der gesamten Partikelstruktur als Funktion der makroskopischen Dehnung ε pro Iterationsschritt berechnen [52]. Ausgewertet wird die makroskopische Spannung σ_z^{ij} des Gesamtsystems [52]:

$$\sigma_z^{ij} = \frac{1}{V_{Box}} \left(\sum_{I < J} d^{I,J} F_n^{I,J} n_i n_j + \sum_{I < J} d^{I,J} F_t^{I,J} t_i t_j \right), \quad (2.15)$$

$i, j = x, y, z.$

Dabei sind $F_n^{I,J}$ und $F_t^{I,J}$ die Absolutwerte der Normal- und Tangentialkontaktkräfte aus Translations- und Rotationsbewegungen zwischen Partikel J und I , mit n_i und t_i für Normal- und Tangentialrichtung. Der Wert $d^{I,J}$ kennzeichnet den Abstand der Zentren von Partikel I und J .

2.2 Stand der Forschung

Ein Ziel der Batterieforschung liegt darin, die Zellperformance einer Lithium-Ionen-Batterie zu steigern. Das bedeutet Charakteristiken wie Kapazität, Energie-

und Leistungsdichte, Wirkungsgrad und Lebensdauer uvm. gezielt zu hinterfragen. Dieses Verständnis beruht auf einer Untersuchung der Einflussparameter bereits während der Herstellung der Batterie [6]. Einen wesentlichen Teil der Forschung nimmt momentan eine Analyse und Weiterentwicklung der Materialeigenschaften der Elektroden ein [5, 53], was letztlich Auswirkungen auf deren mechanisches und elektrochemisches Verhalten hat. Diese Arbeit widmet sich beiden Verhaltensweisen speziell der Kathode, um sie mit Hilfe numerischer Rechenverfahren über Simulationen abbilden zu können. Dazu werden die Diskrete Elemente Methode (DEM) und die Widerstands-Netzwerk Methode (RN) herangezogen. Es ist notwendig den strukturellen Aufbau der Elektrode aus Aktivmaterial, Binder-Leitruß-Gemisch und verbleibendem Porenraum auf der Mikroebene zu analysieren und zu verstehen. Eine simulative Nachahmung, die elastisches und viskoelastisches Materialverhalten in einer mechanischen Beschreibung kombiniert und die geometrischen Gegebenheiten der Feststoffkomponenten und die Gewundenheit des Porenraums im Hinblick auf die Leitfähigkeit der Struktur berücksichtigt, soll realisiert werden.

2.2.1 Viskoelastische Normalkontaktkraftmodelle

Der Ablauf der DEM beruht unter anderem auf der Existenz zahlreicher Kontakte innerhalb eines modellierten Partikelsystems, das einen Ausschnitt der jeweils betrachteten Gesamtstruktur darstellt. Hier ist es die Elektrodenstruktur einer LIB. Eine geometrische Überlappung zweier Partikel definiert einen Kontakt und geht als Verschiebungsgröße in die jeweilige Kontaktbeschreibung ein. Sie findet auf Partikelebene statt und wird von der Geometrie und den Materialeigenschaften der jeweiligen Kontaktpartner beeinflusst. In Abhängigkeit davon sind geeignete Kontaktgesetze zu wählen, die das Wechselwirkungsverhalten aller Partikel im System möglichst realitätsnah erfassen sollen. Die resultierenden Kontaktkräfte werden in Normalen- und Tangentialrichtung bezogen auf die geometrische Kontaktfläche \bar{A}_c zerlegt (vgl. Abbildung 2.8), damit entkoppelt und komponentenweise mit rheologischen Modellen wie Federn, Dämpfern und Reibelementen modelliert.

Elastische Federn sind auf die Reproduktion von elastischem Kontaktverhalten begrenzt [54, 55] und ermöglichen keine Abbildung komplexerer, inelastischer Materialien. Eine Kombination mit Dämpfern und/oder Reibelementen ist daher unbedingt erforderlich. Einerseits gewährleisten Dämpfer der numerischen Berechnung Stabilität und führen zu einer konvergierenden Lösung, was auf den Dämpfungseffekt zurückzuführen ist, der einen Abbau der kinetischen Energie bewirkt. Andererseits ermöglichen die Kombinationsmöglichkeiten von Federn und Dämpfern die Beschreibung von inelastischem Verhalten. Unter äußerer mechanischer Lasteinwirkung reagiert ein inelastisches Material mit nichtlinearem Spannungsverhalten, welches u.U. in Abhängigkeit von der Belastungsgeschwindigkeit steht. Das Hooke'sche Gesetz [56], welches besagt, dass sich die elastische Deformation eines Körpers linear zur äußeren Einwirkung verhält, lässt sich dafür nicht heranziehen. Irreversibilität und Energiedissipation gehören zu den Folgen solchen Materialverhaltens. Eine numerische Implementierung von inelastischen Eigenschaften wird damit vor Herausforderungen gestellt.

Das wohl bekannteste und am häufigsten angewendete Kontaktgesetz in DEM-Simulationen beruht auf der Theorie von Hertz [1]. Hertz beschreibt das Kontaktverhalten in Normalenrichtung zweier elastischer Festkörper mit gekrümmten Oberflächen über eine nichtlineare Feder. Im Hinblick auf sphärische Partikel fließt die Größe der geometrischen Überlappung nach dem Soft Sphere Ansatz [13] als virtuelle Verschiebungsgröße in die Kontaktformulierung ein. Auf dieser Basis fanden sämtliche Untersuchungen alternativer rheologischer Modelle für die Normalenrichtung statt, mit dem Ziel plastisches sowie viskoelastisches Materialverhalten in die Simulationen integrieren zu können. Verschiedene Methoden hinsichtlich der numerischen Umsetzung solch komplexer Verhaltensweisen wurden bisher in zahlreichen Forschungsarbeiten festgehalten [57, 58]. Thornton et al. [59, 60] entwickelten ein inelastisches Kontaktmodell für sphärische Körper, in dem in der Kontaktkraftbeschreibung ein Elastizitätsbereich von einem Plastizitätsbereich unterschieden wird. Ein ähnliches Modell von Martin [61] berücksichtigt die Adhäsion von Partikeln. Weitere bestehende Kontaktmodelle, die im Rahmen der DEM Anwendung finden, werden in [62] beschrieben.

Als weiteres Beispiel gilt die Wirkung von elastoplastischem [61] und quasiplastischem Verhalten der Aktivmaterialpartikel in LIBs [58]. Unter Voraussetzung der Kenntnis über den Aufbau der Kathodenstruktur einer LIB (vgl. Kapitel 2.1.3) übt der viskoelastische Binder Einfluss auf das mechanische Kompressionsverhalten der granularen Elektrode aus. Die Einbindung von Viskoelastizität in die numerischen Rechnungen ist, neben der Beschreibung des elastischen Verhaltens, ein essentieller Schritt, um den Forschungsbereich einer LIB weiter voranzutreiben. Für eine rein viskoelastische Kontaktbeschreibung haben Lee und Radok [63] für die Entwicklung von analytischen Lösungen erstklassige Arbeit geleistet. Sie untersuchten die zeitabhängige Verformung der Kontaktzone und beschreiben das viskoelastische Kontaktverhalten unter der Voraussetzung, dass eine zugehörige, perfekt elastische Lösung existiert. Nach Radok [2] können die Elastizitätskonstanten in der elastischen Lösung durch die entsprechenden Integraloperatoren der viskoelastischen Spannungs-Dehnungs-Beziehung ersetzt werden. Johnson [43] sowie Olson [64] greifen auf die Idee von Radok zurück. Olson verwendet diesen Ansatz in [64], um eine Partikeldämpfung über ein Einfreiheitsgrad-System sowie mehrere Hilfsmassen detaillierter zu beschreiben. Unter Anwendung der Methode der Partikeldynamik findet zur Validierung ein experimenteller Vergleich statt. Die numerische Darstellung erfolgt über das Verhalten eines rheologischen Modells, der Parallelschaltung von Feder und Maxwell-Modell, was als Drei-Parameter- oder Maxwell-Zener-Modell [10] bezeichnet wird. Dieser Modellierungsansatz wird ebenso für die Untersuchung viskoelastischer Stoffgesetze verwendet. Kumar und DasGupta nutzen ihn in ihrer Arbeit [65]. Sie verwenden jeweils nichtlineare Modelle (Feder und Maxwell-Modell) und reproduzieren das Kontaktverhalten einer nichtlinearen, viskoelastischen, aufgeblasenen Membran, die sich zwischen zwei parallelen, starren und reibungsfreien Platten befindet. Relaxations-, Oszillations- und Kriechversuche dienen der Bestimmung rheologischer Modellparameter. Ihr Ansatz orientiert sich am Christensen Modell [66]. Diese Formulierung wird in der Arbeit von Müller et al. [67] auf ein Vier-Parametermodell erweitert. Es entspricht einer Parallelschaltung aus linearem Federelement und einem fraktionierten Maxwell-Element. Zudem basiert es auf prozessabhängigen Viskositätsfunktionen. Zusätzlich wurde ein $(2N + 1)$ -Parametermodell untersucht, was

einer Kombination aus Feder und beliebig vielen, parallel geschalteten Maxwell-Elementen entspricht. Bekannt ist es als Prony-Reihe. Um die Anwendbarkeit des formulierten Modells zu überprüfen, wurde eine Reihe von uniaxialen Simulationen an einer Zugprobe durchgeführt und mit Erfahrungswerten verglichen. Für ein Asphalt-Gemisch aus elastischen und viskoelastischen Partikeln entwickelten Liu et al. [68] einen viskoelastischen DEM-Ansatz. Eine Kombination rheologischer Modelle ermöglicht die Abbildung unterschiedlicher, materialabhängiger Kontaktszenarien. Das Federmodell beschreibt einen elastischen Kontakt, ein Burgers Modell einen viskoelastischen Kontakt und eine Reihenschaltung von Feder und Burgers Modell beschreiben einen elastisch-viskoelastischen Kontakt. Andere Wissenschaftler wie Koruk [69], Lee und Herrmann [70], Tsuji et al. [71], Kuwabara und Kono [72] sowie Hu et al. [73] untersuchten das Kontaktverhalten unter Verwendung des Hertz'schen Modells [1] zur Beschreibung elastischen Materialverhaltens, jedoch mit unterschiedlicher Definition der Dämpfung im Kräfteungleichgewicht. Der letzte Aspekt integriert das viskoelastische Verhalten. Koruk [69] analysierte das Eindringverhalten einer elastischen Kugel in ein viskoelastisches Medium und involvierte in seinem Modell u.a. die Materialdichten sowie die Geometrie des eindringenden Körpers. Die Dämpfung der Schwingungen einer Kugel stellte er durch die Ausstrahlung von Scherwellen im Kräftegleichgewicht dar. Kacianauskas et al. [74] liefert eine Gegenüberstellung der Arbeiten der genannten Wissenschaftler [70–73], die auf der Basis von Experimenten unterschiedliche Kontaktmodelle zur Beschreibung viskoelastischer Dämpfung für Kugelkontakte beschreiben. Eine Untersuchung findet u.a. durch Variation der Stoßgeschwindigkeiten der Partikel statt, was schlussendlich Informationen zur Evaluierung der Dämpfungsparameter liefert. Dazu zählen u.a. der Dämpfungskoeffizient, allgemein nach Hunt und Crossley [75], der beispielsweise als Konstante und/oder in Abhängigkeit von dem Restitutionskoeffizienten und/oder von dimensionslosen Konstanten sowie dem virtuellen Überlapp stehen kann. Neben diesem Einfluss integrierten Jian et al. [76] die Relaxationszeit in den Dämpfungsanteil, die sich auf das konkrete Material konzentriert und damit einen problemorientierteren Ansatz definiert.

Die Einbindung von inelastischem Materialverhalten, insbesondere das von linear viskoelastischem Verhalten nach dem Ansatz von Radok [2], in die bestehende

elastische Kontaktformulierung steht im Fokus dieser Arbeit. Kombinationen von rheologischen Modellen gewährleisten eine gute Annäherung an reales Materialverhalten und lassen sich über zahlreiche Methoden abbilden. Deutlich wird jedoch, dass ein irreversibles zeitabhängiges Verhalten die numerische Implementierung vor Herausforderungen stellt und eine Materialkombination in einem Modell noch unbekannte Komplexitäten aufweist. Diese Arbeit widmet sich dieser Problemstellung und präsentiert eine Kombination von elastischem und linear viskoelastischem Normalkontaktverhalten innerhalb eines Kontaktmodells in Kapitel 5, um das Verhalten und die Wechselwirkung von Aktivmaterial und Binder-Leitruß-Gemisch widerzuspiegeln. Als Basis dienen die bekannten Theorien von Hertz [1] und Radok [2], die in Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 vorgestellt werden.

Neben der Analyse der Wechselwirkungen in Normalenrichtung ist die Kontaktkraftkomponente in tangentialer Richtung nicht zu vernachlässigen. Sie steht in Abhängigkeit von der Lastgeschichte beider Kraftkomponenten, in tangentialer sowie normaler Richtung. Eine direkte Kraft-Verschiebungs-Definition ist demnach nicht möglich [77]. Eine obere Kraftgrenze liefert die Kontaktkraft in Normalenrichtung nach der Coulomb'schen Reibungstheorie [12], die in tangentialer Richtung übertragen wird [78, 79]. Zusätzliche Effekte sind das Auftreten von Schlupf, was grundsätzlich nicht sehr einfach abzubilden ist. Mindlin und Deresiewicz [28] widmeten sich diesem komplexen Kontaktverhalten von elastischem Material, was von Maw et al. in [44] umgesetzt wurde. Die Hertz'sche Theorie wird dabei in Normalenrichtung angenommen. Die Herleitungen weisen eine hohe Komplexität auf [80, 81], die in numerischen Umsetzungen vereinfacht wurden [71, 82, 83] und als ausreichend genau gelten. Einige verwandte Arbeiten finden sich in [84] und [85]. Mehr Informationen zum normalen und tangentialen Kontaktverhalten lassen sich in [77, 86–88] nachlesen.

2.2.2 Effektive Transporteigenschaften

Neben der numerischen Abbildung des mechanischen Verhaltens während einer Strukturverdichtung unter Einbindung von elastischem und viskoelastischem

Materialverhalten in den Ablauf der DEM umfasst die Berechnung der effektiven Transporteigenschaften der Kathode über die Widerstands-Netzwerk Methode einen Themenbereich dieser Arbeit. Vor allem die elektronische Leitfähigkeit entlang der Festphase aus Aktivmaterial und Binder-Leitruß-Gemisch liegt hier im Fokus. Die Transporteigenschaften sind allgemein von Faktoren, wie der geometrischen Strukturbeschaffenheit der Festphase sowie der Gewundenheit der Porenphase und den zugehörigen Materialeigenschaften abhängig. Eine ausgewogene Optimierung der Elektronen- und Ionenleitfähigkeit führt zu einer verbesserten Performance einer LIB.

Die Transporteigenschaften der Struktur sind unter anderem auf die Herstellung der Kathode zurückzuführen. Dazu gehören die Materialwahl, der anschließende Mischprozess und die Kalandrierung. Als Materialkomponenten liegen das elastische Aktivmaterial und das viskoelastische Bindemittel im Mikrometerbereich vor. Zusätzlich sind Leitadditive in Form von Nanopartikeln im Binder fein verteilt. Während eines Standardmischverfahrens [9] werden alle Komponenten miteinander vermengt. Die Zugabe eines Lösungsmittels wirkt sich positiv auf die Mischbarkeit aus. Durch gezielte Eingriffe in den herkömmlichen Herstellungsprozess der Kathode, d.h. der Vorbehandlung, Beschichtung, Trocknung oder dem Kalandrieren, resultieren merkliche Veränderungen und Unterschiede im Aufbau dieser Struktur zu der, die aus einem Standardmischverfahren hervorgeht. Den alternativen, möglichen Eingriffen haben sich bis heute zahlreiche Studien gewidmet [11, 89–98]. Sie fokussieren sich vor allem auf die Anlagerung des heterogenen Binder-Leitruß-Gemischs. Nach dem generellem Mischprozess reichert es sich faser- bis klumpenartig und unregelmäßig im Porenraum der Aktivmaterialpartikel an und folgt dabei keiner bekannten Gesetzmäßigkeit [23]. Der Binder allein festigt den Aufbau der gesamten Elektrodenstruktur und fixiert zusätzlich die Position der Leitrußpartikel innerhalb des Binders [9]. Perkolierete Pfade für den Elektronentransport werden auf diese Weise stabilisiert. Die Größenskala der Leitadditive, der Nanometerbereich, stellt selbst experimentelle Untersuchungen, beispielsweise mit SEM (Scanning Electron Microscopy), EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) oder X-Ray Tomographie (bildgebendes Verfahren), vor Herausforderungen. Eine detaillierte Auflösung ist damit

nahezu unmöglich. Daher existieren heute noch Wissenslücken über die exakte Verteilung und Anlagerung des Leitrußes innerhalb der Elektrode. Erkenntnisse aus nachfolgend vorgestellten Studien sollen zu einem besseren Verständnis führen, in welcher Art und Weise sich das Binder-Leitruß-Gemisch im Porenraum ansiedelt. Eine realitätsnahe Modellierung der Elektrodenstruktur mit dem gezielten Blick auf die Einbindung des Binder-Leitruß-Gemischs in ein numerisches Modell gilt es zu verwirklichen. Ein DEM-Modell berücksichtigt in dieser Arbeit neben dem bereits integrierten elastischen Material auch die mechanischen Eigenschaften der viskoelastischen Komponente. Diese werden einer Schale um die Aktivmaterialpartikel zugewiesen. Ein geometrisch äquivalentes Modell für die Widerstands-Netzwerk Methode inkludiert ebenfalls das Binder-Leitruß-Gemisch zur Berechnung der effektiven elektronischen Leitfähigkeit. Die Darstellung des Strukturverhaltens über numerische Simulationen verfolgt das Ziel Vorhersagen treffen zu können, um damit den experimentellen Aufwand einzugrenzen und im besten Fall ersetzen zu können.

Einer Strukturanalyse haben sich bereits Bauer et al. [11] gewidmet. Sie stellten eine Ablagerung der Leitadditive während eines Trockenmischverfahrens an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel fest. Mit steigender Geschwindigkeit des Mixers ist die Struktur höher werdenden Scherkräften ausgesetzt, wodurch Partikelfraktionen verursacht werden. Daraus resultiert eine immer feiner werdende Rußschicht auf den aktiven Partikeln. Nach Beimischung des Binders lagert sich dieser ebenfalls als äußere, isolierende Hülle an und hemmt den Elektronenfluss. Der Prozess fordert eine nachträgliche Zugabe von zusätzlichem Leitadditiv, um einen vergleichbaren elektrischen Transport zu einer herkömmlichen positiven Elektrode gewährleisten zu können. Bockholt et al. [89] konzentrierten sich ebenfalls auf einen Trocken- und Nassmischprozess und die Lokalisierung des Binder-Leitrußgemischs. Studien zu einer Dispersion, d.h. der Verteilung von Leitadditiv im Bindemittel, wurden von Mayer et al. [90] und Dreger et al. [91, 92] durchgeführt. Einem Einfluss der Trocknung widmeten sich Lombardo et al. [93] und Lippke et al. [94]. Kremer et al. [97] betrachteten niedrige Trocknungsraten, die die Leistungsfähigkeit von hochenergetischen dicken Elektroden verbessern sollen. Eine Untersuchung der Kompaktierung findet sich in den Arbeiten von Ngandjong et al. [95] und Primo et al. [96]. Chauhan

et al. [99, 100] untersuchten in zwei Arbeiten die mögliche Anlagerung des Binder-Leitruß-Gemischs nach dem Mischprozess. Es gilt die Annahme von kugelförmigen Modellpartikeln, die einmal das Aktivmaterial kennzeichnen und, in weitaus kleinerer Dimension, das Binder-Leitruß-Gemisch. Zum einen wurde nach dem Trockenmischen bei unterschiedlichen Mischerspitzen-geschwindigkeiten, aber konstanter Mischzeit, der resultierende Dispersiongrad sowie die Größenverteilung des Leitadditivs gemessen. Je schneller der Prozess, desto höher die Wahrscheinlichkeit kleinerer Fragmente. Darauf folgte die Bestimmung relevanter Strukturparameter, wie der elektrischen Leitfähigkeit, der Tortuosität und der Größe der aktiven Oberfläche. Ebenfalls wurde eine Variation der Partikelgröße sowie eine Fragmentierung der Binder-Leitrußpartikel durchgeführt. Daraus resultierten Richtlinien, die besagen, dass kleinere und demnach mehr Binder-Leitruß-Gemisch-Partikel bei gleichem Volumenanteil die elektrische Leitfähigkeit verstärken. Dieser positive Effekt geht auf Kosten des Ionenflusses. Eine höhere Tortuosität, d.h. ausgeprägtere Gewundenheit des Porenraums, hemmt den ionischen Transport. Eine Bildung von zusätzlichen perkolierten Pfaden für den Elektronenfluss durch Leitadditive wirkt sich direkt auf die Porenstruktur aus [101]. Eine Übersicht zur dort stattfindenden Ionenleitung beschreiben Park et al. [102].

In Summe sollte das Binder-Leitruß-Gemisch nach [23] weniger dispergiert und vermehrt als Agglomerat vorliegen. Darüber lassen sich ausreichend weitreichende elektrische Kontakte erzeugen. Zusätzlich wirkt ein solcher Aufbau einer isolierenden Wirkung des Binders entgegen. Die Leitadditive durchdringen Bindemitteldomänen und überschüssiges Bindemittel auf den Aktivmaterialpartikeln wird reduziert. Auf der Basis dieses Wissens lassen sich numerische Modelle entwickeln, die den experimentellen Aufwand in naher Zukunft weitestgehend ersetzen könnten. Eine Einsparung an Zeit und Kosten durch numerische Simulationen ist signifikant. Für eine Simulation von Elektrodenstrukturen, d.h. eine Modellierung von dicht gepackten Partikelansammlungen, dienen neben der DEM [103–107] die FEM [108] und die Molekular-dynamik [109] als gängigste Verfahren. Ludwig et al. [110] untersuchte das Mischverhalten von Elektrodenmaterialien auf Basis bekannter Oberflächenenergie-werte im Rahmen der DEM.

Daneben simulierten Mayer et al. [111] das Dispersionsverhalten sowie den Partikelbruch von Rußagglomeraten über die DEM mit variierender Scherbeanspruchung. Zum besseren Verständnis einer Deagglomeration von Ruß fand ebenfalls eine Kombination von DEM und anderen Methoden, wie Computational Fluid Dynamics (CFD) und Population Balance Modelling (PBM) Anwendung in [112, 113]. Nach Sangrós et al. [114, 115] wurde die mechanische Bindung von Elektrodenpartikeln mit einem Hertz'schen Kontakt simuliert, die die Wechselwirkung von Aktivmaterialpartikeln und polymerem Bindemittel darstellen. Ein neuer Ansatz von Srivastava et al. [116] zeigt eine DEM-basierte Methode zur Entwicklung von Elektrodenmesostrukturen durch Kontrolle der Kohäsionskraft der Binder-Leitruß-Phase und der Adhäsionskraft zwischen dieser und der Aktivmaterial-Phase.

Die genannten Untersuchungen zielen auf die Identifizierung der Komponenten einer Elektrode ab, die die effektiven Transporteigenschaften des jeweils leitenden Mediums beeinflussen. Zu den maßgebenden Faktoren zählen Partikelform und -größe für den Elektronentransport, sowie der Volumenanteil und die Verästelung des Porenraumes für den Transport der Lithium-Ionen. Theoretische sowie empirische Modelle bieten nach aktuellem Stand der Forschung die Möglichkeit einer Berechnung der effektiven Leitfähigkeiten von Elektrodenstrukturen. Zu den empirischen Ansätzen zählen u.a. Volumenmittelungsmethoden. Die Porosität bzw. Packungsdichte und die generellen Leitfähigkeitseigenschaften der betrachteten Phase dienen dabei als Eingangsvariablen. Die Wiener-Grenzen [117] schließen durch eine obere und untere Grenze einen Bereich ein, in dem die effektive Leitfähigkeit eines anisotropen Materials zu erwarten ist. Die Wiener-Grenzen beinhalten zudem den Bereich isotroper Materialien. Deren genaue Limitierung wird durch Hashin und Shtrikman [118] definiert. Daneben existiert die Theorie des effektiven Mediums [119], die den von Hashin und Shtrikman vorgegebenen Bereich wiederum in zwei Bereiche zerlegt. Der obere Teilbereich beinhaltet die Eigenschaften hinsichtlich Materialien mit einer inneren Porosität. Für die Elektrodenstruktur einer LIB ist damit der Porenraum gemeint. Die sogenannte externe Porosität entspricht im selbigen Beispiel der granularen Festphase und kennzeichnet den unteren Teilbereich [120]. Daneben repräsentiert die Bruggeman Beziehung einen empirischen Ansatz, der eine Verbindung zwischen

der effektiven Leitfähigkeit der Materialien und der Porosität herstellt [117, 121–123]. Anzumerken ist, dass Partikelkontakte auf der Mikroebene über empirische Ansätze nicht im Detail berücksichtigt werden können. Für die elektrische Leitfähigkeit haben Batchelor und O’Brien im Jahr 1977 ein mathematisches Modell entworfen, welches Zwischenpartikelkontakte von granularen Materialien mit einbezieht [124]. Untersuchungen zur Partikelmodellierung in [24] haben ergeben, dass die elektrische Leitfähigkeit nicht nur von der Anzahl der Kontakte, sondern zusätzlich von der Richtung der Kontakte bestimmt wird. Aktuelle Forschungsergebnisse des effektiven Transportes im Elektrolyten und einem Ansatz zur Berechnung der Tortuosität finden sich in [125, 126].

Allgemein lassen sich über die Erstellung numerischer Modelle reale granuläre Strukturen repräsentieren, worauf Leitfähigkeitsmodelle zur Berechnung effektiver Transporteigenschaften angewendet werden können [127, 128]. In der vorliegenden Arbeit wird Gebrauch von der Resistor Network Methode (RN), auch Widerstands-Netzwerk Methode genannt, für sphärische Partikel gemacht [15]. In [129] existiert eine Erweiterung für (super-) ellipsoide Partikelformen. Im allgemeinen Verfahrensablauf werden die Perkulationscluster hinsichtlich der entsprechenden Phase in ein Netzwerk aus Widerständen verwandelt. Dabei entsprechen die Widerstände den Partikelkontakten oder den Verengungen im Porengefüge. Durch die Zuweisung von Potentialen zu Potentialknoten im Partikel- oder Porenzentrum und einem äußeren, angelegten Potentialunterschied resultiert ein lineares Gleichungssystem, das es mit Hilfe des Ohm’schen Gesetzes [130] zu lösen gilt. Die Vorhersage der effektiven Leitfähigkeiten für die Festphase, d.h. den elektrischen Fluss, sowie für die Porenphase sind mit der RN-Methode realisierbar.

Die DEM dient in dieser Arbeit der Modellierung und Vorgabe von verdichteten Partikelanordnungen, um eine anschließende Berechnung der effektiven Transporteigenschaften über die RN-Methode durchführen zu können. Die effektive elektronische Leitfähigkeit des Binder-Leitruß-Gemischs steht hier im Fokus. In der Veröffentlichung [4] existiert ein Ansatz, der eine zusätzliche Phase im Porenraum annimmt. Die Phase gilt als volumetrischer Anteil der Porenphase. Die Phase wird in dieser Arbeit dem Binder-Leitruß-Gemisch gleichgesetzt. Die

so bestimmbare effektive elektronische Leitfähigkeit wird in dieser Arbeit einem alternativen Ansatz gegenübergestellt. Für diesen Fall wird der Leitruß auf der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel angenommen. Unter Verwendung eines Oberflächenleitfähigkeitsmodells als Erweiterung der RN-Methode [4] lässt sich die elektronische Leitfähigkeit infolge dieser Annahme berechnen.

3 Weiterentwicklung der Diskreten Elemente Methode

In diesem Kapitel werden einzelne Teilbereiche des aus dem Kapitel 2.1.4 bekannten Ablaufschemas der Diskreten Elemente Methode (DEM) behandelt, die in dieser Arbeit gezielt untersucht und erweitert werden. Dazu zählen u.a. Packungsalgorithmen, die für die Produktion der Initialstruktur herangezogen werden. Deren Eigenschaften und ihre Einflussnahme auf die Packungsdichte werden studiert. Der Unterschied einer quasi-statischen und einer dynamischen DEM-Routine sowie eine Analyse der Zeitschrittweite des numerischen Prozesses werden ebenfalls diskutiert.

3.1 Aufbau der Initialstruktur – Random-Packing Algorithmen

Eine Partikelkonfiguration vor Beginn des DEM-Verfahrens wird als Initial- oder Ausgangsstruktur bezeichnet. Die Partikel oder Teilchen besetzen im dreidimensionalen Raum einen vordefinierten Volumenbereich, welcher in der DEM als Rechenraum definiert ist. Hier besitzt er die Form einer quaderförmigen Box. Die Partikelansammlung unterliegt keinerlei äußeren Einflüssen, was bedeutet, dass die Teilchen zu diesem Zeitpunkt nicht miteinander interagieren. Partikelüberlappungen und interne Spannungen sind auszuschließen. Als Bezugssystem wird ein

orthogonales, globales Koordinatensystem gewählt. Hinsichtlich der Randbedingungen wird von einer periodischen Anordnung der Teilchen in allen drei Raumrichtungen ausgegangen. Infolge dieser Randbedingungen repräsentiert die Initialstruktur einen Ausschnitt des inneren Aufbaus einer realen Partikelansammlung. Randeffekte¹ werden ausgeschlossen. Periodische Randbedingungen folgen im numerischen Modell der Definition, dass jedes Partikel, dessen Volumen die Ränder der Box überschreitet, als periodisches virtuelles Partikel auf die exakt gegenüberliegende Seite der Box projiziert wird [33]. Abbildung 3.1 veranschaulicht eine solche Konfiguration in der y -Draufsicht. Alle genannten Eigenschaften der Konfiguration definieren ein Volumenelement, das alle Eigenschaften der realen Gesamtstruktur in sich vereinen soll.

Mit Hilfe von zufallsbasierten Algorithmen können solche Ausgangsstrukturen erzeugt werden. Zwei davon, der *Random Close Packing*-Algorithmus (RCP) und der *Drop and Roll*-Algorithmus (DNR), werden im Folgenden vorgestellt. Alle Partikel werden dabei als Kugeln modelliert. Eine Kugel lässt sich allein durch die Koordinaten ihres Mittelpunktes sowie ihren Radius definieren und bietet aufgrund der Einfachheit ihrer Geometrie immense Vorteile für die mathematische Beschreibung der Packungsalgorithmen.

3.1.1 Random Close Packing-Algorithmus (RCP)

Der RCP ist ein zweistufiges Iterationsverfahren und wurde erstmals von Jodrey und Tory für sphärische Partikel eingeführt [17, 18]. Sie stellen eine monoskalige Strukturerzeugung in einem vordefinierten würfelförmigen Volumenbereich V_{Box} vor. Hier werden periodische Randbedingungen in alle drei Raumrichtungen angenommen. Für die Anfangskonfiguration dieses Algorithmus wird eine feste

¹ Unter Umständen ist das reale System durch starre Wände begrenzt. Sie beeinflussen den Strukturaufbau vor allem in den randnahen Gebieten. Der Einfluss starrer Wände ist örtlich begrenzt, denn mit größer werdendem Abstand zu den Rändern klingt dieser Effekt ab [131]. Eine willkürliche, zufallsbasierte Anordnung charakterisiert die Partikelanordnung im Inneren.

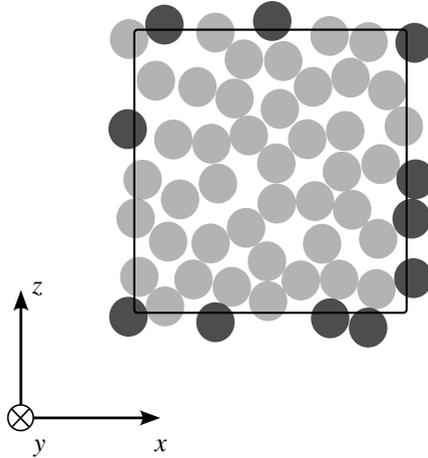


Abbildung 3.1: Repräsentatives Volumenelement: Ausschnitt einer spannungsfreien Partikelkonfiguration im Gleichgewichtszustand. Es vereint als überlappungsfreies und periodisches System alle Eigenschaften der Gesamtstruktur in sich und dient als Initialstruktur für mechanische und strukturveränderliche Simulationen (dunkelgrau: periodisch projizierte Partikel, die lediglich als Randbedingung dienen; hellgrau: Partikel, die die Initialstruktur definieren).

Anzahl $N \in \mathbb{N}$ von Partikeln gewählt. Ihre Positionen, d.h. ihre Zentrumskoordinaten, werden nach dem Zufallsprinzip ausgewählt. Beim Start dieses Algorithmus wird der Wert des Packungsfaktors zu Eins gewählt,

$$pf_{out} = \frac{\sum_{i=1}^N V_i(R_{out})}{V_{Box}} = 1.0, \quad (3.1)$$

was ein System mit extrem großen Überlappungen charakterisiert. Der Index 'out' bezieht sich auf die sogenannten äußeren Variablen, wie z.B. den äußeren Radius R_{out} oder den äußeren Packungsfaktor pf_{out} . Sie beschreiben das System mit den Überlappungen. Daneben gibt es innere Größen, wie den inneren Radius R_{in} pro Kontaktpaar. Er ist, bezogen auf das Kontaktpaar mit der größten geometrischen Überlappung $\delta_{n,max}$, als derjenige definiert, bei dem sich die beteiligten Partikel gerade noch in einem Punkt berühren würden. In diesem Fall wäre das System überlappungsfrei. Der innere Radius R_{in} gibt somit eine untere

Radiengrenze an. Abbildung 3.2 visualisiert beide Parameter in Bezug auf das Kontaktpaar mit maximaler Partikelüberlappung. Auf dieser Basis wird in jedem

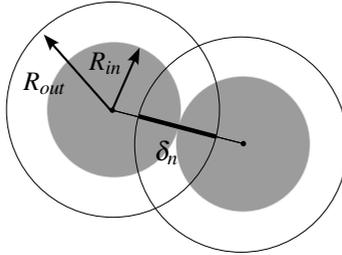


Abbildung 3.2: Monoskaliges Kontaktpaar des Random Close Packing-Algorithmus. Der äußere Radius R_{out} kennzeichnet die überlappende Konfiguration mit der virtuellen Überlappung δ_n , während der innere Radius R_{in} die zu erreichende Konfiguration kennzeichnet, bei der sich die Partikel gerade noch in einem Punkt berühren.

Iterationsschritt das Paar mit der maximalen Überlappung $\delta_{n,max}$ in Normalenrichtung mit dem Index n identifiziert, gefolgt von einer Größenreduktion und einer Verschiebung der Partikel. Ziel ist es $\delta_{n,max}$ zu eliminieren. Der Prozess dauert solange an, bis das Kriterium $R_{out} \leq R_{in}$ erfüllt ist. Dann stoppt der Algorithmus [131].

Die Verkleinerung und Umpositionierung der Partikel ist über die sogenannte *Kontraktionsrate* steuerbar. Je kleiner diese im Vorfeld gewählt wird, desto geringer sind die Inkremente der Iteration und der Prozess verlangsamt sich bzw. benötigt mehr Iterationen, um eine überlappfreie Struktur zu erzeugen. Umgekehrt lässt sich der Algorithmus durch die Wahl einer hohen Kontraktionsrate beschleunigen. Allgemein übt die Variation dieses Eingangsparameters Einfluss auf die resultierende Packungsdichte der Struktur aus. Diese Eigenschaft wird anhand der folgenden Studie detaillierter beleuchtet. Abbildung 3.3 zeigt die Entwicklung des Packungsfaktors pf bei variierender Kontraktionsrate für vier monoskalige Kugelkonfigurationen, die sich durch die Anzahl $n \in \mathbb{N}$ der Partikel voneinander unterscheiden. Eine Box mit den Abmessungen $L_x = L_y = L_z = 1.0\text{mm}$ entspricht dem Rechenraum und soll final ein Partikelsystem beinhalten, welches keine Überlappungen vorweist. Für jede Konfiguration werden über den

RCP unter Vorgabe von periodischen Randbedingungen in alle Raumrichtungen jeweils drei Strukturen generiert.

Deutlich erkennbar ist eine nahezu lineare Abnahme der Packungsdichte mit wachsender Kontraktionsrate. Der Packungsfaktor pf tendiert mit kleiner werdender Kontraktionsrate zu einem Wert von ~ 0.64 , was der maximal möglichen Packungsdichte des RCP-Algorithmus entspricht [17, 18]. Je niedriger die Kontraktionsrate gewählt wird, desto kleiner werden die Inkremente der Radienverkleinerung und der Verschiebung der Partikelzentren gesetzt. Mehrere Iterationen sind notwendig, um eine Position einzunehmen, die ein hoch dichtes Partikelsystem beschreibt. Auf diese Weise ist eine Einflussnahme auf die Packungsdichte der finalen RCP-Struktur möglich. Die Boxdimensionen bleiben für alle Konfigurationen konstant. Das bedeutet, dass sich der Radius mit wachsender Partikelanzahl n verringert, um ein überlappfreies System zu produzieren. Je mehr Teilchen sich in der Box befinden, desto höher ist im Allgemeinen die Packungsdichte bei gleichbleibender Kontraktionsrate in Gegenüberstellung zu den Konfigurationen mit niedriger Partikelanzahl. Final entspricht das System einer dicht gepackten, zufällig gewählten und überlappfreien Ausgangsstruktur, anhand derer mechanische Simulationen, beispielsweise über die DEM, durchgeführt werden können. Der RCP wurde in weiterführender Literatur [14, 129, 132] für Partikelkonfigurationen mit unterschiedlicher Größenverteilung und nicht-sphärischen Partikeln weiterentwickelt.

3.1.2 Drop and Roll-Algorithmus (DNR)

Der Drop and Roll-Algorithmus imitiert auf numerische Weise den physikalischen Einfluss der Schwerkraft und wird in [19, 133] als sequentieller Additionsalgorithmus vorgestellt: Eine bestimmte Anzahl von Partikeln wird nacheinander in eine vordefinierte virtuelle Box mit den Abmessungen L_x, L_y und L_z fallen gelassen auf der Suche nach einer stabilen Lagerung. Der Algorithmus wurde während dieser Promotion eigenständig in den institutsinternen C++ Code *kitGran* implementiert und genauer analysiert [134].

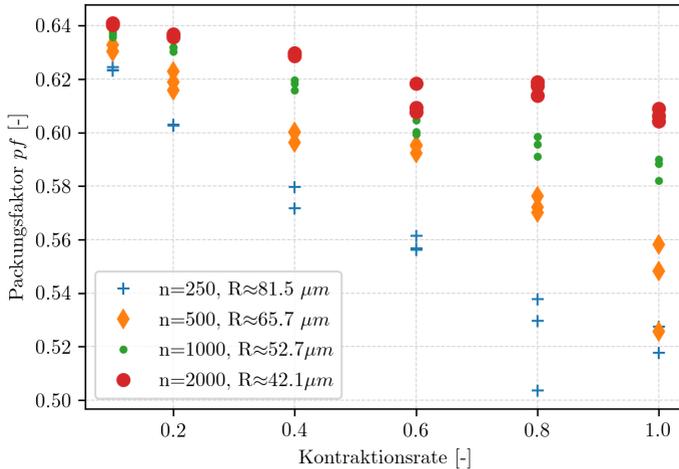


Abbildung 3.3: Einfluss der Kontraktionsrate auf das Verhalten der Packungsdichte von Partikelstrukturen, die über den RCP-Algorithmus generiert sind. Dabei kennzeichnet $n \in \mathbb{N}$ die Anzahl der Partikel im quadratischen Volumenbereich $V_{Box} = 1.0 \text{ mm}^3$ und $R = \text{const.}$ den Radius der jeweiligen Konfiguration.

Das Zentrum Z_0 eines globalen Koordinatensystems befindet sich an einem Eckpunkt der Unterseite der virtuellen Box (siehe Abbildung 3.4). Die Achsen verlaufen entlang der Boxkanten. Dabei entsprechen x - und y -Achse den horizontalen Achsen und die z -Achse läuft entlang der Höhe der Box und ist entgegen der Wirkungsrichtung der Gravitation gerichtet. Die Startposition ist durch $0 \leq x \leq L_x$, $0 \leq y \leq L_y$ und auf Höhe der Boxoberkante $z = L_z$ festgelegt. Die x - y -Startposition eines jeden Partikels kann über Wahrscheinlichkeitsverteilungen bestimmt werden, während die z -Koordinate fest ist. Eine Möglichkeit bietet beispielsweise die Gleichverteilung [135]. Das Verfahren basiert auf dem Zufallsprinzip, so dass jede mögliche Position mit der gleichen Wahrscheinlichkeit eintreten kann. Neben der Festlegung der anfänglichen z -Koordinate sowie der Wahl der Wahrscheinlichkeitsverteilung sind die maximale Anzahl der Partikel $n \in \mathbb{N}$ und die Partikelform festzulegen. Für die Wahl von Kugeln ist für jedes neue Partikel i ein Radius R_i zu wählen.

Dann beginnt der eigentliche Prozess: Unter gravitatorischem Einfluss fallen

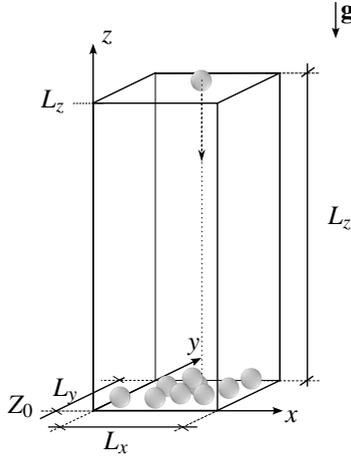


Abbildung 3.4: Quaderförmiges Volumenelement mit den Abmessungen $L_x = L_y$ und $L_z > L_x$, das mit einer festen Anzahl $n \in \mathbb{N}$ sphärischer Partikel nach dem Prinzip des Drop and Roll-Algorithmus (DNR) [19] gefüllt wird.

nacheinander Teilchen von der Oberkante in die Box. Mathematisch wird dieser Fallprozess über eine inkrementelle Reduktion der aktuellen Höhe z_i^l beschrieben mit

$$z_i^{l+1} = z_i^l - \delta z. \quad (3.2)$$

Der Index l kennzeichnet den aktuellen Rechenschritt und i verweist auf das aktuelle Partikel. Das Inkrement δz entspricht der Schrittweite in z -Richtung. Das Teilchen i trifft entweder auf den Boden der Box oder es tritt in Kontakt mit einem bereits vorhandenen Teilchen j . Für den Fall, dass es den Boden berührt, ist $z_i^{l+1} \leq R_i$. Das Teilchen erhält die Koordinaten x_i , y_i und $z_i = R_i$ und bleibt an dieser Position. Es ist stabil gelagert. Die Daten werden gespeichert und das Partikel der Konfiguration hinzugefügt. Der Vorgang startet mit einem neuen Teilchen i . Alternativ zum Bodenkontakt besteht die Möglichkeit eines Kontakts von Partikel i mit einem Partikel j der bis zu diesem Zeitpunkt bestehenden Konfiguration. Der Kontakt existiert, wenn $\delta_n^{ij} \geq 0$ ist, d.h. der direkte Abstand d^{ij} der Mittelpunktskoordinaten der beiden Partikel i und j ist kleiner oder gleich der

Summe ihrer Radien gemäß der Gleichung (2.4). Die geometrische Überlappung δ_n^{ij} ist in diesem Fall abhängig von der Inkrementgröße δz aus Gleichung (3.2). Der Wert von δz ist so klein zu wählen, dass der Suchradius für einen möglichen ersten Kontaktpartner j während des Fallens klein ist. Bei großen Inkrementen δz besteht die Gefahr, dass bei einer sukzessiven Abfrage der Partikelliste² der tatsächliche erste Kontaktpartner nicht als erster erkannt wird und der Algorithmus verfälscht wird. Der Iterationsprozess mit dem Inkrement δz induziert eine Überlappung mit j , die es im Nachgang nach Gleichung (2.5) zu korrigieren gilt. Relevant ist der Punktkontakt zwischen Partikel i und j bzw. die korrekte z -Position, für die $\delta_n^{ij} = 0$ gilt. Alternativ lässt sich diese z -Position von Partikel i mit Hilfe zweier Winkel Ψ und Θ definieren (siehe Abbildung 3.5). Die Position von Partikel j im Raum ist bekannt. Im Zentrum von j wird ein lokales Koordinatensystem festgelegt, dessen Achsen \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} parallel zu denjenigen des globalen Koordinatensystems x , y , z verlaufen. Die x - y -Werte von Partikel i und j werden jeweils auf die lokale \bar{z}_0 -Ebene projiziert. Deren Verbindungsgerade heißt g . Ausgehend vom lokalen Koordinatensystem entspricht Ψ dem Winkel auf der \bar{z}_0 -Ebene, der von der lokalen \bar{x} -Achse hin zu g eingeschlossen wird. Die Gerade f verbindet die Zentren von j und i . Der Winkel Θ wird von der lokalen \bar{z} -Achse hin zu f eingeschlossen. Die korrigierte Position von i lautet:

$$x_i = x_j + (R_i + R_j) \cdot \cos(\Theta) \cdot \cos(\Psi), \quad (3.3)$$

$$y_i = y_j + (R_i + R_j) \cdot \cos(\Theta) \cdot \sin(\Psi), \quad (3.4)$$

$$z_i = z_j + (R_i + R_j) \cdot \sin(\Theta) \quad (3.5)$$

und steht in Abhängigkeit von beiden Winkeln. Die Gerade f und die \bar{z} -Achse definieren zudem zusammen eine vertikale Ebene E im Raum. Die Schnittkurve

² Die Implementierung im Code *kitGran* folgt der Vorschrift, eine Liste aller bereits existierender Partikel, d.h. potentieller Kontaktpartner, nacheinander durchzugehen. Die Position des tatsächlichen Kontaktpartners könnte womöglich am Ende der Liste sein, während ein anderes Partikel in naher Umgebung früher abgefragt wird, aber nicht dem wahren Kontaktpartner entspricht. Unerwünschte Partikelüberlappungen wären die Folge.

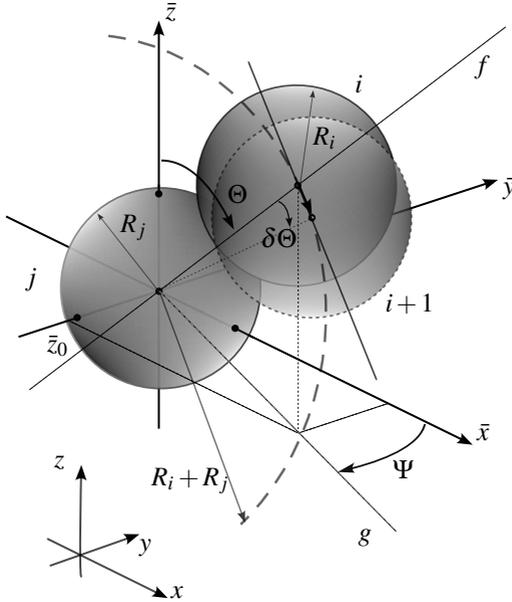


Abbildung 3.5: Erstmaliger Kontakt von Partikel i mit einem bereits existierenden Partikel j . Definition der Position von Partikel i im dreidimensionalen Raum in Abhängigkeit von den Winkeln Θ und Ψ in Bezug auf die Position von j . Verweis auf den nachfolgenden Rollprozess in Abhängigkeit von dem Winkelinkrement $\delta\Theta$ über die Konfiguration $t+1$ als nächsten Iterationsschritt im Ablauf des DNR-Algorithmus.

von E und einer virtuellen Kugel, deren Mittelpunkt mit dem von j zusammenfällt oder im Ursprung des lokalen Koordinatensystems liegt und deren Radius $R_i + R_j$ ist, entspricht der Rollkurve von Partikel i auf Partikel j . Vom lokalen Koordinatensystem ausgehend lässt sich diese Rollkurve alternativ durch Ψ und Θ eindeutig definieren. Eine neue Konfiguration i während des Rollens lässt sich über eine inkrementelle, hinreichend kleine Winkeländerung von Θ um $\delta\Theta$ beschreiben:

$$x_i = x_j + (R_i + R_j) \cdot \cos(\Theta + \delta\Theta) \cdot \cos(\Psi), \quad (3.6)$$

$$y_i = y_j + (R_i + R_j) \cdot \cos(\Theta + \delta\Theta) \cdot \sin(\Psi), \quad (3.7)$$

$$z_i = z_j + (R_i + R_j) \cdot \sin(\Theta + \delta\Theta). \quad (3.8)$$

Die Rollbahn von i auf j ist damit eindeutig festgelegt. Der Rollprozess dauert solange an bis Partikel i Kontakt mit dem Boden oder einem zweiten Partikel k erlangt.

In Bodenkontakt ist Partikel i stabil gelagert, im Kontaktfall rollt es entlang einer neu zu definierenden Rollkurve, die durch die zwei Kontaktpartner j und k beeinflusst wird. Illustriert ist dieses Szenario in Abbildung 3.6. Die Zentren der einzelnen Partikel i , j und k sind über die Ortsvektoren \mathbf{I} , \mathbf{J} und \mathbf{K} bezogen auf das globale Koordinatensystem x , y , z gekennzeichnet. Daneben definiert ein Vektor \mathbf{JI} Richtung und Länge von Punkt J zu Punkt I . Die zuvor genannten Punkte legen eine eindeutige Ebene IJK im Raum fest, die mit rollendem Partikel i um die JK -Gerade rotiert. Der Punkt T ist derjenige Punkt auf der Verbindungslinie JK , der als Schnittpunkt mit einer zu JK orthogonalen Geraden, die durch das Zentrum von i verläuft, entsteht. Mathematisch lässt sich T u.a. mit Hilfe des Skalarproduktes aus den Vektoren \mathbf{JI} und \mathbf{JK} errechnen:

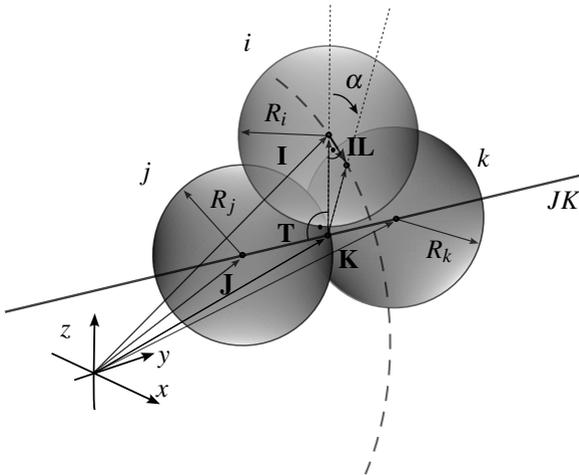


Abbildung 3.6: Definition der Position von Partikel i im dreidimensionalen Raum, welches in Kontakt mit zwei Partikeln j und k steht. Geometrische Beschreibung des Rollprozesses von Partikel i , dessen Rollkurve von j und k bestimmt wird.

$$\mathbf{T} = \mathbf{J} + \mathbf{JK} \frac{(\mathbf{JI} \cdot \mathbf{JK})}{|\mathbf{JK}|^2}. \quad (3.9)$$

Dabei sind \mathbf{T} und \mathbf{J} Ortsvektoren der jeweiligen Punkte und das Multiplikationszeichen von $\mathbf{JI} \cdot \mathbf{JK}$ kennzeichnet das Skalarprodukt der beiden Vektoren. Die aktuelle Rollkurve oder die Bahn der Zentrumsposition von Partikel i ist eine Kreisbahn um den Punkt T mit dem Radius $|\mathbf{TI}|$. Auch diese Bewegung wird inkrementell beschrieben. Das gelingt mit Hilfe eines zu \mathbf{TI} und auch zur gesamten rotierenden Ebene IJK orthogonalen Vektors \mathbf{IL} , der in jedem Schritt der tangentielle Vektor zur Rollkurve von i ist. Der Punkt L soll auf genannter Bahn liegen. Diese lässt sich mathematisch über das Vektorprodukt von \mathbf{TI} und \mathbf{JK} ausdrücken. Zunächst wird ein Winkel α definiert, welcher von den Vektoren \mathbf{TI} und \mathbf{TL} eingeschlossen wird. Er ist hinreichend klein zu wählen, um die Rollkurve von i in infinitesimalen Inkrementen zu beschreiben und einen nächsten Partikelkontakt so früh wie möglich zu erkennen.

Der neu eingeführte Vektor \mathbf{TL} lässt sich über den Zusammenhang

$$\mathbf{TL} = \mathbf{TI} + \mathbf{IL} = \frac{\mathbf{TI} \times \mathbf{JK}}{|\mathbf{TI} \times \mathbf{JK}|} |\mathbf{TI}| \tan(\alpha) \quad (3.10)$$

ausdrücken, mit

$$\mathbf{L} = \mathbf{T} + \frac{\mathbf{TL}}{|\mathbf{TL}|} |\mathbf{TI}| \quad (3.11)$$

als neue Zentrumsposition von Partikel i nach einer Rotation um den Winkel α . Partikel i rollt weiter auf der Suche nach einem dritten Kontakt m . Ohne m gefunden zu haben, ist es möglich, dass i aufgrund einer bestimmten Lageposition von j und/oder k zu einem der beiden den Kontakt verliert und weiterfällt. Dieses Szenario tritt ein, falls zwei oder sogar alle z -Koordinaten von i, j, k identisch sind. In diesem Fall gehen die bis dahin existierenden Kontakte verloren. Findet Partikel i währenddessen jedoch einen dritten Kontakt zu m , besteht die Möglichkeit einer stabilen Konfiguration. Drei Kontakte sind unbedingt notwendig, um Stabilität zu gewährleisten.

Es ist jedoch zusätzlich erforderlich, ein Stabilitätskriterium einzuhalten, welches

in Abbildung 3.7 veranschaulicht ist. Alle Koordinaten der Kugelzentren von i ,

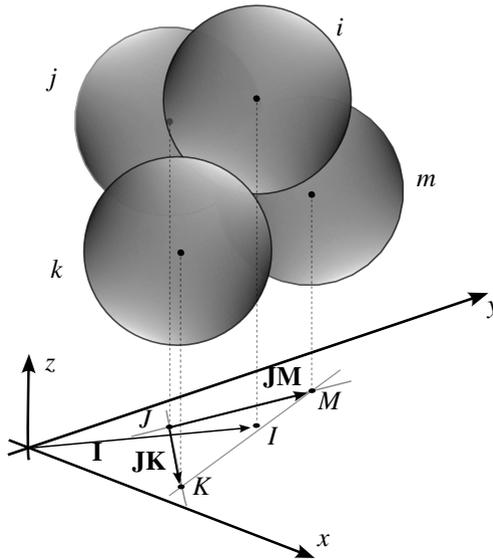


Abbildung 3.7: Mögliche Lagebeziehung von Partikel i und drei Kontaktpartnern j , k und m . Kontrolle hinsichtlich einer stabilen Lagerung von i mit Hilfe eines Stabilitätskriteriums, welches sich auf das Dreieck JKM der projizierten Kontaktpartnerzentren j , k , m bezieht.

j , k , m werden in die x - y - 0 -Ebene projiziert. Der z -Wert wird hierbei willkürlich zu Null gewählt. Befindet sich der zu Partikel i zugehörige projizierte Punkt I innerhalb des Dreiecks JKM , so ist das Partikel i stabil gelagert. Diese Aussage lässt sich in den mathematischen Kontext überführen. Abbildung 3.7 zeigt das Dreieck JKM . Für zwei skalare Variablen $r, s \in \mathbb{R}^+$ soll gelten:

$$(i) : r \leq 1.0, \quad (ii) : s \leq 1.0, \quad (iii) : s + r \leq 1.0. \quad (3.12)$$

Als Vorfaktoren der beiden Vektoren \mathbf{JK} und \mathbf{JM} nehmen sie Einfluss auf deren Länge. Nun wird der Ortsvektor \mathbf{I} zu dem Punkt I der Summe beider Vektoren gleichgesetzt, die durch r und s skaliert werden:

$$r \cdot \mathbf{JK} + s \cdot \mathbf{JM} = \mathbf{I}. \quad (3.13)$$

Erfüllen r und s in Gleichung (3.13) alle Bedingungen (i), (ii) und (iii) gemäß Gleichung (3.12), so befindet sich Punkt I innerhalb des Dreiecks JKM und Partikel i ist stabil gelagert. Ist jedoch bereits eine der Bedingungen nicht erfüllt, wird Partikel i erneut dem Fall- und/oder Rollprozess ausgesetzt. Eine weite-

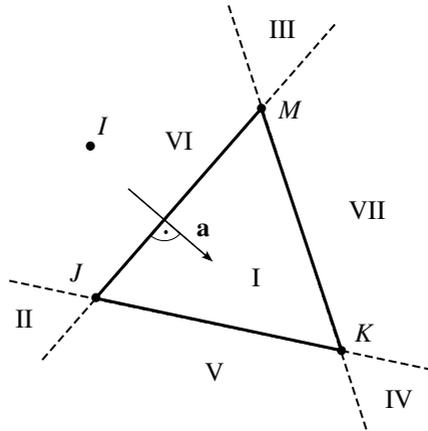


Abbildung 3.8: Projektion der Zentrumskoordinaten I, J, K, M aller Kontaktpartner j, k, m von Partikel i in die $z = 0$ -Ebene. Kontrolle des Stabilitätskriteriums, welches besagt, dass Partikel i stabil gelagert ist, sofern es sich innerhalb des Dreiecks JKM , d.h. in Zone I, befindet. Die Zonen II-VII legen andernfalls den weiteren Rollprozess von Partikel i fest.

re Abbildung 3.8 zeigt das projizierte Dreieck JKM aus der z -Draufsicht. Die eingezeichneten Bereiche I bis VII kennzeichnen die möglichen Lagepositionen von Partikel i mit dem Zentrumspunkt I zu den Kontaktpartnern j, k, m mit den jeweils projizierten Punkten J, K, M . Aus der Abbildung wird deutlich, dass Lageposition I das Stabilitätskriterium stets erfüllt. Falls sich Partikel i dort befindet,

verharrt es in dieser stabilen Position. Für den Fall, dass Punkt I außerhalb des Dreiecks JKM liegt, gilt es I einem der sechs verbleibenden Bereiche II bis VII zuzuordnen, um den weiteren Fall- und/oder Rollprozess mathematisch beschreiben zu können.

Ein mögliches Vorgehen wird nun erläutert: Ein sich auf gleicher Ebene befindender Vektor \mathbf{a} sei orthogonal zu \mathbf{JM} . Nun wird das Skalarprodukt von $\mathbf{JK} \cdot \mathbf{a} = a$ und $\mathbf{JI} \cdot \mathbf{a} = b$ berechnet. Gilt $ab > 0$, befinden sich I und K auf derselben Seite des Verbindungsvektors \mathbf{JM} . Im anderen Fall liegt \mathbf{JM} zwischen den beiden Punkten. Nach dieser Vorgehensweise bezogen auf die restlichen Verbindungsvektoren der Punkte J, K, M lässt sich die Position von I eindeutig einem der sechs Bereiche II bis VII zuordnen. Daraus lässt/lassen sich der/die verbleibende/n Kontaktpartner für ein Weiterrollen von i bestimmen.

Der Prozess ist beendet, sobald Partikel i Bodenkontakt erlangt oder das Stabilitätskriterium erfüllt ist. Danach fällt ein neues Partikel i in die Box. Ist die maximale vordefinierte Anzahl n von Partikeln erreicht, stoppt das gesamte Verfahren. Anschließend kann die Höhe L_z der gesamten Box variiert werden, um eventuelle Hohlräume abzuschneiden und/oder Partikel zu eliminieren, denn wenn dann deren Zentrumskoordinaten nach dem Abschneiden außerhalb der Boxgrenzen liegen, werden diese Partikel nicht mehr in der Konfiguration berücksichtigt.

In dieser Implementierung wird eine periodische Anordnung der Partikel in beiden horizontalen Raumrichtungen vorgeschrieben. Damit gilt für jedes Partikel, welches die Box in horizontaler Richtung während dem Ablauf des Algorithmus verlassen wird (aufgrund eines Rollprozesses auf der Suche nach einer stabilen Position), dass es sich auf der gegenüberliegenden Seite wieder in die Box hineinbewegt. Der Bewegungsprozess wird erst durch ein erfülltes Stabilitätskriterium beendet, d.h. das betroffene Partikel ist stabil gelagert. Besonders ist hier, dass Partikel, die ihre stabile Lagerung innerhalb der Box eingenommen haben und deren Zentren sich im Abstand von $< 2R$ zu den horizontalen Boxwänden entfernt befinden, als periodische Partikel auf die gegenüberliegende Seite projiziert und als virtuelle Partner definiert werden. Die Umgebung $2R$ definiert den Suchraum, in dem ein potentieller Kontaktpartner während eines Rollprozesses anzutreffen ist. Im folgenden Abschnitt wird eine Möglichkeit vorgestellt, die

Periodizität auch in Fallrichtung zu fordern, um ein Kriterium für ein RVE zu erfüllen.

3.1.2.1 Herstellung der Periodizität in Fallrichtung

Im Gegensatz zum RCP [17, 18], bei dem die Periodizität in allen Raumrichtungen von Prozessbeginn an eingefordert wird, ist dies für den DNR nur für die zur Fallrichtung orthogonalen Raumrichtungen möglich. Die fehlende Periodizität in Fallrichtung muss durch einen nachfolgenden, separaten Schritt erzeugt werden. Ohne Periodizität in alle Raumrichtungen kann ein Volumenelement nicht repräsentativ für den Ausschnitt einer Gesamtstruktur aus dem Inneren sein. Für die Herstellung der Periodizität in Fallrichtung wird in dieser Arbeit die DEM herangezogen. Für den allgemeinen Verfahrensablauf dieser Methode wird auf Kapitel 2.1.4 verwiesen.

Eine Box wird nach dem DNR-Algorithmus mit gleichgroßen sphärischen Partikeln gefüllt, die alle über den Radius R definiert sind. Der Volumenbereich besitzt die Abmessungen $L_x = L_y$ und $L_z \gg L_x \in \mathbb{R}^+$. Abbildung 3.9 illustriert den im Folgenden beschriebenen Ablauf, worin die Konfiguration (I) das Resultat des sequentiellen DNR-Algorithmus nach dem Füllen zeigt, in dem die dunkel markierten Kugeln den periodischen Partikeln entsprechen. Aus dem ursprünglichen System (I) wird ab einer bestimmten Höhe z_0 ein Volumenelement herausgeschnitten. Die Höhe z_0 gilt fortan als Position der Unterseite des herausgeschnittenen Volumenelements aus dem ursprünglichen System. Die Einflusskriterien zur gezielten Wahl von z_0 sind im folgenden Unterkapitel erläutert. Fortan gilt der Ausschnitt (II) mit den sich darin befindenden Partikeln als das relevante Volumenelement. Die Position der einzelnen Partikelzentren bestimmt, welches Partikel der Konfiguration zuzuordnen ist. Denn vor allem an den Rändern überschreiten Partikelvolumina mehrfach die Boxgrenzen. Befinden sich deren Zentrumskoordinaten außerhalb des Volumenbereichs, so werden diese Partikel von der Konfiguration ausgeschlossen. Ausschließlich Partikel, deren Zentren sich innerhalb der virtuellen Box befinden, definieren eine Initialstruktur und sind in Abbildung 3.9 (I)-(IV) hellgrau gekennzeichnet.

Im vorliegenden Beispiel wird das Verhältnis der Boxdimensionen zum Radi-

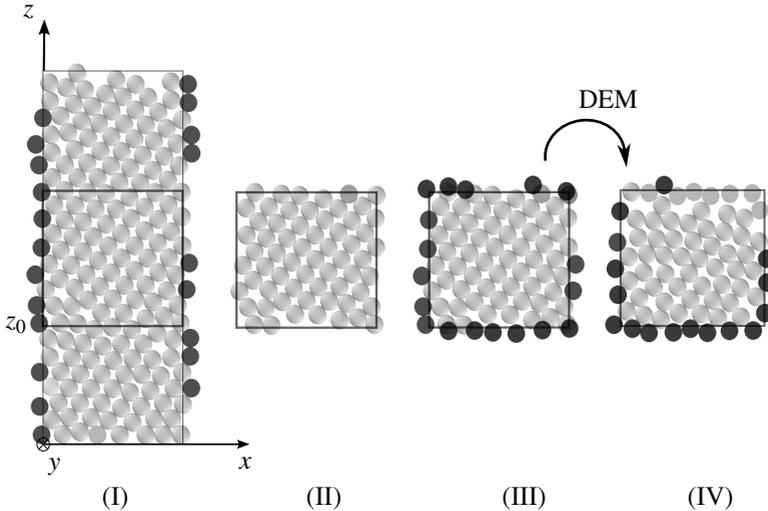


Abbildung 3.9: Herstellungsvariante eines in allen Raumrichtungen periodischen RVEs, welches auf der Generierung einer Partikelstruktur über den DNR-Algorithmus beruht. (I) Auffüllen einer virtuellen Box ($L_x = L_y$, $L_z \gg L_x$) auf der Basis des DNR-Algorithmus mit dunkelgrau gekennzeichneten periodischen Partikeln; (II) Ausschnitt einer Volumensektion inklusive der darin liegenden Partikel(-zentren) - hellgraue Partikel; (III) Einforderung der periodischen Randbedingungen in allen Raumrichtungen; (IV) Eliminierung der Überlappungen an der Ober- und Unterkante der Box mit Hilfe der Diskreten Elemente Methode zur Herstellung einer spannungsfreien repräsentativen Partikelkonfiguration.

us der Partikel mit $R/L_x = 0.1$ und $L_z/L_x = 5.0$ festgelegt. Das Volumenelement wird ab einer z -Position z_0 herausgeschnitten und besitzt selbst die Abmessungen $[L_x, L_y, h]$. Diese exemplarische Partikelansammlung innerhalb des Volumenausschnitts beinhaltet 140 Partikel. Die Volumenelementhöhe $h \in \mathbb{R}^+$ gilt als variabel. In Gegenüberstellung zu RVEs mit mehr als 250 Partikeln, die in dieser Arbeit Anwendung finden, ist die vorliegende Anzahl von 140 vergleichsweise gering. Zur Demonstration der Erzeugung einer periodischen Anordnung in allen Raumrichtungen gilt sie jedoch als repräsentativ. Dem Leser soll der allgemeine

Verfahrensablauf zur Produktion eines RVEs, welches im Rahmen des DNR-Algorithmus generiert wird, vermittelt werden.

Um die Periodizität in Bezug auf das Volumenelement in Konfiguration (II) auch in z -Richtung zu erzeugen, wird die Randbedingung in dieser Richtung auferlegt. Das bedeutet, dass jegliche Partikel, deren Zentren zwar innerhalb der Boxabmessungen liegen, ihre Volumina die Boxgrenzen jedoch überschreiten, auf die jeweils gegenüberliegende Boxseite projiziert werden. Das hat durch den nicht periodischen Aufbau in Fallrichtung zur Folge, dass sich Partikel an Ober- und Unterkante der Box mit virtuell projizierten Partikeln überlappen. Veranschaulicht ist dieser Eingriff in Konfiguration (III). An den Boxkanten in z -Richtung sind starke Überlappungen der periodischen Partikel (dunkelgrau) und den realen Partikeln sichtbar. Nach einer Kontaktkraftdefinition, die den Vorschriften der DEM folgt, rufen plötzlich auftretende Überlappungen Kontaktkräfte hervor. Das Partikelsystem steht unter Spannung. Um alle Kriterien eines RVEs einzuhalten, müssen diese Spannungen beseitigt werden, was mit Hilfe der DEM gelingt. Das Verfahren ermöglicht die Produktion einer überlapp- und damit spannungsfreien Konfiguration unter der Annahme von periodischen Randbedingungen in allen Richtungen. Das Partikelsystem unterliegt im noch aktuellen Zustand (III) keinen zusätzlichen äußeren Einflüssen, d.h. Volumenveränderungen der Box oder Krafteinwirkungen sind auszuschließen. Die künstlich erzeugten Überlappungen setzen das System unter Spannung. Das System strebt eine energetisch günstigere, nahezu spannungsfreie Konfiguration an, wodurch eine interne Bewegung der Teilchen erzeugt wird. Das bedeutet, dass durch den Bewegungsprozess die Spannungen abgebaut werden. Die DEM-Simulation dauert solange an, bis das System einen Zustand erreicht, in dem nahezu keine kinetische Energie mehr vorhanden ist. Die Energie wird im numerischen Verfahren kontrolliert bis sie eine festgelegte Toleranzschwelle unterschreitet. Darunter ist der Energiewert vernachlässigbar klein. Die Konfiguration entspricht nahezu einem Gleichgewichtszustand der Struktur. Die Implementierung folgt zusätzlich der Vorschrift, dass alle Überlappungen unterhalb eines festgelegten Toleranzwertes $\delta_n^{TOL} > 0$ liegen müssen. Dieser Wert definiert auf numerische Weise die obere Grenze einer überlappfreien Partikelkonfiguration. Es gilt $\delta_{n,max} < \delta_n^{TOL}$. Ist dieses Kriterium

für das gesamte Partikelsystem erfüllt, steht die aktuelle Konfiguration als periodische, nahezu spannungsfreie Ausgangsstruktur für weitere Simulationen zur Verfügung.

Durch die Einforderung der Periodizität findet unter Anwendung des DEM-Verfahrens eine Partikelumordnung statt. Die Konfiguration (IV) ist nicht mehr identisch zu (II). Aufgrund einer weitaus höheren Anzahl von Partikeln, die fortan in DEM-Simulationen in dieser Arbeit vorausgesetzt wird, sind die internen Bewegungen vergleichsweise gering, da jegliche zu eliminierende Überlappungen nur an der Ober- und Unterseite der Box auftreten können. Die Positionen der Partikel innerhalb der Box bleiben nahezu unverändert. Damit ist anzunehmen, dass die Eigenschaften einer DNR-Struktur, die über die DEM modifiziert wird, größtenteils erhalten bleiben. Konfiguration (IV) zeigt als stark vereinfachte Abbildung das endgültige repräsentative Volumenelement, welches auf Basis des DNR-Algorithmus und anschließender DEM-Modifizierung zur Erzeugung einer periodischen Anordnung in allen Raumrichtungen generiert werden kann.

3.1.2.2 Einflussnahme auf die Packungsdichte

Die Packungsdichte ist mathematisch als Packungsfaktor pf gemäß Gleichung (2.3) definiert. Die dichteste Packung wird erreicht, wenn der Volumenbereich bei engster Lagerung den kleinst möglichen Raum einnimmt. Für monoskalige Kugelstrukturen liegt der maximale Packungsfaktor ungefähr bei 74% [136]. Dabei ist das System aus hexagonalen (sechseckig angeordneten) Kugelschichten aufgebaut, d.h., jede einzelne Kugel wird von sechs Kontaktpartnern innerhalb der Schicht und von jeweils drei Kugeln aus der oberen und unteren Schicht punktuell berührt. Die Koordinationszahl bezeichnet die Summe aller Partikel, die mit einem betrachteten Partikel in Kontakt stehen. In dieser Anordnung besitzt sie den Wert 12. Diese und zahlreiche alternative mögliche Partikelanordnungen sind für die Kristallographie von großer Bedeutung. Damit lassen sich reale Stapelsysteme kleinster Teilchen, wie Atome oder Moleküle, etc., beschreiben. Dazu zählt beispielsweise die Gitterstruktur von Kristallen. Deren Aufbau folgt dem Prinzip der Minimierung des Volumens, d.h. idealerweise stellt sich

eine möglichst dichte Konfiguration ein [137].

In Realität weichen die Strukturen jedoch von einer idealen Anordnung ab, was als Gitterdefekt bezeichnet wird. Bezogen auf alternative reale granulare Partikelansammlungen, wie Sand, Schütthaufen aus Kies, aber auch der mikroskopische Aufbau einer Elektrode einer Lithium-Ionen-Batterie, lassen sich vermehrt Unstetigkeiten bis hin zu völliger Strukturlosigkeit feststellen. Der Aufbau einer Kathode zählt zu derartigen granularen Systemen, die eine vollkommen regellose Struktur aufweisen. Die Mathematik hat sich der Aufgabe gewidmet, solche Kugelpackungen auf unterschiedlichste Weise generieren zu können. Dazu zählen die aufgeführten Algorithmen, der RCP- und der DNR-Algorithmus. Der RCP (vgl. Kapitel 3.1.1) zeichnet sich durch die besondere Eigenschaft aus, eine auf dem Zufallsprinzip beruhende, dichte Kugelpackung zu produzieren, die einen maximalen Packungsfaktor von knapp 64% [136, 138] erreichen kann. Die Kontraktionsrate zählt zu den wesentlichen Parametern, die Einfluss auf die Packungsdichte einer über den RCP-Algorithmus generierten Struktur ausüben. Die Packungsdichte einer durch den DNR produzierten Initialstruktur erreicht eine maximale Packungsdichte von circa 57.8% [19]. Eine mögliche Einflussnahme auf die Dichte der Struktur wird an dieser Stelle präsentiert, um die Charakteristiken dieses Algorithmus besser verstehen zu können. Ziel ist es, eine solche Struktur für mechanische Kompressionsstudien im Rahmen der DEM zu nutzen. Einflussparameter auf den DNR-Algorithmus sind u.a. die Wahrscheinlichkeitsfunktion, über die die x - y -Startposition eines Teilchens vor dem Fall festgelegt wird, die Geometrie und Größe jedes einzelnen Partikels, der Ablauf des Herausschneidens eines Volumenelements ab der Höhe z_0 und die Wahl von z_0 sowie eine nachträgliche Variation der Höhe h dieses Volumenelements. Da in dieser Arbeit ausschließlich kugelförmige Partikel betrachtet werden, wird der Aspekt der Geometrie nicht näher erläutert. Daneben hat auch ein künstlich initiiertes Schütteln Auswirkungen auf die Packungsdichte der Gesamtstruktur. Die genannten Einflussfaktoren werden fortan näher erläutert.

Untersuchung der Position der Höhe z_0 des Volumenelements sowie der

Volumenelementhöhe h Um einen Einfluss auf die Packungsdichte einer Initialstruktur, die über den DNR-Algorithmus generiert ist, ausüben zu können, muss zunächst der eigentliche Verfahrensablauf dieses Algorithmus hinterfragt und das Verhalten verstanden werden. Der DNR-Algorithmus ahmt einen realen, gravitationsbedingten Prozess auf numerische Weise nach. Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der x - y -Startposition wird die Gleichverteilung gewählt. Die ersten Teilchen fallen auf den Boden der Box. Nach und nach entstehen ein oder mehrere kegelförmige Partikelhaufen und die nachkommenden Partikel unterliegen vermehrt dem Rollprozess, bis sie eine stabile Position gefunden haben. Örtliche Begrenzungen in Form von starren oder periodischen Randbedingungen hemmen den Wegrollprozess. Ab einem gewissen Punkt ist der Boden vollständig bedeckt. Die Teilchen stapeln sich aufeinander auf und füllen das Volumenelement. Alle sich am Boden befindenden Partikel bilden das Fundament der Gesamtstruktur. Bei gleicher Größenverteilung aller Partikel mit $R = \text{konst.}$ resultiert eine Partikelansammlung auf gleicher Ebene, dem Boden, die Einfluss auf den weiteren Aufbau der Struktur ausübt. Dieser Effekt des Bodens auf die Struktur ist örtlich begrenzt. Aus diesem Grund wird der Bodeneffekt als eine Eigenschaft definiert, die im Hinblick auf die Generierung eines RVEs, das einen Ausschnitt aus einer kontinuierlichen Partikelstruktur darstellen soll, auszuschließen ist. Dazu ist es notwendig die Höhe z_0 ausfindig zu machen, ab der der Einfluss des Bodens vernachlässigbar wird. Dazu wird eine Studie durchgeführt, die in Abbildung 3.10 illustriert ist:

Eine Box besitzt die Abmessung $L_x = L_y = 1.0\text{mm}$, $L_z = 5L_x$ und wird mit monoskaligen sphärischen Partikeln gefüllt. Zu unterscheiden sind sechs Partikelstrukturen, die sich durch die Wahl der Radien unterscheiden. Pro Radius werden jeweils fünf Strukturen generiert. Anschließend werden allen Konfigurationen Ausschnitte ausgehend von unterschiedlichen Positionen z_0 entnommen. Ab z_0 startet die eigentliche Höhe h der einzelnen Volumenelemente. Der Wert h gilt als veränderliche Variable und beeinflusst die Packungsdichte der auf diese Weise erzeugten Volumenelemente ebenfalls. Abbildung 3.11 veranschaulicht die Verläufe von gemittelten Werten der Packungsfaktoren pf in Abhängigkeit von der Volumenelementhöhe h . Die Mittelung bezieht sich auf die jeweiligen

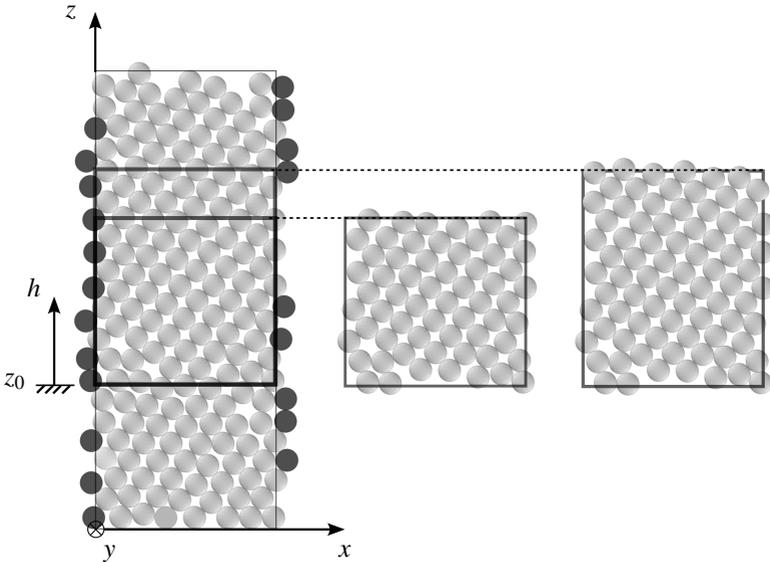


Abbildung 3.10: Erste Schritte zur Produktion eines RVEs über den DNR-Algorithmus: Ausschnitte von Volumenelementen ab der Position z_0 aus einer hohen Box (links), die in der Volumenelementhöhe h veränderlich sind (hellgrau: reale Partikel, dunkelgrau: periodische Partikel). Ab z_0 ist der Einfluss auf die Struktur, die anfangs der Boden induziert, vernachlässigbar. Die Einforderung der Periodizität ist der noch fehlende Schritt zur Produktion des RVEs.

fünf Strukturen mit gleichem Radius. Abgebildet sind zusätzlich die jeweiligen Fehlerabweichungen. Deutlich ist, dass sich der Verlauf von pf für Volumenelemente mit $z_0 = 0.0\text{mm}$ zu den restlichen Verläufen stark unterscheidet. Für große Radien ist diese Abweichung am stärksten. Das zeigen vor allem die zugehörigen Kurven in (e) und (f) aus Abbildung 3.11. Diese Differenz wird durch die ebene Partikelschicht am Boden verursacht. Der Bodeneffekt reduziert die Packungsdichte. Erst eine Zunahme der Höhe $h \geq L_x$ dieses Volumenelements ermöglicht einen Einfluss auf die Packungsdichte und zeigt eine starke Zunahme mit der Tendenz zum maximal möglichen Packungsfaktor von 0.578 bezogen auf den DNR-Algorithmus, da das Verhältnis der bodennahen Schicht zum Volumen ohne Bodeneffekt zunimmt. Interessant ist, dass Volumenelemente mit

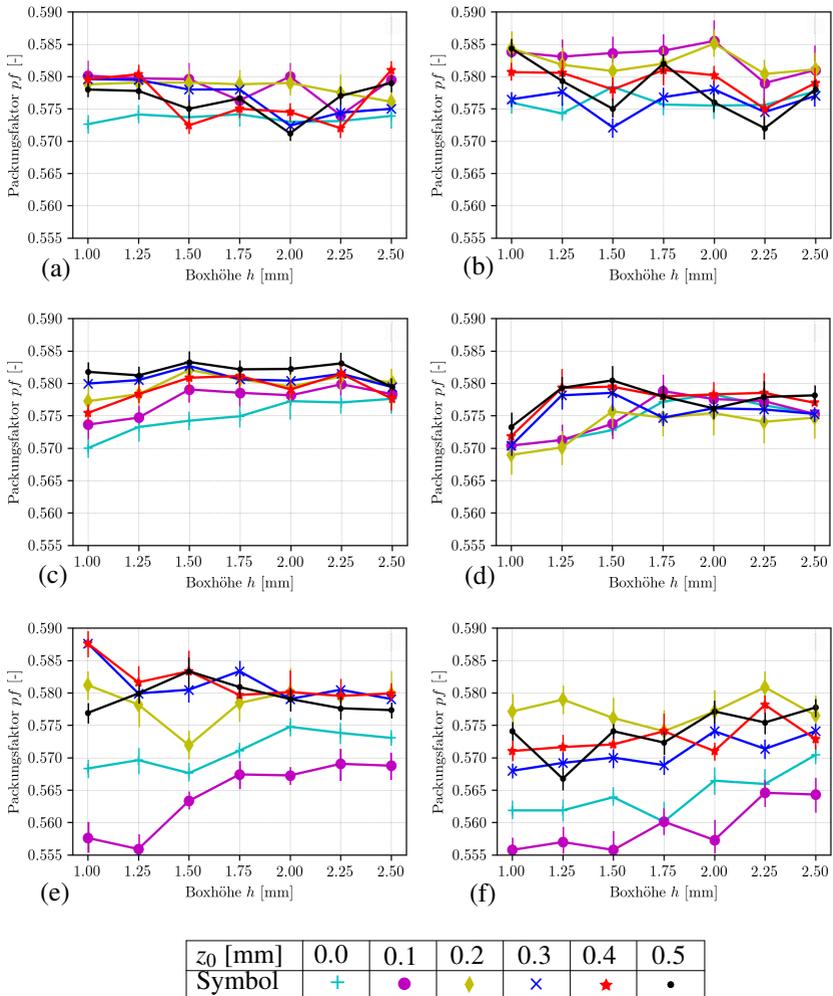


Abbildung 3.11: Entwicklung des gemittelten Packungsfaktors pf mit variierender Höhe h bezogen auf Volumenelemente, die ab einer z -Position z_0 aus einer DNR-Partikelstruktur in einer hohen Box herausgeschnitten werden. Die ursprünglichen Boxabmessungen lauten $[L_x = L_y = 1.0\text{mm}]$ und $L_z \gg L_x$, die des Volumenelements betragen $[L_x, L_y, h]$ und die Wahl von Radius zu L_x beträgt: (a) $R/L_x = 0.04$, (b) $R/L_x = 0.05$, (c) $R/L_x = 0.06$, (d) $R/L_x = 0.07$, (e) $R/L_x = 0.08$, (f) $R/L_x = 0.09$.

größeren Partikeln ((e) und (f)) ab $z_0 = 0.0$ mm trotzdem eine höhere Packungsdichte aufweisen als jene mit $z_0 = 0.1$ mm. Das bedeutet, dass die Partikelschicht am Boden dichter gepackt ist. Mit steigender Höhe h des Volumenelements entsteht eine Abnahme der Packungsdichte, bis schließlich eine Strukturverdichtung und Konsistenz im Aufbau der Partikel entsteht. Für alle anderen Konfigurationen in Abbildung 3.11 mit $z_0 \geq 0.2$ mm ist eine Abweichung zum Grenzwert der Packungsdichte 0.578 weniger stark ausgeprägt. Die Kurven für große Radien in (e), (f) weisen eine höhere Fluktuation in Gegenüberstellung zu (a), (b) und (c), (d) auf. Ein Vergleich von (a), (b) und (c), (d) zeigt für erstere eine höhere Fluktuation. Die Beobachtungen weisen auf das Verhältnis von Radius R zu den Boxabmessungen hin. Es ist von Bedeutung, welche Dimension die Partikel im Vergleich zum Volumenelement besitzen, um aussagekräftige Ergebnisse aus den Studien der Packungsdichte ziehen zu können und final, ein RVE zu definieren. Ein Verhältnis von $R/L_x \approx 1/20$ lässt sich als konservative Annahme aus den Resultaten ableiten. Für größere Verhältnisse entsprechen solche Volumelemente offensichtlich weniger den Anforderungen eines RVEs, da immer stärkere Fluktuationen im Verlauf der Packungsdichte erkennbar sind.

Tabelle 3.1 listet die den Radien zugehörigen Werte z_0 auf, ab denen der Bodeneffekt vernachlässigbar ist, d.h. eine nahezu vernachlässigbar kleine Abweichung zum linearen Verlauf des Packungsfaktors mit der Tendenz zu 0.578 vorhanden ist. Daneben ist das Verhältnis R/z_0 notiert. Der Mittelwert beträgt $(\overline{R/z_0}) \approx 0.27$. An dieser Stelle wird eine konservative Annahme getroffen, d.h. der Ausschluss des Bodeneffekts soll auf einer sicheren Annahme beruhen. Daher wird ein Verhältnis von

$$\frac{R}{z_0} = \frac{1}{5} \quad (3.14)$$

gewählt³. Das Fazit lautet: Ab einer Höhe von $z_0 = 5R$ für $L_x = L_y = L = 1.0$ [-] und $R \approx L/20$ ist der Bodeneffekt und damit auch sein Einfluss auf die Packungsdichte auszuschließen.

Die Untersuchung der Variation der Höhe h eines Volumenelements rückt in den Fokus der Diskussion, für welches der Einfluss des Bodens ab sofort ausgeschlossen wird. Es gilt $z_0 > 5R$ und $R \approx L/20$. Für jede Konfiguration startet h mit einem Wert von $h = L = 1.0$ mm, was in diesem Beispiel einem würfelförmigen Volumenelement entspricht. Die Abweichungen vom Verlauf von pf zu dem Grenzwert von 0.578 werden mit ansteigendem Wert von h geringer. Ab $h \approx 2.0L$ unterschreiten die Abweichungen zu 0.58 knapp 1%, weshalb dieser Wert von h als die Höhe angenommen wird, die die minimale Höhe eines im Rahmen des DNR-Algorithmus generierten Volumenelements definiert. Die finalen Abmessungen lauten $[L, L, 2L]$. Nach Einforderung der Periodizität in allen Raumrichtungen nach Kapitel 3.1.2.1 darf das Volumenelement als repräsentativ mit Blick auf die Packungsdichte betitelt werden.

Tabelle 3.1: Einfluss des Bodens auf den Aufbau der Struktur.

Radius	Position der Boxunterseite	R / z_0
$R [mm]$	$z_0 [mm]$	[-]
0.04	0.1	0.4
0.05	0.2	0.25
0.06	0.2	0.3
0.07	0.3	0.23
0.08	0.2	0.4
0.09	0.2	0.45
$\sim L_x/20$	$\sim 5R$	$(\overline{R/z_0}) \approx 0.27$

³ Diese Annahme beruht auf weiteren Studien, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Eine Variation der Anzahl der Partikel des Gesamtsystems, der Radien sowie der Höhe z_0 fand dabei statt. Das hier vorgestellte Beispiel dient lediglich demonstrativen Zwecken, während die finale Definition (3.14) die Ergebnisse aller Studien involviert.

Gleichverteilung und Normalverteilung Zufallsbasierte Verteilungen dienen dem Zweck reale Häufigkeiten von Daten und Beobachtungen darzustellen [135]. An dieser Stelle werden sie im Ablauf des DNR-Algorithmus als Vorgabe der x - y -Startposition eines jeden Partikels vor dem Eintritt in die Box verwendet. In den institutsinternen Code *kitGran* wurden zwei Ansätze von möglichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen während dieser Arbeit implementiert: die Gleich- und die Normalverteilung.

Die Gleichverteilung bewirkt, dass jede mögliche x - y -Startposition mit exakt derselben Wahrscheinlichkeit eintreten kann. Die virtuelle Box wird nach diesem Zufallsprinzip gleichverteilt mit Partikeln gefüllt.

Die Theorie der Normal- oder Gaußverteilung [135] ist nach dem deutschen Mathematiker Carl Friedrich Gauß benannt und lässt sich dadurch charakterisieren, dass sich die Wahrscheinlichkeit aller eintretenden Ereignisse innerhalb eines Intervalls um den Mittelwert μ herum bewegt. Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion lautet

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (3.15)$$

und ist über einen glockenförmigen Kurvenverlauf charakterisiert, der in Abbildung 3.12 abgebildet ist. Daher stammt ihr Name der Gauß'schen Glockenkurve. Sie erreicht ihr Maximum, wenn der Wert der Zufallsgröße x dem des Erwartungswertes μ entspricht und ist damit als unimodal (eingipflig) zu definieren. Zusätzlich weist sie zu genau der vertikalen Achse $x = \mu$ eine Symmetrie auf. Der Wertebereich der Funktion ist immer größer als Null, ist auf $(-\infty, \infty)$ stetig und besitzt zwei Wendestellen an den Positionen $\mu \pm \sigma$, wobei σ die Standardabweichung der Verteilung ist. Die Form der Glockenkurve wird von σ beeinflusst, d.h., sie unterliegt einer möglichen Stauchung oder Streckung durch die Standardabweichung.

Die Implementierung der Gleichverteilung erfolgt in der Programmiersprache C++ [134]. Dort ist bereits eine Funktion `rand()` für zufallsbasierte Zahlen auf

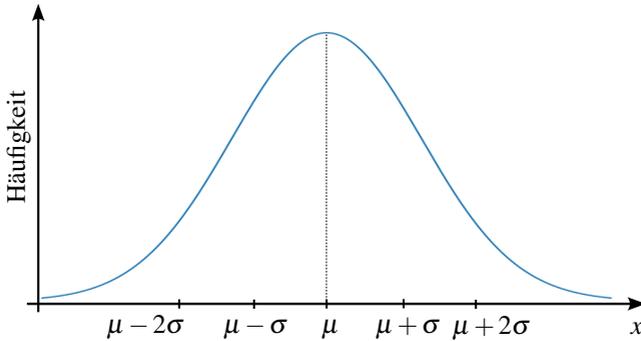


Abbildung 3.12: Graph der Normalverteilung: Gauß'sche Glockenkurve in Abhängigkeit von der Zufallsgröße x [135].

einem Intervall 0 bis `RAND_MAX` hinterlegt. Bezogen auf die festgelegten Boxlängen L_x und L_y werden die x - und y -Startpunktkoordinaten wie folgt definiert und implementiert:

$$x_G = L_x(\text{double}) \text{rand}() / \text{RAND_MAX}, \quad (3.16)$$

$$y_G = L_y(\text{double}) \text{rand}() / \text{RAND_MAX}. \quad (3.17)$$

Der Index G kennzeichnet jeweils die gleichverteilten Zufallsvariablen. Die Variable `(double)` gibt den resultierenden Datentyp an.

Mit Blick auf die Normalverteilung lassen sich nach dem Box Muller-Verfahren [139] aus zwei Standardzufallszahlen u_G und v_G zwei standardnormalverteilte, stochastisch unabhängige Zufallszahlen

$$u_N = \sqrt{-2\ln(u_G)} \cos(2\pi v_G), \quad (3.18)$$

$$v_N = \sqrt{-2\ln(u_G)} \sin(2\pi v_G) \quad (3.19)$$

erzeugen. Die Auswertung von logarithmischen und trigonometrischen Funktionen erschwert und verlangsamt jedoch die Rechenprozesse. Die Polar-Methode

nach George Marsaglia [140] bietet den Vorteil die Rechnung durch gezielte Elimination dieser Funktionen zu beschleunigen. Hierbei werden die kartesischen Koordinaten in Polarkoordinaten transformiert. Für die Implementierung der normalverteilten Zufallsvariablen x_N und y_N werden zunächst zwei gleichverteilte Variablen auf eine Weise ermittelt, dass sie sich in einem Intervall von $[0, 1)$ befinden:

$$u_g = 2 \cdot (\text{double}) \text{rand}() / \text{RAND_MAX} - 1, \quad (3.20)$$

$$v_g = 2 \cdot (\text{double}) \text{rand}() / \text{RAND_MAX} - 1. \quad (3.21)$$

Sie sind daher zur Unterscheidung mit g gekennzeichnet. Anschließend wird ein Wert $q = u_g^2 + v_g^2$ berechnet und die Bedingungen (i) $q = 0$ und (ii) $q > 1$ für den notwendigen Zusammenhang

$$p = \sqrt{\frac{-2 \ln(q)}{q}} \quad (3.22)$$

überprüft. Ist (i) oder (ii) erfüllt, müssen u_g und v_g neu berechnet werden. Weder der Logarithmus von Null noch eine Division durch Null sind für reelle Zahlen definiert. Der Punkt (u_g, v_g) soll sich außerdem normalverteilt im Einheitskreis befinden. Demnach muss $0 < q \leq 1$ gelten. Die normalverteilten Zahlen errechnen sich über den Zwischenschritt

$$x_n = u_g \cdot p, \quad y_n = v_g \cdot p \quad (3.23)$$

wie folgt

$$x_N = \sigma \cdot x_n + \mu, \quad y_N = \sigma \cdot y_n + \mu. \quad (3.24)$$

Unter der separaten Verwendung beider Wahrscheinlichkeitsverteilungen baut

sich jeweils eine Partikelstruktur auf mit der Vorgabe von periodischen Randbedingungen in die horizontalen Raumrichtungen. Die aktuelle Anordnung, bevor ein neues Partikel i fällt, beeinflusst dessen Weg ab dem Zeitpunkt des ersten Kontakts auf der Suche nach einer stabilen Position. Dabei kann es vermehrt zu geometrischen Rollprozessen kommen, wenn sich Partikel zuvor aufeinander aufgetürmt haben. Bei der Gleichverteilung beruht eine Turmbildung auf dem Zufallsprinzip. Das Phänomen einer Auftürmung der Partikel wird bei der Verwendung der Normalverteilung noch deutlicher. Bezogen auf die x - y -Startposition beginnt jedes Partikel den Fallprozess in einem um den Mittelwert konzentrierten Bereich. Hier soll μ der Mittelpunktskordinate $[0.5L_x, 0.5L_y]$ des Boxbodens entsprechen. Demnach türmen sich die Partikel um den Mittelpunkt aufeinander auf und es bildet sich eine Art Kegel. Abbildung 3.13 (rechts) veranschaulicht seine Entstehung durch einzelne Konfigurationen. Der Kegel bewirkt einen immer häufiger auftretenden Rollprozess eines jeden neuen Partikels auf der Suche nach einer stabilen Platzierung. Es ist naheliegend, dass sich solch eine Position am vermeintlich tiefsten Punkt befindet, dem Boden. Das bedeutet, dass die Normalverteilung eine Turmbildung erzeugt, gezeigt in (a),(b) und (c) (rechts), gefolgt von einem dadurch induzierten und zunehmend längeren Rollen. Der Kegel selbst besitzt mit kleiner werdender Standardabweichung σ eine höher werdende Packungsdichte, da sich der Bereich um die Position von μ verkleinert. Die Anordnung ähnelt immer mehr derjenigen einer hexagonal dicht gepackten Kugelkonfiguration. Speziell diese Packungsdichte entspricht der oberen Grenze einer dicht gepackten Kugelansammlung [137]. Durch Fluktuationen der Startposition um den Mittelwert treten größere Abweichungen zu dieser idealen Struktur auf. Nähern sich die Partikel während dem Rollen schließlich den Randbereichen in den horizontalen Richtungen, wird der Kegel durch die eingeforderte Periodizität zunächst stabilisiert und bewirkt final einen Füllprozess der virtuellen Box (siehe Abbildung 3.13 (d), rechts). Die entstandenen Lücken in den Randbereichen sind jedoch in einigen Fällen zu klein für die nachfolgend zu platzierenden Partikel. Diese können bei zu engen Lücken nicht die gewünschte niedrigste Position einnehmen und es verbleibt ein Hohlraum. Um diese Aussage besser ausdrücken zu können, wird eine schematische Darstellung in Abbildung

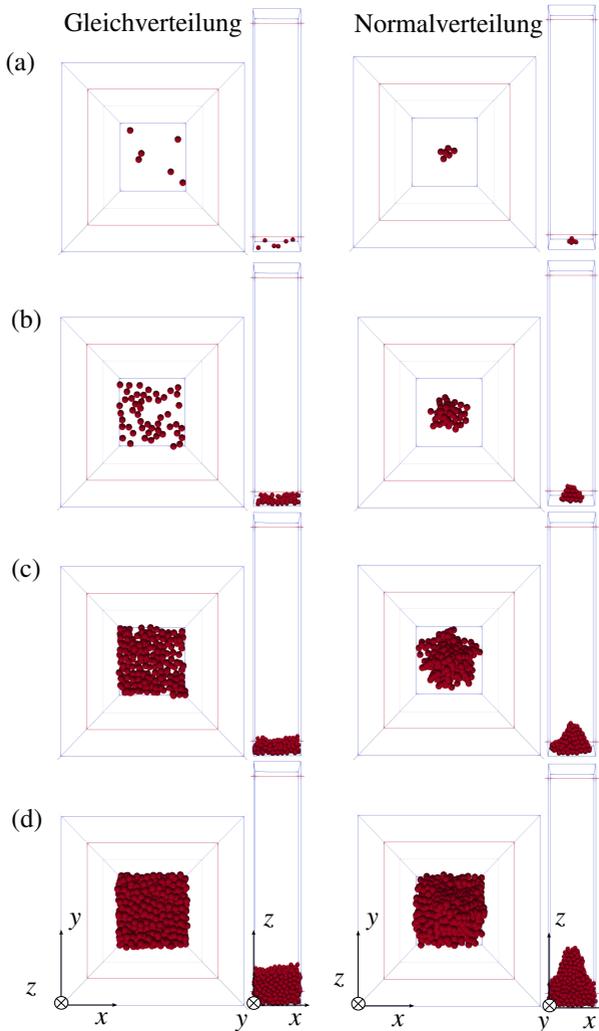


Abbildung 3.13: Momentaufnahmen der Partikelkonfigurationen in PARAVIEW [141] für (a) 5, (b) 50, (c) 200, (d) 700 Partikel infolge des DNR-Algorithmus unter Verwendung der Gleich- und der Normalverteilung jeweils aus der Draufsicht entlang der z -Achse und Seitenansicht entlang der y -Achse ($\sigma = 0.09$, $\mu = 0.5L$) mit $R = 0.07L$. Demonstration des systematischen Strukturaufbaus. Periodische Partikel sind nicht abgebildet. Die Box wird jeweils komplett gefüllt. Darauf beruhen die Berechnungen der Studien von pf .

3.14 aufgezeigt. Zwei Kugelkonfigurationen auf Basis beider Wahrscheinlichkeitstheorien sind einander gegenüber gestellt. Die Hohlräume in den Randbereichen infolge der Normalverteilung bewirken erste größere Abweichungen zu dem Aufbau des Kegels. Die dortige Anordnung der Partikel übt Einfluss auf die Packungsdichte einer normalverteilten Partikelansammlung aus. Während fortschreitendem Auffüllen der Box mit Partikeln lockert sich die Struktur auf Basis der Normalverteilung infolge der Hohlräume in den Randbereichen auf.

Bei der Gleichverteilung treten bereits von Prozessbeginn an derartige Hohlräu-

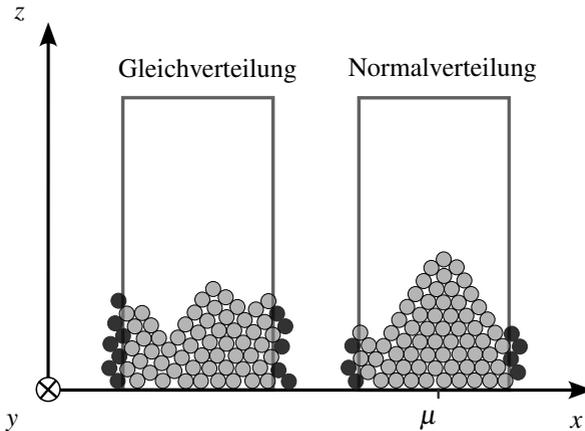


Abbildung 3.14: Gegenüberstellung des Füllprozesses auf Basis der Gleichverteilung (links) und der Normalverteilung (rechts). Bei der Normalverteilung bildet sich in Abhängigkeit von der Position des Mittelwerts μ ein Partikelkegel aus, der sich während fortschreitendem Füllprozess der Box und in Abhängigkeit von den periodischen Randbedingungen mit steigender Höhe z auflockert. Bei der Gleichverteilung kommt es zu zufallsbasierten Turmbildungen im Partikelsystem. Eine anfänglich und vergleichsweise weniger dicht gepackte Struktur erlangt mit kontinuierlichem Auffüllen und steigender Höhe z eine höhere Dichte.

me auf. Dafür wird auf Abbildung 3.13 (links) aus PARAVIEW [141] oder die skizzierte Darstellung in Abbildung 3.14 verwiesen. Allerdings treten die Lücken gleichverteilt über dem Boden auf. Aus Studien resultiert ein Verhältnis von $N_B^{GV}/N_B^{NV} \approx 0.82$, welches eine Beziehung der Anzahl von Partikeln infolge beider Wahrscheinlichkeitsverteilungen aufzeigt, die in direktem Bodenkontakt

stehen. Dabei entspricht $N_B^{GV} \in \mathbb{N}$ der Anzahl an Bodenpartikeln für die Gleichverteilung und $N_B^{NV} \in \mathbb{N}$ für die Normalverteilung. Infolge der Gleichverteilung kommt es zu zufälligen und gleichmäßig verteilten Turmbildungen, die den Rollprozess einleiten (siehe Abbildung 3.14, links). Die Wahrscheinlichkeit ist hoch, dass sich mehrere Türme ausbilden, während bei der Normalverteilung ein Turm, der Kegel, dominiert, dessen Position in Abhängigkeit von der Position des Mittelwerts steht. Ein Vergleich der Türme in Abbildung 3.13 zeigt, dass der Kegel infolge der Normalverteilung eindeutig höher ist. Für beide Verteilungen resultiert infolge des/der Turms/Türme eine Abfolge aus dem Auffüllen der Täler und einer erneuten Turmbildung.

Einen Unterschied beider Methoden zeigt die maximal zu erreichende Packungsdichte. Abbildung 3.15 visualisiert die Verläufe der Packungsfaktoren pf in Abhängigkeit von beiden Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit steigender Volumenelementhöhe h . Die vier unterschiedlichen Symbole, +, •, ×, \triangleleft kennzeichnen die Starthöhe z_0 des jeweils ausgeschnittenen Volumenelements. Die Radienwahl beruht auf $R = L/20$. Ab z_0 wächst das Volumenelement um h in die Höhe. Die kleinste Boxgeometrie entspricht einem Würfel, d.h. hier sind $L_x = L_y = h = 1.0\text{mm}$. Die Gegenüberstellung der Kurven verdeutlicht, dass unter Verwendung der Gleichverteilung eine Packungsdichte von 0.578 erreicht werden kann. Die Strukturen auf Basis der Normalverteilung tendieren zu einem Grenzwert von knapp 0.57. Die Abweichung beträgt $\sim 1.5\%$ und ist damit als niedrig einzustufen. Der leichte Unterschied ist auf den grundsätzlichen Strukturaufbau zurückzuführen. Periodische Randbedingungen sowie der Einfluss des Bodens, der als starre Randbedingung gilt, beeinflussen das Auffüllen der Box und sind maßgebend für den Strukturaufbau. Die Anordnung wird ab z_0 jeweils regellos und erreicht eine Konfiguration, die unabhängig vom Boden ist. Sein Effekt ist örtlich begrenzt. Im vorangehenden Kapitel wurde ein Wert von $R/z_0 = 1/5$ auf Basis der Gleichverteilung ermittelt. Für eine Normalverteilung muss der charakteristische z_0 -Wert ebenfalls untersucht werden. Die Arbeit von Visscher und Bolsterli [142] gibt einen Bereich von 7 bis 8 Kugelschichten, d.h. Durchmessern, vor, in dem der Bodeneffekt nachzuweisen ist. Der Strukturaufbau in [142], der durch den DNR erzeugt wird, wird am Boden als hexagonal dichte Partikelansammlung vorgegeben. Die Vorgabe der Startposition der Teilchen wechselt nach der ersten

Kugelschicht zu einer festen Verteilung, siehe [142]. Die zuerst ideale Struktur tendiert mit zunehmender Höhe zum Aufbau einer regellosen Struktur. Der Übergang zur Regellosigkeit begrenzt in [142] einen Bereich, der dem Einfluss des Bodens unterliegt und wird in dieser Arbeit als Richtwert gewählt. Vergleichbar ist die dortige Partikelanordnung mit dem Aufbau des Kegels infolge der Normalverteilung in der vorliegenden Arbeit. Durch die Standardabweichung entstehen jedoch Abweichungen zu der idealen hexagonal dichten Ansammlung der Bodenschicht, die den Kegel beeinflusst. Einen zusätzlichen Anhaltspunkt liefern Gan et. al. [131] mit $z_0 \approx x/(2R)$ mit $x = 4$ bis 5 . Ihre Arbeit thematisiert u.a. die Untersuchung der Packungsdichte von monodispersen Kugelkonfigurationen, die mit dem RCP-Algorithmus generiert sind. Sie berücksichtigen neben periodischen Randbedingungen auch starre Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen und widmen sich ebenfalls dem Bereich, innerhalb dem die starren Wände Einfluss auf die Partikelstruktur ausüben. Der RCP wird in [131] zur Berücksichtigung der starren Wände zum herkömmlichen Verfahren (vgl. Kapitel 3.1.1) verändert. Überschreiten Partikelvolumina die starren Ränder, werden sie in Normalenrichtung zur Wand vollständig in das System hineingeschoben. Durch diese Korrektur baut sich während dem eigentlichen RCP-Prozess in den Randbereichen eine zur hexagonal dichtesten Anordnung ähnliche Struktur auf. Die Packungsdichte nimmt mit größerem Abstand zur Wand ab. Die Strukturordnung geht in einen willkürlichen Aufbau über, der auf der Zufallsbasis beruht [131].

Die Ergebnisse der Literaturen [131, 142] deuten auf einen Unterschied zwischen Strukturen auf Basis der Normalverteilung zu denen der Gleichverteilung hin. Aus den Kurvenverläufen des Packungsfaktors in Abbildung 3.15 für $z_0 = 0.0\text{mm}$ wird dieser Unterschied deutlich. Die normalverteilten Strukturen besitzen im bodennahen Bereich eine hohe Dichte verglichen mit den gleichverteilten Anordnungen. Der dichte Kegel dominiert den Wert von pf im Bodenbereich. Ab $h \approx 1.25\text{mm}$ folgt im Kurvenverlauf für $z_0 = 0.0\text{mm}$ auf Basis der Normalverteilung ein kurzzeitiger Abfall, der aus einer Auflockerung der Struktur infolge der Hohlräume an den Rändern resultiert. Die Kurve mündet in einen flach ansteigenden Verlauf. Bei einer gleichverteilten Struktur ist die willkürliche Vorgabe der x - y -Startposition dominant und bezieht von Prozessbeginn an Hohlräume mit

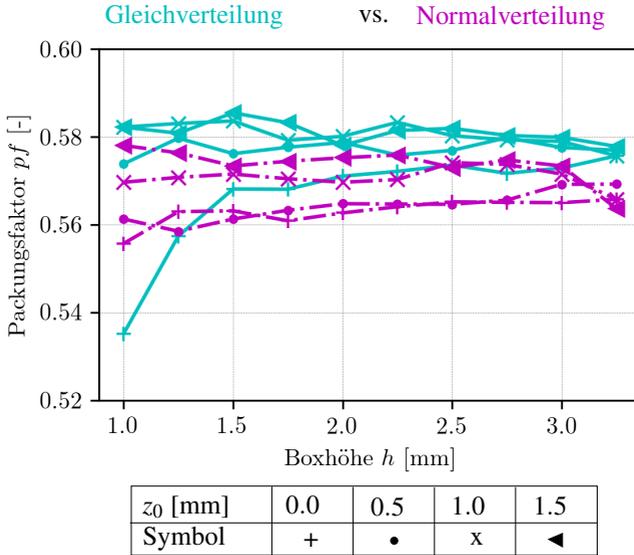


Abbildung 3.15: Verlauf des Packungsfaktors pf mit wachsender Höhe h des ausgeschnittenen Volumenelements einer mit dem DNR-Algorithmus generierten Strukturen. Gegenüberstellung der Ergebnisse auf Basis zweier unterschiedlicher Wahrscheinlichkeitsverteilungen zur Definition der Startpunktkoordinaten eines jeden neuen Partikels i mit $R^i = 0.07$ mm bei Eintritt in die virtuelle Box: Gleichverteilung (türkis) und Normalverteilung (violett). Die Symbole +, •, x, ◀ kennzeichnen die Ausschnittshöhe z_0 .

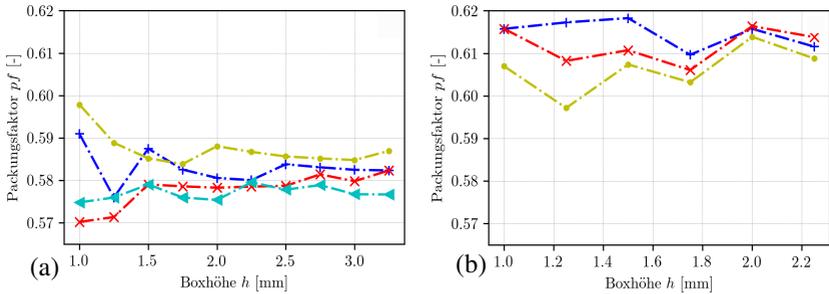
ein. Mit wachsendem Wert von h nimmt der Packungsfaktor radipe zu. Während der Bodeneffekt für eine Struktur mit gleichverteilter Startposition, laut den hier vorgestellten Studien nach Gleichung (3.14), für $\frac{R}{z_0} = \frac{0.1L_x}{0.5L_x} = \frac{1}{5}$ verschwindet, resultiert aus Studien zur Position z_0 unter Verwendung der Normalverteilung ein Verhältnis von $\frac{R}{z_0} = \frac{0.1L_x}{1.0L_x} = \frac{1}{10}$. Ein Vergleich mit den Studien von Gan et. al. [131] zeigt eine Übereinstimmung der Ergebnisse. Dies bedeutet, dass die Strukturen aus [131] mit den hier vorgestellten Strukturen in Fallrichtung auf Basis der Normalverteilung (dem Kegel in Bodennähe) vergleichbar sind. Daraus lässt sich unter der Annahme $R = \text{konst.}$ ableiten, dass der Wert von z_0 bei Normalverteilung doppelt so groß ist wie bei Gleichverteilung: $z_0^{NV} / z_0^{GV} \approx 2.0$.

Mit ansteigendem z_0 und $h = 1$ mm weichen die Verläufe von pf aus Abbildung 3.15 stark voneinander ab bis sich mit wachsendem h eine Tendenz zum jeweiligen Wert des limitierenden Packungsfaktors zeigt. Der Kurvenverlauf auf Basis der Normalverteilung für $z_0 = 0.5$ mm ist durch einen flachen Anstieg über steigendem h gekennzeichnet und verläuft mit geringer Abweichung zu der Kurve von $z_0 = 0.0$ mm. Ähnliches Verhalten von pf zeigt sich mit wachsendem z_0 . Normalverteilte Strukturen besitzen aufgrund der geringen Fluktuationen im Kurvenverlauf bereits ab dem Boden eine gewisse Regelmäßigkeit im Aufbau, was letztlich Auswirkungen auf die Packungsdichte hat. Für normalverteilte Strukturen ist der Packungsfaktor stark von der Position z_0 des Volumenelements abhängig und weniger von der Volumenelementhöhe h . Ab $z_0 = 1.0$ mm ist die Abweichung zum Grenzwert von 0.57 minimal.

Ab einer Höhe $h = 2.0$ mm und $z_0 > 0.5$ mm ist nur noch eine geringfügige Abweichung zum jeweiligen Grenzwert zu erkennen. Unter Ausschluss des Bodeneffekts und mit weiterer Zunahme von $h > 3.0$ mm werden jedoch deutlichere Fluktuationen, eher noch, Abnahmen von pf ersichtlich. Es ist davon auszugehen, dass die Regelmäßigkeit der Struktur abnimmt. Der Einfluss der freien Oberfläche macht sich ab $h > 3$ mm bemerkbar.

Größenverteilung Die Möglichkeit, Partikel unterschiedlicher Größe in den DNR-Algorithmus zu integrieren, ermöglicht die Erzeugung einer dichteren Gesamtstruktur [143]. Einen starken Einfluss haben hierbei der Größenunterschied der Radien R_i und die Anzahl der Partikel pro Radius. Derartige Studien existieren ebenfalls in [144]. Für die Untersuchungen hier bleiben die Abmessungen des Volumenelements konstant mit $L_x = L_y, L_z$, während die Radien variieren. Für $R_1 \gg R_2$ füllen R_2 -Partikel unter dem Einfluss von Gravitation weitestgehend die Hohlräume, die sonst als Porenräume innerhalb einer monoskaligen R_1 -Konfigurationen verbleiben würden. Die R_2 -Partikel müssen zwischen den R_1 -Partikeln einen Fall- und Rollweg passieren können, um die untersten Hohlräume in der R_1 -Konfiguration zu füllen.

Für Abbildung 3.16 (a) werden zwei Radien $R_1 > R_2$ mit dem Verhältnis $R_1/R_2 = 2.0$ gewählt. Jede fünfte Kugel besitzt den Radius R_2 . Der DNR-Algorithmus



z_0 [mm]	0.0	0.5	1.0	1.5
Symbol	+	•	x	◀

Abbildung 3.16: Verlauf des Packungsfaktors pf mit zunehmender Höhe h des ab z_0 ausgeschnittenen Volumenlements von mit dem DNR-Algorithmus generierten Strukturen, die jeweils bimodale Partikelkonfigurationen kennzeichnen: (a) mit einem Radienverhältnis von $R_1/R_2 = 2.0$, wobei jedem fünften Partikel ein Radius $R_2 = 0.05$ mm zugewiesen ist, und (b) $R_1/R_2 = 0.5$. jedes fünfte Partikel besitzt den Radius R_2 , sonst R_1 .

beruht hier auf der Gleichverteilung. Zu sehen ist die Veränderung der Packungsdichte mit wachsender Höhe h der herausgeschnittenen Volumelemente L_x, L_y, h . Die unterschiedlichen Symbole charakterisieren die jeweils fest gewählte Position z_0 der Boxunterseite. In (a) gilt $R_2 = L_x/20$. Es ist deutlich erkennbar, dass die Packungsdichte den Grenzwert von 0.578 für geringe Werte von z_0 mit 0.0 mm und 0.5 mm sogar überschreitet. Ein Unterschied zu monoskalierten Strukturen auf Basis der Gleichverteilung (vgl. Abbildung 3.15) lässt sich dadurch erklären, dass die Hohlräume der großen Partikel in dem Fall von polydispersen Strukturen gefüllt werden. Die R_1 -Partikel dominieren durch ihre höhere Anzahl den Aufbau der Struktur, d.h. bei einem allgemein großen Radienunterschied $R_1 \gg R_2$ ist es ein Auffüllen der Hohlräume zwischen R_1 -Partikeln sofern der Porenraum der R_1 -Partikel einen Weg für die R_2 -Partikel gewährleistet und keine leeren Porenräume verschließt. Visualisiert wird diese Aussage in Abbildung 3.17 A), einer Abbildung aus PARAVIEW [141]. Gan et. al. [131] zeigen ebenfalls Ergebnisse von polydispersen Kugelstrukturen. Zur Strukturgenerierung wird jedoch der RCP-Algorithmus herangezogen (vgl. Kapitel 3.1.1), der

in Abhängigkeit von der Kontraktionsrate ein Auffüllen des Porenraums durch kleine Partikel ermöglicht, welche im vorliegenden Fall des DNR-Algorithmus für R_2 -Partikel nicht erreichbar sind. Sinkt das Verhältnis R_1/R_2 , d.h. bei beispielsweise gleichbleibendem R_1 würde R_2 anwachsen, wäre es nicht mehr nur ein Auffüllen der Lücken, sondern eine aktive Einflussnahme der R_2 -Partikel auf die R_1 -Struktur.

Je größer der Unterschied der gewählten Radien, desto dichter lässt sich die Struktur aufbauen. Die kleinen Partikel können tiefer in die R_1 -Struktur vordringen, was von dem Ausmaß der Lücken und dem Weg dorthin abhängig ist. Das bedeutet, dass es sozusagen zu einem versetzten Füllprozess kommt: Die vermehrt vorkommenden R_1 -Partikel nehmen ein größeres Volumen der Box ein, während die kleinen R_2 -Partikel zunächst die Porenräume der R_1 -Partikelstruktur füllen. Voraussetzung ist dabei ein ausreichend großer Radienunterschied $R_1 \gg R_2$. Die Packungsdichte der Struktur ist am Boxboden demnach höher, was die Studie in Abbildung 3.16 (a) mit 3.17 A) beweist. Die Partikel unterliegen in dem numerischen Verfahren dem Einfluss der Gravitation und fallen/rollen bis zum tiefsten möglichen stabilen Punkt. Der Boden begrenzt den Prozess, womit eine Ansammlung der kleineren Partikel dort naheliegend ist. Bei fester maximaler Partikelanzahl nimmt die Packungsdichte mit zunehmender Boxhöhe ab, da die R_2 -Partikel die tiefste Position im bestehenden System aufsuchen. Die Struktur ließe sich dichter modellieren, würden gegen Verfahrensende nur noch kleine R_2 -Partikel in die Box fallen. Dennoch lässt sich aus der Abbildung 3.16 (a) eine Tendenz des Packungsfaktors zu 0.578 erkennen.

Als alternatives Beispiel ist das gegensätzliche Szenario aufgeführt mit $R_1 = 0.05\text{ mm}$ und $R_2 = 0.1\text{ mm}$, d.h. $R_1/R_2 = 0.5$ und $R_1 = L_x/20$. Abbildung 3.16 (b) veranschaulicht den Einfluss auf die Packungsdichte der vertauschten Konfiguration. Hier besitzt jedes fünfte Partikel den doppelten Radius von R_1 , d.h. zugrunde liegt eine Ansammlung, in der große Partikel eingelagert werden. Diese beanspruchen ein achtmal so großes Volumen verglichen mit den kleinen Partikeln. Abbildung 3.17 B) zeigt dazu Momentaufnahmen während dem Füllprozess. Die Packungsdichte fällt hier vergleichsweise höher aus als zum ersten Beispiel und fluktuiert um einen Wert von ~ 0.61 . Zwar sind die kleineren Partikel in der Überzahl, jedoch nehmen die R_2 -Partikel einen vergleichsweise großen

Volumenbereich ein, d.h. ohne Hohlräume, und erhöhen damit pf . Das System ist mit einer durch Schütteln verdichteten Struktur zu vergleichen, d.h. der Prozess aus (a) läuft umgekehrt ab. Die Struktur aus kleineren R_1 -Partikeln wird aufgebaut, bis ein R_2 -Teilchen der Konfiguration hinzugefügt wird. Auf diese Weise können die R_1 -Partikel tiefe Positionen einnehmen, die in einer R_2 -Struktur aus (a) aufgrund nicht passierbarer Wege nicht erreichbar wären. Der Bodeneffekt, d.h. eine rapide Zunahme mit wachsendem Wert von h , wird in (b) durch den Einfluss der großen Partikel stark reduziert, was der annähernd konstante Verlauf der zugehörigen Packungsdichte für $z_0 = 0.0\text{mm}$ zeigt. Dieses Volumenelement besitzt hier eine höhere Packungsdichte als in (a), da die kleineren und zahlreicheren R_1 -Partikel bei gleichen Boxabmessungen eine dichtere Konfiguration am Boden der Box einnehmen können. Die Wahrscheinlichkeit versperrter Rollwege ist niedriger. Ergebnisse aus der Literatur [33], die den RCP verwenden, zeigen ein gegensätzliches Verhalten zu den Ergebnissen aus (a) und (b), d.h. sind größere Partikel in der Überzahl ist die Struktur dichter. Ein Grund dafür sind die unterschiedlichen Generierungsalgorithmen von RCP und DNR. Die Packungsdichte einer RCP-Struktur kann durch die Kontraktionsrate beeinflusst werden. Die Porenräume werden mit kleinen Partikeln gefüllt. Der DNR baut sich in Abhängigkeit von der Schwerkraft auf, wodurch die Wahrscheinlichkeit leerer Porenräume erhöht wird. Überwiegt die Anzahl der kleinen Partikel im vordefinierten Volumenbereich, wird die Struktur aufgrund des DNR-Algorithmus dichter gepackt. Überwiegen die größeren Partikel im Volumenbereich gleicher Abmessungen, ist die Wahrscheinlichkeit versperrter Rollwege größer. Es verbleiben Hohlräume. Einen weiteren Einfluss auf die Konfigurationsdichte hat die Anzahl der Teilchen mit einem bestimmten Radius, d.h. wie oft sie im System auftreten. Darüber hinaus ist aufgrund der Gravitation auch die Platzierung in der Fallreihenfolge, d.h. wann ein bestimmtes Teilchen in die Box fällt, für die Endkonfiguration von Bedeutung. Weitere Untersuchungen mit polydispersen Konfigurationen sind daher erforderlich.

Eine polydisperse Verteilung hat einen Einfluss auf pf in Abhängigkeit von der Größe des Radiusunterschieds, der Anzahl von Partikeln mit einem bestimmten Radius und an wievielter Stelle ein Partikel mit einem bestimmten Radius in die Box fällt.

Schütteleffekt Ein Schütteln einer granularen Struktur bedeutet eine aktive Einflussnahme auf das vorliegende System von außen, z.B. in Form einer oszillierenden Krafteinwirkung oder Beschleunigung. Daraus resultiert eine Partikelumordnung, was Auswirkungen auf die Porosität der Gesamtstruktur hat. Ziel ist es, das System über diesen Eingriff zu verdichten. In der Numerik lässt sich der Effekt des Schüttelns über unterschiedliche Methoden integrieren [19, 145]. Zum einen kann, unter Voraussetzung von Gravitation, eine äußere Beschleunigung als Randbedingung aufgebracht werden. Sie greift hier an der virtuellen Box an. Die Beschleunigung der Box überträgt sich auf die Partikel im Inneren und die Struktur versetzt sich in Bewegung. Ausschlaggebend ist allerdings die Art der Lastaufbringung, ob beispielsweise periodisch, plötzlich oder etwa linear wachsend als Punkt- oder Flächenlast etc., die stetig wiederholt wird. Zudem ist es je nach Lasttyp von Bedeutung, wo genau die äußere Belastung an der Box angreift. Dies wiederum beeinflusst, wie stark die einzelnen Teilchen in der Box zur Bewegung angeregt werden. Gleichzeitige und schnelle Partikelbewegungen müssen berücksichtigt werden, was zu Konvergenz- und Stabilitätsproblemen in der numerischen Darstellung führen kann. Während des Prozesses öffnen und schließen sich Porenräume und führen letztlich zu einer Verdichtung der Gesamtstruktur. Besonders bei polydispersen Konfigurationen hinsichtlich der Radiengröße können darüber hohe Dichten erzeugt werden.

Ein alternatives Verfahren, das den Schütteleffekt, d.h. die Verdichtung der Struktur, nachahmt, jedoch das Auftreten hoher Partikelgeschwindigkeiten und damit kinetischer Energie ausschließt, wird von Visscher und Bolsterli [142] vorgestellt und liefert vergleichbare Ergebnisse. Dieses Verfahren ist in *kitGran* implementiert. Hierbei fällt nacheinander eine feste Anzahl $k \in \mathbb{N}$ an Partikeln in die Box. Ist k erreicht, werden aus dieser Menge alle bis auf ein Partikel eliminiert, die nicht die vergleichsweise tiefste Position vorweisen. Das bedeutet, dass aus den aktuellen k Partikeln jenes der Gesamtstruktur als reales Partikel beigefügt wird, welches sich mit der niedrigsten Position im Ensemble befindet. Dieser Ablauf wird weitergeführt bis die maximale Partikelanzahl N erreicht ist. Der Prozess ist jedoch mit einer langen Rechendauer negativ behaftet, die in Abhängigkeit von k steht. Abbildung 3.18 veranschaulicht den Einfluss des Schütteleffekts auf die

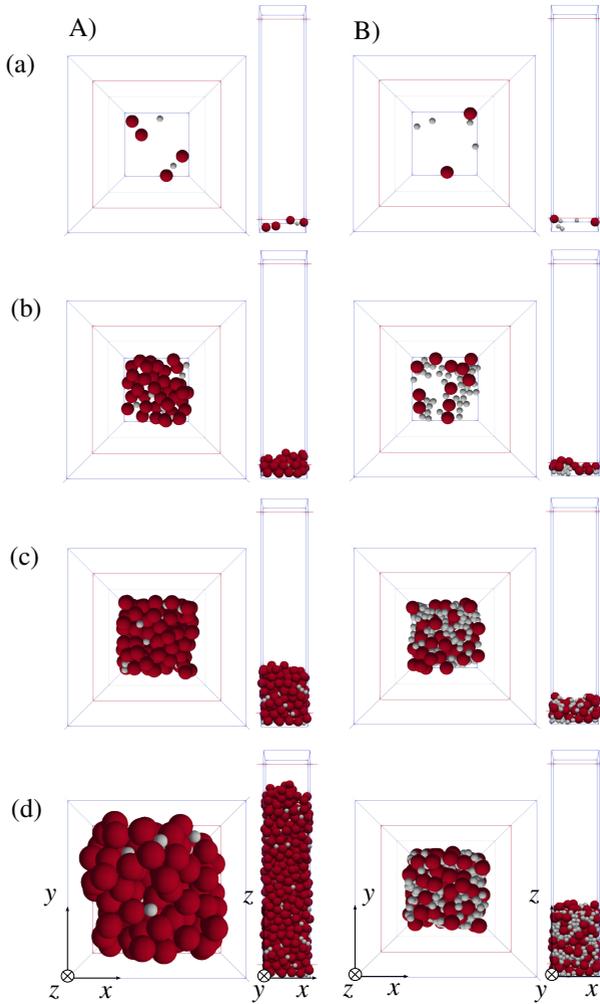


Abbildung 3.17: Momentaufnahmen der Partikelkonfigurationen in PARAVIEW [141] für (a) 5, (b) 50, (c) 200, (d) 700 Partikel einer polydispersen Struktur infolge des DNR-Algorithmus unter Verwendung der Gleichverteilung mit A) $R_1/R_2 = 2.0$ und B) $R_1/R_2 = 0.5$ (jedes fünfte Partikel: R_2 , sonst R_1). Visualisierung des systematischen Strukturaufbaus jeweils aus der Draufsicht entlang der z -Achse und Seitenansicht entlang der y -Achse. Periodische Partikel sind nicht abgebildet. Die Box wird jeweils komplett gefüllt. Darauf beruhen die Berechnungen der Studien von *pf*.

Packungsdichte für $k = 5$. Der Wert des Packungsfaktors pf wird über der wachsenden Boxhöhe h ab einer festen Position z_0 pro Kurve abgebildet. Verglichen mit Abbildung 3.15 ist ersichtlich, dass der Bodeneffekt geringer ausfällt, da der Packungsfaktor bei einer Höhe von $z_0 = 0.5$ diejenigen mit aufsteigender Höhe überschreitet. Die Struktur wird unter Einfluss des Schüttelns ab Prozessbeginn an derart verdichtet, was letztlich die Ausweitung des Bodeneffekts und damit den Wert von z_0 reduziert. Die Packungsdichte tendiert gegen den Wert ~ 0.58 . Generell führt eine Steigerung von k zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit das absolute Positionsminimum, d.h. die niedrigste Position in der bis dahin bestehenden Partikelansammlung ausfindig zu machen. Visscher und Bolsterli zeigen das in ihrer Arbeit [142]. Sie steigern k ab einem Wert von 1 bis 5 und zeigen sogar eine Zunahme von pf , die von 0.582 bis knapp 0.6 reicht. Laut Visscher und Bolsterli ist mit $k = 5$ eine Grenze gesetzt. Mit größer werdendem k resultieren keine Steigerungen der Packungsdichte mehr, was letztlich das Ziel dieses imitierten Schüttelns ist. Eine Erweiterung auf polydisperse Strukturen ist ebenfalls in [142] zu finden.

3.1.3 Gegenüberstellung beider Initialstrukturen

Die vorgestellten Verfahren, der RCP- und der DNR-Algorithmus, bieten zwei Möglichkeiten zur Produktion einer Initialstruktur für mechanische DEM-Simulationen. Ihr entscheidender Unterschied liegt in der maximal erreichbaren Packungsdichte, mit $pf^{RCP} \approx 0.64$ und $pf^{DNR} \approx 0.578$. Ursache dafür ist die Art der Konstruktion der jeweiligen Struktur. Über den DNR-Algorithmus lässt sich ein Prozess unter gravitatorischem Einfluss imitieren. Das heißt, dass sich alle Partikel punktuell berühren. Hier ist das Beispiel einer Siloentleerung zu nennen, bei der granulare Partikel das Silo durch eine schmale Öffnung kontrolliert verlassen und einen Auffangbehälter nach und nach füllen. Einfluss auf die Packungsdichte lässt sich vor Beginn des Algorithmus durch die Wahl der Wahrscheinlichkeitsverteilung für die x - y -Startposition eines jeden Partikels vor dem Fall ausüben. Nachträglich lässt sich die Packungsdichte über einen variablen

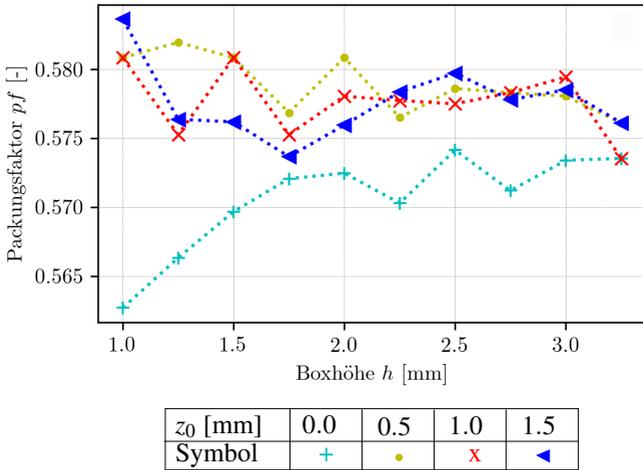


Abbildung 3.18: Verlauf des Packungsfaktors pf mit zunehmender Höhe h des ab z_0 herausgeschnittenen Volumenlements einer, über den DNR-Algorithmus, generierten Struktur. Die Höhe z_0 bezieht sich auf die unterschiedlichen Symbole +, •, x, <. Der DNR-Algorithmus mit der Radienwahl von $R = 0.07$ mm wird durch ein Schütteln beeinflusst: nach einer festen Anzahl an $k = 5$ Partikeln wird das am tiefsten liegende Partikel aus dieser Menge der Konfiguration hinzugefügt.

Ausschnitt aus der entstandenen Struktur verändern. Die Position der Volumenelementhöhe z_0 sowie dessen Höhe h sind dafür entscheidend.

Der RCP-Algorithmus wird für diskontinuierliche Strukturen auf atomarer oder molekularer Ebene herangezogen, bei denen ein Partikelsystem unter Ausschluss der Gravitation erzeugt wird und einzelne Teilchen auch in der Schwebelage angenommen werden können. Das bedeutet, dass sich die Teilchen nicht zwangsweise, wie beim DNR-Algorithmus, berühren werden. Durch diese Eigenschaft lassen sich dichtere Strukturen verglichen mit denen des DNR-Algorithmus produzieren. Kontrollierbar ist die Packungsdichte im Vorfeld über die Wahl der Kontraktionsrate, die sich auf die Inkrementgröße dieses Algorithmus auswirkt.

Letztlich muss vor der Konstruktion einer Initialstruktur die reale, zu reproduzierende Struktur genau analysiert werden, um die charakteristischen Eigenschaften in eine numerische Nachbildung bestmöglich integrieren zu können. Nur so lassen sich aussagekräftige Simulationsergebnisse erzielen.

Eine Gegenüberstellung erfolgt von jeweils drei Strukturen auf Basis des RCP- mit drei des DNR-Algorithmus. Sie dienen als Initialstrukturen zur Berechnung des mechanischen Verhaltens infolge uniaxialer, dehnungsgesteuerter Kompressionen der Box in z -Richtung. Die Boxabmessungen in x - und y -Richtung bleiben unverändert. Die DEM-Simulationen beruhen auf der quasi-statischen Routine über den Institutscode *kitGran*. Der RCP-Algorithmus dient beispielsweise in den Arbeiten [14] und [4] bereits als gängiger Algorithmus und greift anschließend auf die quasi-statische DEM-Routine zurück. An dieser Stelle wird auch das Hertz'sche Kontaktgesetz [1] (ausführlich erläutert im Kapitel 4) angewendet, um das mechanische Verhalten von jeweils zwei Strukturen untersuchen zu können, die sich in der Wahl des Algorithmus zur Strukturgenerierung unterscheiden. Die Kenntnis über die Steuerung der Packungsdichten beider Algorithmen wird genutzt, um die jeweiligen Packungsfaktoren dieser Strukturen nahezu identisch einzustellen. Erst dann können die Kompressionsstudien miteinander verglichen werden. Da der DNR-Algorithmus einen niedrigeren Grenzwert der Packungsdichte besitzt, gilt der Wert von $pf^{DNR} \approx 0.578$ als Richtwert. Die Anzahl der Partikel ist für den RCP jeweils fest zu 1000 gewählt. Die Kontraktionsrate beträgt 1.1. Für den DNR-Algorithmus wird anhand der RCP-Struktur eine gleiche Radienwahl der monoskaligen Struktur getroffen. Hier entstehen Abweichungen der genauen Partikelanzahl in einem Intervall von 1000 bis 1005. Durch das Ausschneiden des Volumenelements ist eine genaue Vorgabe der Partikelanzahl nicht möglich. Da der RCP-Algorithmus bereits als brauchbarer Algorithmus zur Erzeugung von Strukturen für DEM-Simulationen dient [14], erlaubt ein Vergleich mit Ergebnissen des DNR-Algorithmus eine Verifizierung des Letzteren. In Abbildung 3.19 (a) sind alle Systeme zu Beginn der Kompression spannungsfrei. Das zeigen die anfangs horizontalen Kurvenverläufe mit zunehmender Dehnung. Eine Packungsdichte von ~ 0.576 aller Strukturen ist vergleichsweise gering zur maximalen Packungsdichte von 0.64, die der RCP beispielsweise erzeugen kann. Das führt zu der Annahme von zahlreichen Hohlräumen innerhalb der Systeme. Die Partikel interagieren noch nicht miteinander und weichen in die Lücken aus. Die Aussage lässt sich anhand der Entwicklung aller Koordinationszahlen für jedes System untermauern (siehe Abbildung 3.19 (b)). Das frei

bewegliche Verhalten der Partikel ist auf die starken Fluktuationen in den Kurvenverläufen zurückzuführen. Sie sind dem Anfangsbereich bis $\sim 6\%$ Dehnung

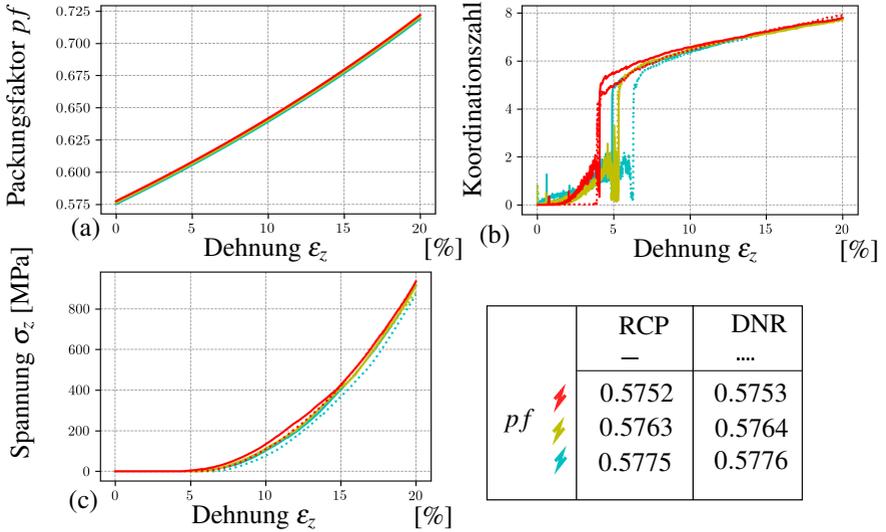


Abbildung 3.19: Gegenüberstellung der (a) Spannungsergebnisse, (b) Koordinationszahlen, (c) Packungsfaktoren infolge uniaxialer dehnungsgesteuerter DEM-Kompressionsstudien von Partikelsystemen, die mit dem RCP- und DNR-Algorithmus generiert sind. Der mittlere Packungsfaktor beträgt $pf \approx 0.576$. Die Radien betragen $R = 0.07L$, die Box besitzt die Abmessungen $[L, L, 2.5L]$ und ist mit knapp 1000 Partikeln gefüllt. Die Farbwahl kennzeichnet jeweils zwei Systeme verschiedener Algorithmen mit gleichem Wert von pf . Durchgezogene Kurven verweisen auf den RCP- und gepunktete Kurven auf den DNR-Algorithmus. Modellangaben: Box: $[L, L, 2.5L]$, Partikelradius: $R \approx 0.07L$, RCP (1000 Partikel, Kontraktionsrate=1.1), DNR (Gleichverteilung, Vorgabe von R, Ausschnitt aus Box ab $z_0 \approx 0.4L$ mit $h = 2.5L$, Herstellung der Periodizität); quasi-statische DEM-Routine: Kontaktgesetz: Hertz [1], Mindlin und Deresiewicz [28].

zuzuordnen. Einige Partikel werden beschleunigt, treten in Kontakt und entfernen sich wieder in die noch ausbleibenden Hohlräume während schrumpfendem Boxvolumen. Auf dem Intervall von $[4 - 6]\%$ Dehnung münden alle Verläufe in einen stetigen, nahezu linear wachsenden Verlauf mit der Tendenz zu einer

Koordinationszahl von 8 bei maximaler Kompression. Zeitgleich nimmt die Packungsdichte, ausgedrückt über den Packungsfaktor pf , in (c) zu. Das Intervall von $[4 - 6]\%$ Dehnung beinhaltet die plötzlichen Anstiege aller Koordinationszahlverläufe mit Packungsdichten von $[0.6 - 0.62]$. Ab dieser Verdichtung sind frei bewegliche Teilchen weitestgehend auszuschließen. Sie interagieren infolge äußerer Einwirkungen mit den umliegenden Nachbarn. Die Spannung σ_z nimmt fortan nichtlinear zu. Die Kompressionsstudien zeigen alle nahezu gleiche Kurvenverläufe in (a), (b) und (c) mit steigender Dehnung ε_z .

Der Vergleich von RCP und DNR über diese Studie zeigt die Möglichkeit der Verwendung des DNR-Algorithmus. Beide Algorithmen sind für DEM-Simulationen brauchbar.

3.2 Quasi-statische vs. Dynamische DEM-Routine

Zu unterscheiden sind unendlich langsame, *zeitunabhängige* von *zeitabhängigen* Bewegungsabläufen diskontinuierlicher Strukturen. Sie resultieren aus äußeren Einwirkungen und zeigen das mechanische Antwortverhalten dieser Systeme. Die Art der Belastung, ob spannungs- oder dehnungsgesteuert, die Variation der vorgegebenen Belastungsgeschwindigkeit, ob schnell oder langsam, der Belastungszeitraum, ob weitreichend oder kurzzeitig, sowie veränderliche Belastungsarten, wie Stöße, Kriech- oder Relaxationsprozesse, entsprechen den äußeren Einflüssen. Sie sind vor Simulationsbeginn festzulegen und kontrollieren die numerische Prozedur. Die physikalische Zeitabhängigkeit soll in den Ablauf der DEM integriert werden. Neben einer quasi-statischen DEM-Routine wird aus diesem Grund eine dynamische Routine vorgestellt, die es ermöglicht, neben *zeitunabhängigen* auch *zeitabhängige* Verfahrensabläufe über die DEM als *iterative* Prozesse abzubilden.

Abbildung 3.20 zeigt eine Gegenüberstellung von quasi-statischer und dynamischer, *zeitabhängiger* DEM-Routine. Die Schemata konzentrieren sich auf die Problemstellung einachsiger dehnungsgesteuerter Kompressionen einer Box, die

ein dicht gepacktes Partikelsystem beinhaltet. Die Boxhöhe wird schrittweise reduziert bis die maximal vorgegebene Dehnung $\bar{\epsilon}$ erreicht ist. Beide Abläufe, quasi-statisch und dynamisch, sind im Institutscode *kitGran* entsprechend Abbildung 3.20 implementiert. Die dynamische Routine stellt das Ablaufverfahren der DEM dar, welches auf physikalischer Echtzeit t mit Δt als Schrittweite beruht, während die quasi-statische Routine eine Abfolge von Gleichgewichtszuständen präsentiert, die eine Iterationsschrittweite δt verwendet. Damit bietet sie wesentliche Vorteile im Hinblick auf Rechenstabilität, Konvergenz und Genauigkeit [13, 146] gegenüber der dynamischen Routine. Letztere, die zwar das physikalisch realistische Verfahren geschwindigkeitsabhängiger Prozesse widerspiegelt, bringt jedoch numerische Herausforderungen mit sich.

Der gesamte Prozess ist in einzelne Dehnungsinkremente $\Delta \epsilon$ unterteilt. Die Rechnung beginnt zu einem Zeitpunkt $t = 0$. Das anfänglich spannungsfreie Partikelsystem, die Initialstruktur, befindet sich noch im Ruhezustand.

Der Ansatz, der einen unendlich langsamen Bewegungsablauf imitiert, entspricht der quasi-statischen Routine (siehe Abbildung 3.20, linkes Ablaufschema). Die hier verwendete Zeit hat keine physikalische Bedeutung, sodass sich zeitunabhängiges, beispielsweise rein elastisches Material in diesem Fall besonders eignet. Nach jedem inkrementellen Dehnungsschritt $\Delta \epsilon$ setzen sich die Teilchen in Bewegung und es wird ein statischer Gleichgewichtszustand der Struktur gesucht. Dabei sollen alle Teilchen die für sie energetisch günstigste Position einnehmen. Um dies in der Simulation zu realisieren, wird eine Unteroutine mit einer vordefinierten Anzahl von N Teilschritten verwendet. In jedem Teilschritt, in Abhängigkeit von der Iterationsschrittweite δt , findet eine DEM-Aktualisierung für alle Partikelpositionen und -geschwindigkeiten statt. Im Anschluss jeder einzelnen Unteroutine n wird der Prozess auf Konvergenz hinsichtlich der kinetischen Energie, der Kontaktkräfte und der Verschiebungen überprüft. Nach jeder Kontrolle wird n um den Wert Eins erhöht. Der eigentliche Prozess der Strukturkompression wird innerhalb dieser Unteroutine solange durch nicht-physikalische Dämpfer beeinflusst bis die gesamte kinetische Energie abgebaut ist und das System in einem statischen Gleichgewichtszustand verharrt. Bei $n = N$ ist die im System verbliebene kinetische Energie zu überprüfen. Liegt

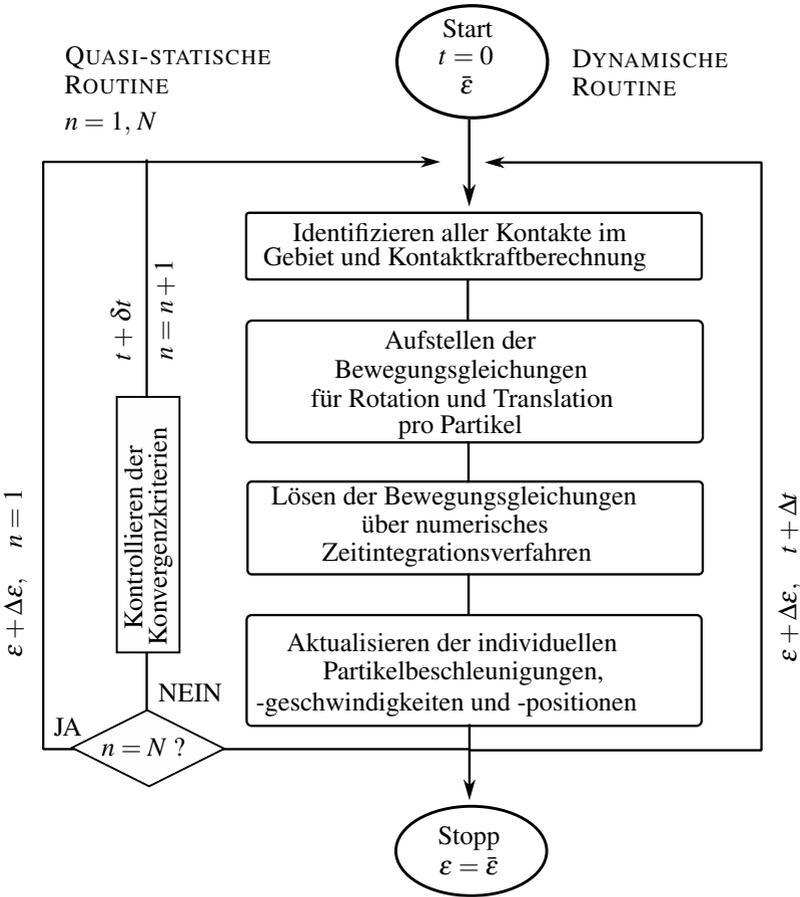


Abbildung 3.20: Gegenüberstellung einer quasi-statischen und dynamischen Routine der Diskreten Elemente Methode (DEM), mit $N \in \mathbb{N}$ als maximale Anzahl an Iterationsschritten $n \in \mathbb{N}$ der Unteroutine, $\bar{\varepsilon}$ als maximal erreichbare Dehnung, Δt als physikalischen Zeitschritt und δt als nicht-physikalischen Zeitschritt, d.h. Iterationsschrittweite, t als Zeit und ε als Dehnung mit $\Delta\varepsilon$ als Dehnungsincrement.

sie unter einem bestimmten Schwellenwert, wird der nächste inkrementelle Kompressionsschritt $\Delta\varepsilon$ eingeleitet. Sind die Konvergenzkriterien nicht erfüllt und ist damit noch kinetische Energie im System vorhanden, bricht die gesamte Routine

ab. Daher ist N so zu wählen, dass ausreichend Puffer geboten ist.

Um einen Gleichgewichtszustand mit einer möglichst geringen Anzahl von Iterationen zu erreichen, wird nach dem Erhöhen um ein Dehnungssinkrement $\Delta\varepsilon$ der eingeleitete Iterationsschritt der quasi-statischen Routine mit einer angenommenen Versuchsteilchenkonfiguration gestartet, was Verfahren (II)-BCT aus Abschnitt 2.1.4.1 entspricht (vgl. Abbildung 2.6, rechts). Verfahren (II)-BCT führt zu einer vollständigen Umordnung der Partikel. Zu groß gewählte Dehnungssprünge sind allerdings zu vermeiden. Sie führen zu großen Überlappungen. Infolge eines DEM-Iterationsschritts können durch die Aktualisierung der Partikelpositionen Partikel außerhalb der Box platziert werden. Reale Partikel werden zu periodischen und umgekehrt. Durch die Versuchskonfiguration ist eine geringere Anzahl N von Schritten der Unteroutine zu erwarten, was das DEM-Verfahren für den quasi-statischen Fall beschleunigt.

Bei viskoelastischem Kontaktverhalten besitzt die Zeit t eine physikalische Bedeutung. Ein typisch zeitabhängiges Verhalten ist mit der Eigenschaft der Viskoelastizität gekoppelt. Hier findet die dynamische DEM-Routine Anwendung und die physikalische Echtzeit t fließt in die Bewegungsgleichungen ein. Bei Erhöhung des Dehnungssinkrements $\Delta\varepsilon$ lässt sich auch das Belastungsverfahren (II)-BCT anwenden. Mit der Belastung wird das physikalische Zeitinkrement Δt gesteigert. Das alternative Belastungsszenario (I)-BC stellt eine natürlichere Kompression dar (vgl. Abbildung 2.6, Mitte). Nur die Oberseite des Partikelsystems wird um $\Delta\varepsilon$ bewegt. Dies hat zur Folge, dass die aufgrund der Periodizität von Boxboden zu Boxdeckel projizierten Partikel und umgekehrt an der Ober- sowie Unterseite in die Box eindringen und so bestehende Kontakte verändern oder möglicherweise neue schaffen. Alle anderen Partikel innerhalb der Box verbleiben währenddessen zunächst an ihrer Ausgangsposition. Die lokal auftretenden Überlagerungen führen jedoch zu einer Art Welle, die sich im weiteren Prozess auf das gesamte System auswirkt. Große Zeit- und Dehnungssinkremente sind aus numerischen Gründen zu vermeiden, um einen sprunghaften Anstieg der kinetischen Energie zu verhindern.

Anschließend werden die Position und die Geschwindigkeit aller Teilchen durch Integration der Newton'schen Bewegungsgesetze [47] unter der Wirkung der Kontaktkräfte im physikalischen Zeitintervall Δt aktualisiert. Das numerische

Zeitintegrationsverfahren, der Leap-Frog Algorithmus, findet in der dynamischen sowie quasi-statischen DEM-Routine Anwendung. Schließlich erfolgt ohne einen in einer Unteroutine hervorgerufenen Entspannungsprozess der nächste Kompressionschritt $\Delta\epsilon$, gefolgt von der nächsten DEM-Aktualisierung für das Zeitinkrement Δt . Der Wahl der Zeitschrittweite Δt ist innerhalb der dynamischen Routine besondere Aufmerksamkeit zu widmen und wird daher im nächsten Abschnitt diskutiert. Zu große Werte für Δt können unter Umständen zu instabilen und nicht konvergierenden Lösungen führen.

Eine Abhilfemaßnahme ist die Skalierung der Dichte oder Masse der einzelnen Partikel. Die erhöhte Trägheit der Partikel führt zu einer Verringerung der Einzelpartikelgeschwindigkeiten. Ein solcher Eingriff funktioniert problemlos bei der Simulation quasi-statischer Bewegungsabläufe, d.h. sehr langsamer Prozesse, die einen zeitlichen Einfluss nahezu ausschließen. Innerhalb der quasi-statischen DEM-Routine reduziert dies die Anzahl N der notwendigen Iterationsschritte innerhalb der Unteroutine, d.h. eine Gleichgewichtskonfiguration kann schneller erreicht werden. Somit führt Dichteskalierung zusätzlich zur Anwendung von Lasttyp (II)-BCT zu einer Beschleunigung der Berechnung [13, 47]. Dichteskalierung lässt sich auch in den Ablauf der dynamischen DEM-Routine integrieren. Bei dehnratenabhängigen Prozessen mit $\dot{\epsilon} > 0$ muss jedoch ein Zusammenhang zwischen Dichte, Dehnrate, Größe der Dehnungsinkremente und Zeit hergestellt werden, um einen Bezug zur physikalischen Zeit t herstellen zu können.

3.3 Zeitschrittweite

Ein dynamischer Prozess lässt sich über Bewegungsgleichungen entsprechend der Gleichungen (2.1) und (2.2) mathematisch beschreiben. Diese sind stetige Funktionen der Zeit t , die für eine numerische Berechnung eine zeitliche Diskretisierung benötigen. Die Zeitschrittweite Δt kennzeichnet den zeitlichen Abstand aufeinanderfolgender, festgelegter Zeitpunkte. Dabei ist es zulässig Δt als konstant oder adaptiv zu wählen. In dieser Arbeit werden konstante Zeitschritte festgelegt. Der aktuelle Zeitpunkt ist t . Die Abfolge $t - \Delta t$, t , $t + \Delta t$ stellt den

zeitlichen Ablauf dar, für die der Zustand eines Systems eindeutig definiert wird. In der DEM werden die Bewegungsgleichungen der einzelnen Partikel über explizite Zeitintegrationsverfahren gelöst [47], hier ist es der Leap-Frog Algorithmus. Einen wesentlichen Einfluss auf die Stabilität der Berechnung hat Δt . Das numerische Verfahren wird dann als instabil definiert, wenn es zu einem unkontrollierten und nicht-physikalischen Anstieg von Energie innerhalb des Systems kommt, infolge zu großer Zeitschrittweiten Δt [47]. Hohe Werte von Δt sprechen jedoch für den Kostenaspekt, da sie einen schnellen Simulationsprozess induzieren und damit die Rechendauer herabsetzen. Eine Garantie einer stabilen und konvergierenden Rechnung ist jedoch unabdingbar und führt zu einer erforderlichen Definition einer kritischen Zeitschrittweite Δt_{crit} . Sie soll die numerischen Kriterien von Stabilität, Konvergenz und Genauigkeit gewährleisten (vgl. Kapitel 2.1.4) und gleichzeitig eine annehmbare Rechenzeit einhalten.

Um dynamischen Prozessen über eine numerische Beschreibung eine korrekte Zeitabhängigkeit zuzuordnen, werden verschiedene Annahmen getroffen. Mit Blick auf die Beschreibung von Bewegungsabläufen diskontinuierlicher Strukturen, d.h. Partikelbewegungen, die Kontaktszenarien involvieren, findet der numerische Prozess der DEM auf Partikelebene statt. Es entspricht einer partikelweisen Betrachtung. Auf dieser Basis resultiert die Annahme eines DEM-Partikels als schwingungsfähiges System mit einem Freiheitsgrad [46, 147]. In Bezug auf Abbildung 3.21 wird das Partikel mit der Masse m reibungsfrei um den Weg x aus der Ruhelage bewegt. Die Feder mit der Steifigkeit k bewirkt eine der Bewegung entgegengerichtete Rückstellkraft $F_{spring} = kx$. Über das Newtonsche Gesetz [46]

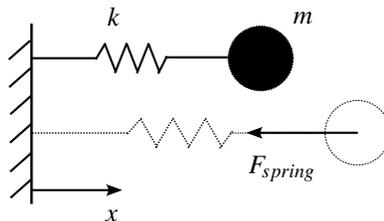


Abbildung 3.21: Einfreiheitsgradsystem aus Feder mit der Steifigkeit k und Masse m . Nach einer Auslenkung um x stellt sich eine Rückstellkraft F_{spring} ein, die der Bewegungsrichtung entgegenwirkt.

lässt sich die Bewegungsgleichung formulieren:

$$m\ddot{x} + kx = 0. \quad (3.25)$$

Zu den charakteristischen Werten einer freien Schwingung zählen u.a. die Eigenfrequenz ω , mit $\omega^2 = \frac{k}{m}$ und die Schwingungsdauer oder Periode T , die die zeitliche Länge einer vollständig ausgeführten Bewegung kennzeichnet nach der sich der Prozess wiederholt. Solche Vorgänge werden als periodische Schwingungen bezeichnet [46]. Die zugehörige Frequenz f , d.h. die Anzahl der Schwingungen pro Zeiteinheit, ist nach Heinrich Hertz definiert als $f[\frac{1}{s}] = \frac{1}{T}$ [56]. Den Sonderfall einer harmonischen Schwingung beschreibt die Beziehung

$$\omega T = 2\pi. \quad (3.26)$$

Unter diesen Bedingungen wird für die kritische Zeitschrittweite Δt_{crit} des Einmassenschwingers der Zusammenhang mit dem Eigenwert gewählt [47]:

$$\Delta t_{crit} = \frac{T}{\pi} = \frac{2}{\omega} = 2\sqrt{\frac{m}{k}}. \quad (3.27)$$

Itasca [20] erweitert das System aus Punktmasse und Feder mit einem Freiheitsgrad auf eine Reihenschaltung solcher Elemente und einer kritischen Zeitschrittweite von

$$\Delta t_{crit}^{Itasca} = \beta\sqrt{\frac{m}{k}}, \quad (3.28)$$

mit β als Sicherheitsfaktor. Dieser enthält problemspezifische Informationen im Hinblick auf eine mögliche Dämpfung des Systems. Unter den Bedingungen eines dreidimensionalen gedämpften Systems, das Rotationen und Translationen der Teilchen einbezieht, wird $\beta = 0.17$ gewählt [47]. Die minimale Teilchenmasse m_{min} und die maximale Steifigkeit k_{max} in Bezug auf das Gesamtmodell müssen in Gleichung (3.28) gewählt werden [47].

Alternativ lässt sich der kritische Zeitschritt durch die Betrachtung der Kollisionszeit zweier Partikel eingrenzen. Ein Rayleigh'scher Zeitschritt t_R beschreibt

die Zeitperiode, die eine Schubwelle benötigt, um ein Teilchen zu durchqueren. Sie wird dabei als Rayleigh-Welle angenommen, die sich entlang der Partikeloberfläche fortbewegt und bezieht sich auf die Zeitspanne eines Kontaktszenarios zweier Teilchen aus Annäherung, Zusammenprall und Entfernung. Ihr Wert folgt der Rechenvorschrift [148, 149]

$$t_R = \frac{\pi R_{min}}{0.163\nu + 0.8766} \sqrt{\frac{\rho}{G}}. \quad (3.29)$$

Dabei entspricht R_{min} dem minimalen Radius, G dem Schubmodul, ν der Querkontraktionszahl und ρ der Partikeldichte. Gleichung (3.29) folgt der Bedingung, dass ein Teilchen ausschließlich seine nächsten umliegenden Nachbarn energetisch beeinflussen kann. Die Zeitschrittweite Δt der Simulation entspricht hierbei einem Bruchteil von t_R . Demnach sind mehrere Zeitschritte Δt erforderlich, um ein komplettes Kontaktgeschehen zu beschreiben. Es gilt eine Einschränkung von $\Delta t \leq 0.25 t_R$ [150]. Größere Schrittweiten Δt würden eine Beschreibung des Kontaktablaufes möglicherweise verfälschen. Große Partikelüberlappungen δ_n wären u.U. eine mögliche Folge, die eine zu hohe, sprunghafte Kraftänderung induzieren würden. Spannungsspitzen mit Oszillationen wären nicht auszuschließen. Der Rayleigh Zeitschritt berücksichtigt keinen Dämpfungseffekt [148].

Eine alternative Kollisionszeit liefert Hertz [1] zur Beschreibung seiner Normalkontaktformulierung zweier monoskaliger Kugeln. Die Hertz'sche Kollisionszeit lautet [148]

$$t_{Hertz} = 2.94 \left(\frac{5\sqrt{2}\pi\rho(1-\nu^2)}{4E} \right)^{2/5} \frac{r}{v_{0,i}^{1/5}}. \quad (3.30)$$

Sie steht in Abhängigkeit derselben Materialparameter wie Gleichung (3.29) sowie der Geschwindigkeit $v_{0,i}$ vor dem Stoß. Um einen Zwei-Teilchenkontakt mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben, muss der maximale Zeitschritt Δt_{crit} kleiner als $0.5 t_{Hertz}$ sein. Werden die zeitlichen Vorgaben von Rayleigh t_R und Hertz t_{Hertz} verglichen, resultiert daraus das Verhältnis $t_R = 0.5 t_{Hertz}$ [148].

Aus diesen Annahmen lässt sich festhalten, dass die kritische Zeitschrittweite Δt_{crit} abhängig ist von [34]

- der (effektiven) Federsteifigkeit - je steifer die Federn, desto geringer Δt_{crit} .
- der Partikelmasse bzw. -dichte - je höher die Dichte, desto größer Δt_{crit} ⁴.
- der Packungsdichte - Für eine Anordnung dicht gepackter Partikel, bei der die Partikel typischerweise mehr als einen Kontakt haben, muss die Wahl von Δt_{crit} vom Packungsfaktor pf und damit von der Anzahl der Kontakte pro Partikel, der Koordinationszahl, abhängen. Je höher die Koordinationszahl, desto höher die effektive Steifigkeit des Systems und desto kleiner muss Δt_{crit} gewählt werden, um eine ausreichend genaue und stabile Simulation zu gewährleisten [13].
- der Betrachtung nichtlinearer Prozesse - bei vorliegender Nichtlinearität muss eine Steifigkeitsänderung pro Iterationsschritt einkalkuliert werden.

In dieser Arbeit wird auf die Gleichungen (3.28) von Itasca [20] sowie auf die Einschränkung $\Delta t_{crit} \leq 0.5t_{Hertz}$ durch die Hertz'sche Kollisionszeit aus Gleichung (3.30) zurückgegriffen. Itasca fasst in seinem Modell jegliche Annahmen zu schwingungsfähigen Systemen zusammen und bezieht einen Sicherheitsfaktor von $\beta = 0.17$ ein, der eine mögliche Dämpfung berücksichtigt.

⁴ Im Hinblick auf Prozesse, die keine Trägheitseffekte aufweisen, ist dieser Punkt interessant. Hier lässt sich eine Massen- oder Dichteskalierung anwenden, um die Simulation zu beschleunigen. Durch gezielte Erhöhung der Partikelmasse oder -dichte kann die Zeitschrittweite vergrößert werden. Dies eignet sich vor allem für die Simulation sehr langsamer, d.h. quasi-statischer Prozesse. Die Anwendung auf hochfrequente Bewegungsabläufe ist hierfür weniger geeignet.

4 Kontaktgesetze

Treten zwei Körper infolge äußerer Beanspruchung in Kontakt miteinander, verformen sie sich ausgehend vom Punkt der ersten Berührung. Es entsteht eine Kontaktfläche. Die Wechselwirkung zwischen den Körpern erzeugt eine Kontaktkraft. Im Rahmen der Diskreten Elemente Methode (DEM) kann ein Partikelkontakt z.B. mit dem in Kapitel 2.1.4 eingeführten Soft Sphere Ansatz [13] über geeignete Kontaktgesetze beschrieben werden. Dies geschieht auf Partikelebene. Ein numerisches Kontaktpaar besteht aus zwei Partikeln i und j . In der DEM werden sie insofern als starr angenommen als ihre Geometrie während der fortschreitenden Kompression unverändert bleibt (siehe Momentaufnahme in Abbildung 4.1). Ein Kontakt wird im numerischen Prozess durch eine geometrische Überlappung $\delta_n^{ij} > 0$ der Partikelvolumina ausgedrückt. Für sphärische Partikel ist die Größe δ_n^{ij} nach Gleichung (2.4) als die gegenseitige Eindringung definiert. Sie stellt im numerischen Verfahren die reale Verformung im Bereich der Kontaktzone dar und geht als Verschiebungsgröße in das jeweilige Kontaktgesetz ein, das die geometrische Überlappung als virtuelle Größe betrachtet. Der Zusammenhang zwischen mechanischer Verformung und geometrischer Überlappung wird in Abhängigkeit vom jeweiligen Materialverhalten der Partikel im individuellen Kontaktgesetz definiert und stellt die Schnittstelle zwischen realem Geschehen und numerischer Berechnung dar. Weiterhin ist zwischen der mechanischen Kontaktfläche A_c infolge der realen Verformungen und der geometrischen Kontaktfläche \bar{A}_c infolge der geometrischen Überlappung zu unterscheiden. Die Kontaktbeschreibung wird in Normalen- und Tangentialrichtung zur Kontaktfläche getrennt, d.h. entkoppelt formuliert. Für die Kraftkomponenten \mathbf{F}_n und \mathbf{F}_t werden geeignete Ansätze verwendet (siehe auch Bild 2.9).

Die Kontaktkraftformulierung in der DEM erfolgt analog zur Rheologie. Da-

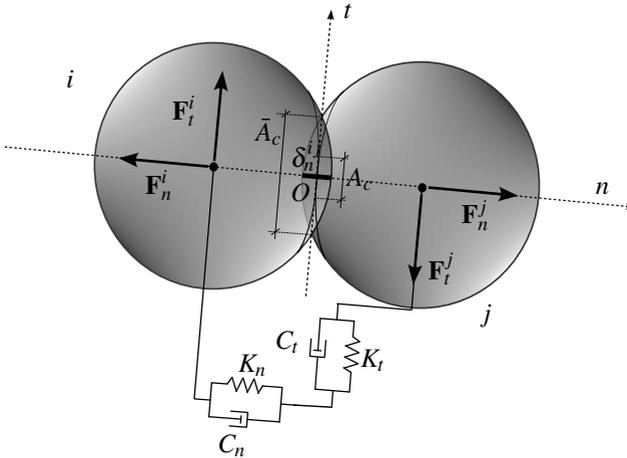


Abbildung 4.1: Zusammenhang zwischen real deformiertem kugelförmigem Partikelkontakt mit der realen Kontaktfläche A_c und dem numerisch äquivalenten Kontakt zweier diskreter sphärischer Partikel i und j . In der DEM gelten sie im Rahmen des soft sphere Ansatzes als starr. Infolge dieser Annahme in der Numerik resultiert die Partikelüberlappung δ_n^{ij} entlang der Normalenrichtung n und die geometrische Kontaktfläche \bar{A}_c . Beide Kontaktflächen liegen in der zur Normalenrichtung n tangentialen Ebene, die über die Achse t gekennzeichnet ist. Die resultierende Kontaktkraft \mathbf{F} wird komponentenweise in zwei Richtungen zerlegt, \mathbf{F}_n und \mathbf{F}_t . Eine Berechnung der Kraftkomponenten geschieht über rheologische Modelle in Abhängigkeit von den Modellkonstanten K_n , C_n , K_t und C_t .

bei handelt es sich um eine Theorie, die es ermöglicht, die Beziehung zwischen Kraft und Verschiebung mit Hilfe mathematischer Modelle, den rheologischen Modellen, auszudrücken. Zu deren Grundelementen zählen die *Feder* für elastisches Verhalten, der *Dämpfer*, der viskoses, zeitabhängiges Verhalten beschreibt, und das *Reibelement*, mit dem plastische Verformungen in einen mathematischen Ausdruck übersetzt werden können (vgl. Abbildung 2.10). Durch gezielte Kombination der Elemente in Reihen- und/oder Parallelschaltung lassen sich zahlreiche Verhaltensweisen realer Flüssigkeiten und Festkörper numerisch nachbilden. Das übergeordnete Ziel, das reale mechanische Antwortverhalten der positiven Elektrode einer Lithium-Ionen-Batterie infolge äußerer Kompressionsbelastung näherungsweise über DEM-Simulationen reproduzieren zu können, soll auf den

fortan vorgestellten Annahmen hinsichtlich einzelner Partikelkontakte in Abhängigkeit von deren Materialverhalten aufbauen. Dazu werden nun Theorien vorgestellt, die den Normalkontakt für elastisches und linear viskoelastisches Materialverhalten von Aktivmaterial und Bindemittel auf Partikelebene getrennt beschreiben. Anschließend wird das Kontaktgesetz in tangentialer Richtung vorgestellt.

4.1 Normalkontakt

Da in dieser Arbeit nur sphärische Partikel betrachtet werden, liegt die geometrische Kontaktfläche \bar{A}_c in der Tangentialebene t . Die direkte Verbindungslinie der beiden Kugelmittelpunkte i und j liegt somit in der Normalenrichtung n , womit auch die geometrische Überlappung δ_n^{ij} entlang dieser Richtung definiert ist. Dieser geometrische Zusammenhang wird für eine separate Normalkontaktkraftanalyse ausgenutzt, indem die äußere Belastung auch in dieser Richtung angesetzt wird. Zwei monoskalige Partikel i und j mit dem Radius R sind bezogen auf ein orthonormales Koordinatensystem x, y, z exakt übereinander positioniert (siehe Abbildung 4.2). Damit sind die x - y -Koordinaten beider Partikelzentren identisch mit $x^{ij} = y^{ij} = R$. Sie berühren sich in der Ausgangskonfiguration (links) in dem Punkt O mit den Koordinaten $[R, R, 2R]$, sodass für die Zentrumskoordinaten z -Koordinaten $z^i = R$ und $z^j = 2R^i + R^j = 3R$ gilt. Außerdem befinden sich die Kugeln in einer virtuellen Box mit den Abmessungen $[L_x, L_y, L_z] = [2R, 2R, 4R]$. Es werden periodische Randbedingungen angenommen. Anschließend wird die Box einer einachsigen verschiebungskontrollierten Kompression Δu_z in Richtung des Kugelkontakts unterworfen, wodurch nur Normalkräfte entstehen. Tangentiale Kräfte können für dieses spezielle Kontaktgeschehen vernachlässigt werden. Die Partikel bewegen sich entlang der Wirkungslinie n . Der Modellierungsansatz induziert für die Dehnung ε der Box

$$\varepsilon = \frac{\Delta u_z}{L_z} = \frac{\Delta u_z}{4R} = \frac{4\delta_n^{ij}/2}{4R} = \frac{\bar{u}_z}{R}, \quad (4.1)$$

wobei die eigentliche Partikelverschiebung $\bar{u}_z = \frac{\delta_n^{ij}}{2}$ beträgt.

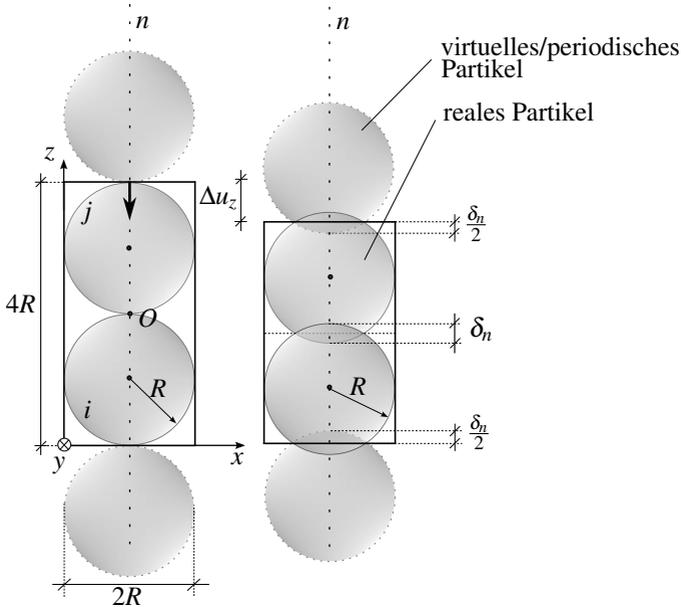


Abbildung 4.2: Kontaktmodell zweier Partikel i und j mit identischem Radius R zur Untersuchung des Kontaktverhaltens in Normalenrichtung: die Belastungsrichtung stimmt mit der der geometrischen Überlappung δ_n überein. Demonstration des Zusammenhangs von äußerer Dehnung ε und der Überlappung δ_n unter Vorgabe periodischer Randbedingungen.

4.1.1 Elastischer Kontakt

Um das mechanische Kontaktverhalten zweier elastischer Festkörper in Normalenrichtung zu beschreiben, bietet die nichtlineare Theorie von Hertz [1] einen Ansatz. Er entwickelte 1880 seine Annahmen, die noch heute als Grundlage zahlreicher Anwendungen dienen [62, 151]. Beide Kontaktpartner entsprechen elastischen Halbräumen. Es wird angenommen, dass sie eine konvexe Form und eine glatte, reibungsfreie Oberfläche besitzen. Die Wahl von sphärischen Partikeln erfüllt diese Anforderungen. Im Kontaktfall findet damit eine Übertragung von Normalkräften statt, deren Formulierung sich ausschließlich auf die Kontaktzone beider Körper bezieht. Eine Nahaufnahme eines Kontaktgeschehens ist in

Abbildung 4.3 illustriert. Hertz beschreibt die realen Partikelverformungen nach

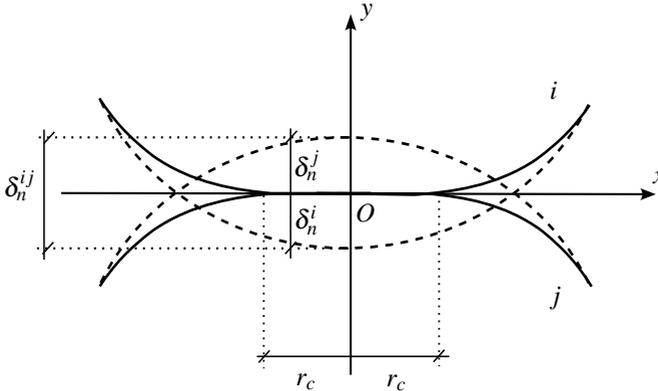


Abbildung 4.3: Definition der Kontaktzone zweier sich kontaktierender Festkörper. Während sich die realen Partikel deformieren, gilt im numerischen Modell die Annahme einer geometrischen Überlappung δ_n^{ij} . Der Zusammenhang von realer Partikeldeformation und Überlappung wird über das Kontaktgesetz formuliert, in diesem Fall wird die Theorie von Hertz herangezogen [1].

dem Soft Sphere Ansatz über die virtuelle Überlappung δ_n^{ij} [1]. Sie unterliegt der Bedingung, in Bezug auf die Dimensionen der Kontaktpartner, klein zu sein, d.h. $\delta_n^{ij} \ll R$. Gleiches gilt für die Hauptkrümmungen der Oberflächen im Kontaktpunkt O sowie für die Kontaktfläche selbst [43]. Im Modell überlappen sich die Kugeln während sich die realen Partikel deformieren und eine kreisförmige reale Kontaktfläche A_c ausbilden. Diese ist über den Kontaktradius r_c definiert. Hertz beschreibt den Zusammenhang von realem Kontaktradius r_c und virtueller Überlappung δ_n^{ij} als

$$\delta_n^{ij} = \frac{r_c^2}{R_{eff}}. \quad (4.2)$$

Er verwendet in seiner Kontaktformulierung [1] effektive Material- und Geometrieparameter in Bezug auf beide Kontaktpartner i und j . Dazu zählen der effektive Elastizitätsmodul E_{eff} und der effektive Radius R_{eff} , mit

$$E_{eff} = \left(\frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1 - \nu_j^2)}{E_j} \right)^{-1} \quad (4.3)$$

$$R_{eff} = \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right)^{-1}, \quad (4.4)$$

die in Abhängigkeit von der Querkontraktionszahl ν , den Elastizitätsmoduln E und von den Radien R der jeweiligen Partikel stehen. Von nun an bezieht sich jede Kontaktbeschreibung auf ein Kontaktpaar. Damit entfällt die Kennzeichnung über die Indizes i und j . Die Druckverteilung $p(x)$ über der realen Kontaktfläche A_c beschreibt den dortigen Spannungszustand zwischen beiden Körpern. Der Ursprung des Koordinatensystems liegt nach Abbildung 4.3 in O , dem ersten Berührungspunkt. Das bedeutet, dass $p(x)$ zu O rotationssymmetrisch ist. Darüber lässt sich $p(x)$ mathematisch beschreiben als

$$p(x) = p_0 \left(1 - \left(\frac{x}{r_c} \right)^2 \right)^{1/2}, \quad (4.5)$$

mit p_0 als maximalen Kontaktdruck. Dieser ist definiert als $p_0 = \frac{2E_{eff}r_c}{\pi R_{eff}}$ [13]. Durch Integration der Druckverteilung (4.5) über der realen Kontaktfläche mit $x = r$ wird die Kontaktkraft in Normalenrichtung unter Einbindung des Zusammenhangs nach Gleichung (4.2) definiert als

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{Hertz} &= \int_0^{r_c} p(r) 2\pi r dr = \frac{2}{3} p_0 \pi r_c^2 = \frac{4}{3 R_{eff}} E_{eff} r_c^3 \\ &= \frac{4}{3} E_{eff} \sqrt{R_{eff} \delta_n} \delta_n. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Damit beschreibt die Theorie nach Hertz das Verhalten einer nichtlinearen Feder mit der Steifigkeit $K_n = \frac{4}{3} E_{eff} \sqrt{R_{eff} \delta_n}$.

Eine Feder allein speichert infolge von wachsender Deformation elastische Energie. Erst bei einer Entlastung wird diese Energie reversibel abgebaut. Je größer die Verschiebungen ausfallen, desto mehr Energie existiert im System und führt in numerischen Simulationen zu instabilen Rechnungen, die weder konvergieren noch genaue Ergebnisse produzieren. Dem Aufbau von kinetischer Energie lässt sich durch Kombination mit einem Dämpfer entgegenwirken. In der quasi-statischen DEM-Routine wird zu der Hertz'schen Feder ein Dämpfer parallel geschaltet (siehe Abbildung 4.4). Dieser wird in der in Kapitel 3.2 eingeführten

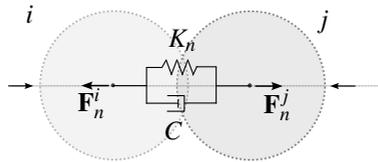


Abbildung 4.4: Rheologisches Normalkontaktkraftmodell zur Abbildung von elastischem Materialverhalten: Hertz'sches Feder-Dämpfer Modell (HSD) als Parallelschaltung von Hertz'scher Feder mit der nichtlinearen Steifigkeit K_n und Dämpfer mit der Viskosität C . Dem Dämpfer kommt in der quasi-statischen DEM-Routine eine nicht-physikalische Bedeutung zu und C ist über die Gleichung (4.7) definiert, während in der dynamischen DEM-Routine $C = \eta$ gilt. Dort besitzt der Dämpfer eine physikalische Bedeutung.

Unterroutine innerhalb eines Dehnungsschrittes $\Delta \varepsilon$ aktiv, die in Iterationsschritten δt durchlaufen wird (vgl. Abbildung 3.20, linkes Schema). Der Dämpfer dient dabei dem Zweck, dem System kinetische Energie zu entziehen, damit innerhalb dieser Unterroutine ein Gleichgewichtszustand der Struktur erzeugt werden kann. Dieser Zustand repräsentiert eine stabile Zwischenkonfiguration, in dem das System bleibt bis das nächste Dehnungssinkrement $\Delta \varepsilon$ einen nächsten Iterationsschritt einleitet und das stabile System damit erneut in Bewegung versetzt. Der Dämpfer hat an dieser Stelle also keine physikalische Bedeutung. Mathematisch ist er abhängig von der Größe der virtuellen Überlappung δ_n , der Verschiebungsgröße, sowie dem Restitutionskoeffizienten e , der dem Verhältnis von finaler zu anfänglicher Relativgeschwindigkeit beider Teilchen während des

Zusammenpralls entspricht. Die geschwindigkeitsabhängige Kraftformulierung für den nicht-physikalischen Dämpfer lautet

$$\mathbf{F}_{Dashpot} = -2 \frac{-\ln(e)}{\sqrt{\ln(e)^2 + \pi^2}} \sqrt{\frac{4}{3} E_{eff} m_{eff} \sqrt{R_{eff} \delta_n} \dot{\delta}_n}, \quad (4.7)$$

mit $C(\delta_n) = -2 \frac{-\ln(e)}{\sqrt{\ln(e)^2 + \pi^2}} \sqrt{\frac{4}{3} E_{eff} m_{eff} \sqrt{R_{eff} \delta_n}}$. Eine Herleitung kann [20] entnommen werden.

Die finale resultierende Kontaktkraft \mathbf{F}_n in Normalenrichtung wird in der quasi-statischen Routine durch die Parallelschaltung von nichtlinearem Hertz'schen Feder-element und nicht-physikalischem Dämpfer beschrieben. Es gilt

$$\mathbf{F}_n = \mathbf{F}_{Hertz} + \mathbf{F}_{Dashpot}. \quad (4.8)$$

Der gleiche rheologische Modellaufbau findet in der dynamischen DEM-Routine Anwendung. Hier erlangt der notwendige lineare Dämpfer physikalische Bedeutung. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass die Zeitinkremente die Anforderungen aus Kapitel 3.3 erfüllen. Zu groß gewählte Zeitschritte Δt führen in einem dynamischen Prozess zu instabilen und unbrauchbaren Ergebnissen.

Das präsentierte rheologische Modell aus Abbildung 4.4 wird als nichtlineares HERTZ'SCHES FEDER-DÄMPFER-Modell (Hertzian-Spring-Dashpot Model, HSD) betitelt.

4.1.2 Linear Viskoelastischer Kontakt

In der Materialtheorie ist die Viskoelastizität eine Kombination aus elastischem und viskosem Materialverhalten. Es ist last-, frequenz-, zeit- bzw. geschwindigkeits- und temperaturabhängig [152] und lässt sich anhand zweier bekannter Phänomene charakterisieren: dem Kriechen (i) und der Relaxation (ii). Die Definitionen mit grafischer Veranschaulichung in Abbildung 4.5 lauten:

- (i) unter sprunghaft aufgebrachter Spannung σ' , die anschließend konstant gehalten wird, $\sigma = \sigma' U(t')$, nimmt die Dehnung $\varepsilon(t)$ mit der Zeit zu,

- (ii) unter sprunghaft aufgebrachtener Dehnung ε' , die anschließend konstant gehalten wird, $\varepsilon = \varepsilon'U(t')$, nimmt die Spannung $\sigma(t)$ mit der Zeit ab.

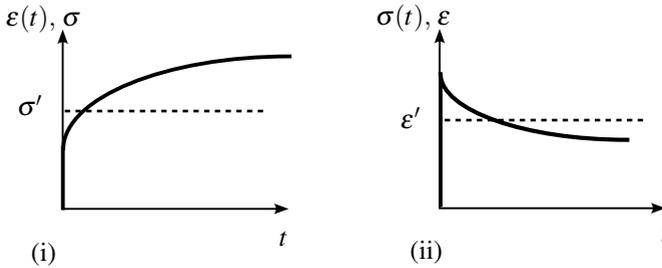


Abbildung 4.5: Antwortverhalten eines viskoelastischen Materials unter Einwirkung (i) plötzlich aufgebrachtener Spannung $\sigma' = \text{const.}$ - die Dehnung $\varepsilon(t)$ nimmt mit der Zeit zu (Kriechen) und schlagartiger (ii) Dehnung $\varepsilon' = \text{const.}$ - die Spannung $\sigma(t)$ nimmt mit der Zeit ab (Relaxation).

Die Funktion $U(t')$ ist als Einheitssprungfunktion definiert. In Abhängigkeit von der (i) Dehnungs- bzw. (ii) Spannungsantwort stehen die Kriechfunktion $J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma'}$ und die Relaxationsfunktion $\Psi(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon'}$. Sie beschreiben das zeitabhängige Verhalten von Nachgiebigkeit und Elastizitätsmodul. Über diese Funktionen $J(t)$ und $\Psi(t)$ lässt sich das Materialverhalten unter dem Einfluss von sich schlagartig ändernden Eingangsparametern beschreiben. Im Fall der linearen Viskoelastizität bewirkt die *elastische* Komponente im Wesentlichen eine spontane, begrenzte, reversible Verformung, während die *viskose* Komponente eine zeitabhängige, unbegrenzte und irreversible Verformung impliziert [14, 43]. Je nach Material sind diese Komponenten unterschiedlich stark gewichtet. Bei Annahme kleiner Verformungen, die in dieser Arbeit ausschließlich betrachtet werden, ähnelt die lineare viskoelastische Beschreibung derjenigen der linear elastischen Theorie [153]. Dafür kann das Boltzmann-Superpositionsprinzip [154] angewendet werden. Es erlaubt einen dehnungsgesteuerten Vorgang eines Materials, der eine Spannungsantwort $\sigma(t)$ erzeugt, als eine Folge einzelner infinitesimaler Dehnungssprünge darzustellen und über der Zeit t' zu integrieren [43]. Äquivalent gilt dies für

einen spannungsgesteuerten Prozess. Die Materialreaktionen lassen sich allgemein durch sogenannte Gedächtnisintegrale [153]

$$\varepsilon(t) = \int_0^t J(t-t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt', \quad (4.9)$$

$$\sigma(t) = \int_0^t \Psi(t-t') \frac{d\varepsilon(t')}{dt'} dt' \quad (4.10)$$

beschreiben, die jeweils in Abhängigkeit von der Belastungsgeschichte stehen. Die Gleichungen (4.9) und (4.10) verwenden Faltungsintegrale¹ für eine mathematisch korrekte Formulierung.

Das Kontaktverhalten zwischen zwei viskoelastischen Festkörpern gilt es ähnlich einem elastischen Kontakt über gezielte Kombinationen rheologischer Modelle zu beschreiben. Ein Dreiparameter-Maxwell Modell ist dafür geeignet [10]. Es entspricht einer Kombination aus zwei Federn mit den Steifigkeiten E_1 und E_2 und einem Dämpfer mit der Viskosität η . Das Modell kann auf zwei Arten dargestellt werden, die sich durch die Kombination der Grundelemente unterscheiden. Die Modellparameter werden durch das Symbol * voneinander unterschieden. Sie sind in Abbildung 4.6 dargestellt:

- (MZ) als Parallelschaltung von Feder (E_2) und Maxwell Modell, einer Reihenschaltung von Feder (E_1) und Dämpfer (η),
- (MZ)* als Reihenschaltung von Feder (E_2^*) und Kelvin-Voigt Modell, einer Parallelschaltung von Feder (E_1^*) und Dämpfer (η^*).

¹ Aus einer *Faltung* zweier Funktionen $f(t)$ und $g(t)$ resultiert eine dritte Funktion $(f * g)(t)$. Das Symbol * kennzeichnet eine solche mathematische Operation, auch als *Konvolution* bekannt. Diese lässt sich als Überlagerung von $f(\tau)$ mit einer gespiegelten und um t verschobenen Gewichtsfunktion $g(t - \tau)$ beschreiben. Es gilt

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) g(t - \tau) d\tau.$$

Die resultierende Funktion versieht die Informationen von $f(\tau)$ mit Gewichten aus der Funktion $g(t - \tau)$ auf dem Intervall von $(-\infty, +\infty)$. Die Integrationsgrenzen lassen sich konkretisieren [155].

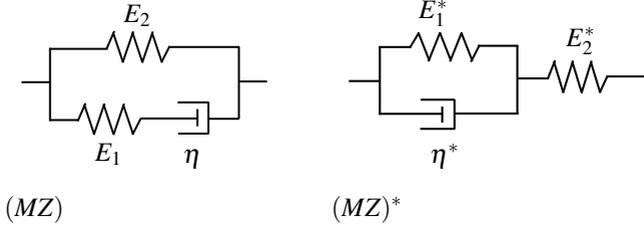


Abbildung 4.6: Dreiparameter-Maxwell Modell als Parallel- (MZ) und Reihenschaltung (MZ)*.

In dieser Arbeit wird die Parallelschaltung (MZ) zur Abbildung von linear viskoelastischem Materialverhalten gewählt und trägt den Titel des MAXWELL-ZENER-Modells. Die Herleitung der Differentialgleichung des Maxwell-Zener-Modells beruht auf den Annahmen, dass die Gesamtspannung einer Parallelschaltung der Summe aller zueinander parallel geschalteter Elemente entspricht, während die Gesamtdehnung gleich der individuellen Elementdehnungen ist. Für Reihenschaltungen gilt die umgekehrte Definition. Für die individuellen Grundelemente, hier Federn und Dämpfer, gelten folgende Ansätze: Die Hooke'sche Gleichung zur Beschreibung einer linearen Feder lautet $\sigma_F = E_F \varepsilon_F$ [56]. Der viskose Dämpfer, auch als Newton-Element [10] bekannt, wird über die Formulierung $\sigma_D = \eta_D \dot{\varepsilon}_D$ beschrieben und verdeutlicht die Zeitabhängigkeit dieses Grundelements über die Dehnrates $\dot{\varepsilon}_D = \frac{d\varepsilon_D(t)}{dt}$. Im Fall des Maxwell-Zener-Modells (MZ) lauten die Voraussetzungen an Gesamtspannung σ und Gesamtdehnung ε

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad \text{und} \quad \varepsilon = \varepsilon_M = \varepsilon_2$$

$$\text{mit} \quad \sigma_1 = E_1 \varepsilon_1 = \eta \dot{\varepsilon}_D, \quad \sigma_2 = E_2 \varepsilon_2, \quad \dot{\sigma}_1 = E_1 \dot{\varepsilon}_1$$

$$\text{und} \quad \varepsilon_M = \varepsilon_1 + \varepsilon_D, \quad \dot{\varepsilon}_M = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_D.$$

Zum besseren Verständnis dient Abbildung 4.7, woraus die einzelnen Spannungs- und Dehnungsgrößen mit unterschiedlichen Indizes hervorgehen.

Aus den vorgestellten Zusammenhängen resultiert die finale Differentialglei-

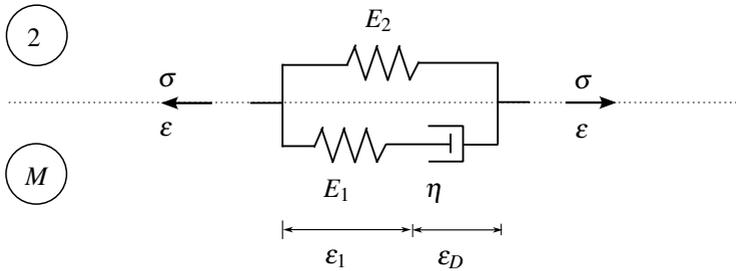


Abbildung 4.7: Maxwell-Zener-Modell (MZ) zur Abbildung von linear viskoelastischem Materialverhalten: Parallelschaltung aus elastischer Feder mit der Steifigkeit E_2 , die das Langzeitverhalten beschreibt, und einem Maxwell-Element, einer Reihenschaltung von Feder in Abhängigkeit von der Steifigkeit E_1 und einem Dämpfer mit der Viskosität η . Für den Fall eines linearen MZ-Modells werden konstante Parameter angenommen.

chung des Maxwell-Zener-Modells [10] auf der Basis linearer Grundelemente:

$$(MZ) : \quad \dot{\sigma} + \frac{E_1}{\eta} \sigma = (E_1 + E_2) \dot{\varepsilon} + \frac{E_1 E_2}{\eta} \varepsilon. \quad (4.11)$$

Nach gleichem Vorgehen lässt sich die Differentialgleichung von $(MZ)^*$ ermitteln, die das Modellverhalten der Reihenschaltung beschreibt:

$$(MZ)^* : \quad \dot{\sigma} + \frac{E_1^* + E_2^*}{\eta^*} \sigma = E_2^* \dot{\varepsilon} + \frac{E_1^* E_2^*}{\eta^*} \varepsilon. \quad (4.12)$$

Ein Zusammenhang der Modellparameter von (MZ) und $(MZ)^*$ kann über einen Koeffizientenvergleich der jeweiligen modellbezogenen Differentialgleichungen (4.11) und (4.12) hergeleitet werden. Es gilt

$$E_1^* = \frac{E_2}{E_1} (E_1 + E_2), \quad E_2^* = (E_1 + E_2), \quad \eta^* = \eta \left(\frac{E_1 + E_2}{E_1} \right)^2. \quad (4.13)$$

Damit sind die Modelle (MZ) und $(MZ)^*$ stets ineinander überführbar und es genügt ein Modellverhalten zu studieren. Hier ist es die Version der Parallelschaltung mit der Differentialgleichung (4.11).

Um die Zeitabhängigkeit des Maxwell-Zener-Modells (MZ) besser verstehen zu

können, wird es geschwindigkeitsabhängigen Belastungen in Form von Dehnungen $\varepsilon(t)$ mit der Dehnrate $\dot{\varepsilon} > 0$ unterworfen. Hier werden die beiden charakteristischen Grenzfälle vorgestellt: die Reaktion unter extrem langsamer und unter stoßartiger, d.h. rascher Belastung innerhalb kürzester Zeit. Für den ersten Fall quasi-statischer Prozesse mit $\dot{\varepsilon} \rightarrow 0$ werden die zeitabhängigen Terme vernachlässigbar klein:

$$\dot{\sigma} \ll \frac{E_1}{\eta} \sigma \quad \text{und} \quad (E_1 + E_2)\dot{\varepsilon} \ll \frac{E_1 E_2}{\eta} \varepsilon. \quad (4.14)$$

Die Differentialgleichung (4.11) vereinfacht sich zu $\sigma = E_2 \varepsilon$. Das Verhalten der Feder mit der Steifigkeit E_2 ist in solch einem Fall maßgebend für die Spannungsantwort und beschreibt damit das Langzeitverhalten des Modells. Im Spannungs-Dehnungsdiagramm in Abbildung 4.8 ist dieses Verhalten über die untere Gerade abgebildet und wird als Gleichgewichtspfad oder -lösung betitelt. Während derart langsamen Belastungen wird elastische Energie gespeichert, die infolge langsamer Entlastung reversibel abgebaut werden kann.

Bei sprunghafter Belastung mit $\dot{\varepsilon} \rightarrow \infty$ ergibt sich der umgekehrte und zweite Fall:

$$\dot{\sigma} \gg \frac{E_1}{\eta} \sigma \quad \text{und} \quad (E_1 + E_2)\dot{\varepsilon} \gg \frac{E_1 E_2}{\eta} \varepsilon. \quad (4.15)$$

Die Differentialgleichung (4.11) reduziert sich auf den Zusammenhang $\dot{\sigma} = (E_1 + E_2)\dot{\varepsilon}$. Durch Integration und unter Einbindung der Anfangsbedingungen $\sigma(0) = \sigma_0 = 0$ und $\varepsilon(0) = \varepsilon_0 = 0$ ergibt sich $\sigma = (E_1 + E_2)\varepsilon$. Das bedeutet, dass die Summe beider Steifigkeiten $(E_1 + E_2)$ das allgemeine Antwortverhalten infolge spontaner Beanspruchung bestimmt. In Abbildung 4.8 ist diese Aussage ebenfalls dargestellt, diesmal durch die obere Gerade, die spontane Lösung, mit entsprechender Steigung. Die beiden Geraden stellen eine obere und untere Grenze des linear viskoelastischen Spannungsverhaltens $\sigma(\varepsilon)$ dar. Dazwischen spielt sich das ratenabhängige Verhalten für endliche Dehnraten $\dot{\varepsilon} > 0$ ab. Je höher die Dehnrate $\dot{\varepsilon}$ bei konstanten Modellparameterwerten E_1, E_2 und η ist, desto größer ist die Spannungsantwort bis zum Erreichen der maximalen Dehnung. Zusätzlich zur Gleichgewichtsspannung baut sich dabei eine Überspannung auf.

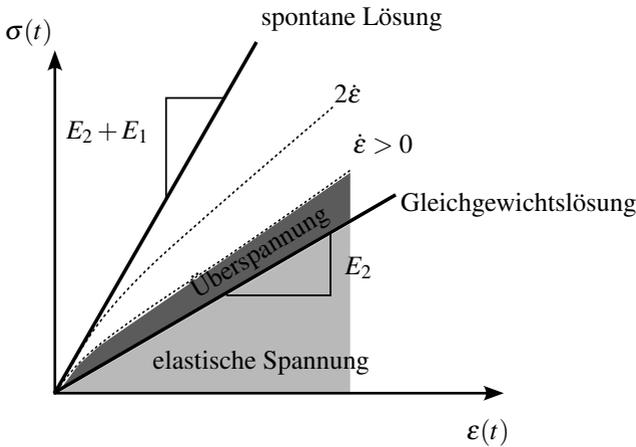


Abbildung 4.8: Das Spannungs-Dehnungs Diagramm zeigt auf, dass sich das Antwortverhalten des Maxwell-Zener-Modells (MZ) unter dehnratenabhängiger Beanspruchung $\dot{\epsilon}$ zwischen zwei Grenzen abspielt. Der Dämpfer reguliert die Zeitabhängigkeit des Modells. Das obere charakteristische Limit resultiert aus einer abrupten Belastung. Der Dämpfer reagiert starr, d.h. lediglich die Federn sind in diesem Fall aktiv und spiegeln das Antwortverhalten einer einzigen Feder der Steifigkeit $(E_1 + E_2)$ wider. Die obere Grenze beschreibt die maximale Steifigkeit des gesamten Modells. Das untere Limit resultiert aus einer unendlich langsamen Belastung. Ausschließlich die Feder mit der Steifigkeit E_2 ist aktiv. Der nahezu zeitunabhängige Prozess schließt einen Einfluss des dehnratenabhängigen Dämpfers aus.

Neben der Dehnrate hat auch die Viskosität η des Dämpfers einen Einfluss auf den ratenabhängigen Be- und Entlastungsvorgang. Für die Untersuchung von η wird $\dot{\epsilon} > 0$ neben den anderen Modellparametern als Konstante gewählt. Wichtig ist hier, wie η in die mathematische Beschreibung des Maxwell-Zener-Modells des viskoelastischen Materialverhaltens eingeht. Dazu wird die modellabhängige Relaxationsfunktion

$$\Psi(t) = E_1 e^{-t/\tau} + E_2. \quad (4.16)$$

betrachtet, die aus der Gleichung (4.10) für die allgemeine Spannungsantwort infolge dehnungskontrollierter Beanspruchung bekannt ist. Die Funktion $\Psi(t)$

hängt unter anderem von der materialspezifischen Relaxationszeit τ ab. Diese Größe ist definiert als

$$\tau = \frac{\eta}{E_1} \quad (4.17)$$

und ist neben der Federsteifigkeit E_1 abhängig von der Viskosität η . Um einen Einfluss von η auf $\Psi(t)$ zu studieren, wird zunächst der Verlauf der Relaxationsfunktion $\Psi(t)$ in Abbildung 4.9 (a) über der Zeit t aufgetragen. Für $t = 0$ zeigt sie einen sprunghaften Anstieg infolge einer abrupten Dehnung mit dem charakteristischen Ordinatenwert, dem spontanen Elastizitätsmodul $(E_1 + E_2)$. Für $t > 0$ nimmt die Relaxationsfunktion bei konstanter äußerer Dehnung ε' mit der Zeit ab und strebt asymptotisch dem zweiten charakteristischen Wert E_2 , dem Langzeit- oder Gleichgewichtsmodul E_2 , zu. Der Verlauf der abklingenden Kurve wird durch die Kriechzeit τ beeinflusst. Sie entspricht im Diagramm (a) dem Abszissenwert, der den Schnittpunkt der Horizontalen E_2 mit der Tangente T an $\Psi(t)$ im Punkt $[0, (E_1 + E_2)]$ kennzeichnet. Mit steigendem Wert von η und $E_1 = \text{konst.}$ wird τ größer, d.h. der Verlauf der Tangente T aus Abbildung 4.9 (a) flacht ab. Umgekehrt, mit $\eta \rightarrow 0$, wird der Betrag ihrer Steigung höher, T ist steiler, und die Kurve von $\Psi(t)$ nähert sich in kürzerer Zeit asymptotisch dem Gleichgewichtszustand. Je höher die Viskosität η ist, desto steifer reagiert der Dämpfer und verzögert das Abklingverhalten bis zum Übergang auf den Gleichgewichtspfad. Abbildung 4.9 (b) zeigt die Kriechzeit τ^* der Reihenschaltung nach einem Kriechversuch. Das Abklingverhalten der Dehnung infolge

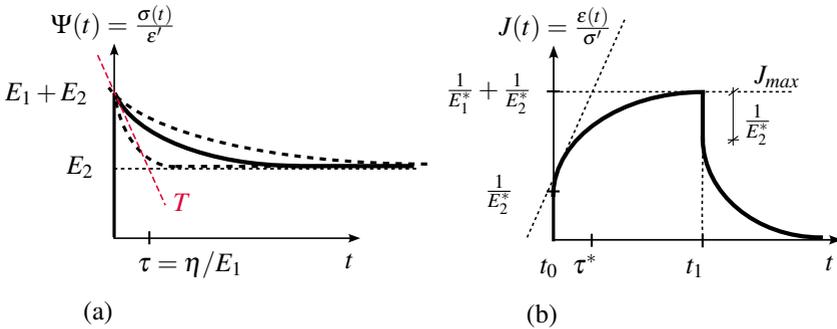


Abbildung 4.9: Verlauf der (a) Relaxationsfunktion $\Psi(t)$ und (b) Kriechfunktion $J(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t . Kennzeichnung der material-, d.h. von den Modellparametern mit und ohne * abhängigen Relaxations- bzw. Kriechzeit τ bzw. τ^* .

einer konstanten Spannungseinwirkung lässt sich darüber interpretieren². Die Spannungsfunktion, die das Antwortverhalten eines Relaxationsvorgangs unter äußerer Dehnung $\epsilon(t > 0) = \epsilon' = \text{konst.}$ gemäß Abbildung 4.5 (ii) beschreibt, wird durch die Formel

$$\sigma(t) = E_2 \epsilon' + (\sigma_0 - E_2 \epsilon') e^{-t/\tau} \tag{4.18}$$

² Ein Kriechprozess bietet eine Möglichkeit die Kriechzeit τ^* zu berechnen. Dieser lässt sich über das Dreiparameter-Maxwell Modell $(MZ)^*$ als Reihenschaltung abbilden. Der spontane E-Modul $(E_1 + E_2)$ entspricht nach Gleichung (4.13) der Steifigkeit E_2^* . Das Verhalten von (MZ) ist über die Relaxationsfunktion $\Psi(t)$ und von $(MZ)^*$ über die Kriechfunktion, hier $J(t)$, in Grafik 4.9 aus [10] veranschaulicht. Der Funktionsverlauf von $J(t)$ visualisiert die Reaktion von $(MZ)^*$ auf eine stoßartige spannungsgesteuerte Belastung $\bar{\sigma}$, die im Anschluss über einen festen Zeitraum $[t_0, t_1]$ konstant gehalten wird. Ab t_1 folgt die Wegnahme der Belastung. Das rheologische Modell entspannt sich. Während Be- und Entlastung reagiert der spontane E-Modul E_2^* sofort. Als Kehrwert entspricht er jeweils dem vertikalen Anstieg bzw. Abfall zu den Zeitpunkten t_0 und t_1 . Während dem eigentlichen Kriechprozess, d.h. auf dem Intervall $[t_0, t_1]$ strebt die Kriechfunktion gegen einen Grenzwert J_{max} . Die Differenz $J_{max} - \frac{1}{E_2^*} = \frac{1}{E_1^*}$ liefert Information zur Federsteifigkeit E_1^* des in Reihe geschalteten Kelvin-Voigt Modells. Die zugehörige Kriechzeit τ^* charakterisiert den Entlastungsprozess. Nachdem der Einfluss des Kurzzeit-E-Moduls abgeklungen ist, flacht die Entlastungskurve ab t_1 stark ab mit der Tendenz zu $J = 0$. Die Tangente für $J(t_1)$ liefert Information zu τ^* .

ausgedrückt. Dabei entspricht σ_0 der bis zum Zustand $t = 0$ erreichten Spannung. Dieses Antwortverhalten ist in Abbildung 4.10 dargestellt. In (a) sind die Dehnungsfunktionen $\varepsilon(t)$ dargestellt, die das linear gesteuerte Be- und Entlastungs- bzw. Relaxationsverhalten zeigen. Für die Belastung gilt: $\varepsilon_1(t) = \dot{\varepsilon}_0 t$. Die Entlastung unterscheidet sich jeweils durch den Wert ihrer Steigung: $\varepsilon_2(t) = -\dot{\varepsilon}_0 t + 2\varepsilon'$ und $\varepsilon_3(t) = -2\dot{\varepsilon}_0 t + 4\varepsilon'$. Die Dehnungsvorschrift für Relaxation entspricht $\varepsilon_4(t) = \varepsilon'$. Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm (b) zeigt neben den Grenzkurven für langsame und schnelle Belastung, d.h. Gleichgewichtslösung und spontane Lösung, das ratenabhängige Spannungsverhalten bei Variation von η . Die übrigen Modellparameter bleiben dabei konstant. Die allgemeine Spannungsant-

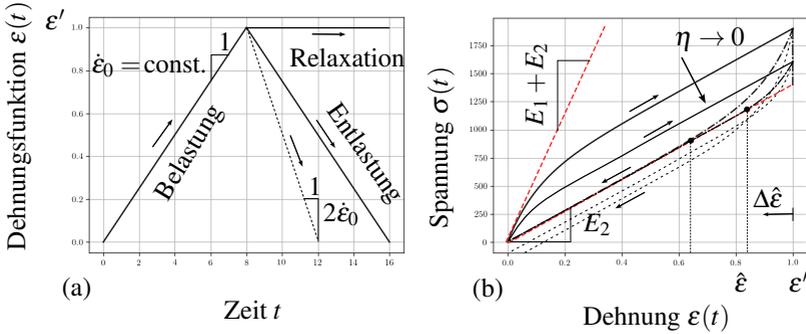


Abbildung 4.10: (a) Dehnungsfunktion $\varepsilon(t)$ zur Be- und Entlastung bzw. Relaxation des Maxwell-Zener-Modells; (b) Spannungsantwort infolge der Dehnungsvorgabe $\varepsilon(t)$ bei Variation der Viskosität η unter Konstanthaltung der übrigen rheologischen Modellparameter E_1 und E_2 sowie der Dehnrates $\dot{\varepsilon}_0$ pro Einwirkung.

wortfunktion für den Fall linear gesteuerter Dehnung lautet

$$\sigma(t) = \sigma_0 + E_2 \varepsilon(t) + \eta \dot{\varepsilon}_0 \left(1 - e^{-t/\tau}\right). \quad (4.19)$$

Dabei ist es wichtig die Spannung $\sigma_0(t = 8)$ sowie Dehnung $\varepsilon_0(t = 8)$ für den jeweiligen Entlastungsvorgang zu übergeben. Der Wert ε_0 fließt über die entsprechende Dehnungsfunktion $\varepsilon(t)$ ein.

Der Unterschied zwischen den Spannungskurven infolge der Belastung in (b)

liegt zum einen in der Wahl von η . Mit abnehmendem Wert von η nimmt die Spannungsantwort ab. Die Belastungskurve geht in eine Gerade über, die parallel zum Gleichgewichtspfad verläuft. Sobald die Entlastung einsetzt, tritt die Spannungsantwort verzögert auf. Hier zeigt sich die für viskoelastische Materialien charakteristische Hysterese. Die Überspannung wird asymptotisch abgebaut. Im Diagramm ist zur Veranschaulichung ein Intervall $\Delta\hat{\epsilon}$ eingezeichnet, welches über $\Delta\hat{\epsilon} = \epsilon' - \hat{\epsilon}$ einen Toleranzwert von ϵ festlegt. Dort beeinflusst der viskose und zeitabhängige Anteil das Spannungsverhalten während der Entlastung. Die Einmündung des Entlastungspfades in den Gleichgewichtspfad an der jeweiligen Stelle $\hat{\epsilon}$ unter der Dehnungsvorschrift $\epsilon_2(t) = 2\epsilon' - \dot{\epsilon}_0 t$ stellt den Übergang vom zeitabhängigen zum zeitunabhängigen, nun rein elastischen Antwortverhalten dar. Die Wahl von η beeinflusst die Größe von $\Delta\hat{\epsilon}$, die mit kleiner werdendem η ebenfalls abnimmt. Für die lineare Entlastung $\epsilon_3(t) = 4\epsilon' - 2\dot{\epsilon}_0 t$, d.h. die Dehnraten von Be- und Entlastung sind unterschiedlich, unterschreitet die Spannungskurve sogar die Gleichgewichtslösung und mündet in einen dazu parallelen Verlauf. Der Relaxationsvorgang $\epsilon_4(t)$ ist durch einen vertikalen Abfall in (b) an der Stelle ϵ' mit der Tendenz zum Gleichgewichtspfad erkennbar. So reagiert der Dämpfer bei hohen Dehnraten $\dot{\epsilon}$ sowie bei hohen Werten von η zunehmend steifer, während er bei niedrigen Dehnraten ein weiches Verhalten beschreibt.

Radok [2] bildet das viskoelastische Materialverhalten mathematisch über eine *nichtlineare* Theorie ab. Er entwickelte 1957 seine Annahmen, in denen er einen mechanischen Normalkontakt einer starren Kugel beschreibt, die in einen viskoelastischen Körper gepresst wird. Dabei geht er von der elastischen Lösung dieses Problems aus [43]. Die Grundidee besteht darin, die elastischen Konstanten der elastischen Lösung durch entsprechende Integraloperatoren der viskoelastischen Spannungs-Dehnungs-Beziehung zu ersetzen [10]. Ist die Verformungsgeschichte bekannt, können die Spannungen infolge viskoelastischen Materialverhaltens darüber ermittelt werden, dass der doppelte Wert des Schubmoduls G aus der elastischen Lösung durch das Faltungsintegral mit der Relaxationsfunktion $\Psi(t)$ ersetzt wird. Umgekehrt wird bei bekannter Spannungsgeschichte der Ausdruck $(1/(2G))$ durch das Faltungsintegral mit der Kriechfunktion $J(t)$ ersetzt. Auf

diese Weise können Spannungen und Verformungen aufgrund viskoelastischen Materialverhaltens ermittelt werden.

Die Arbeit von Lee und Radok [63] zeigt eine linear viskoelastische Kontaktbeschreibung, bei der die Hertz'sche Lösung [1] der Gleichung (4.6) als elastische Lösung gewählt wird. Zwei viskoelastische Kugeln sind miteinander in Kontakt. Unter kontrollierter Dehnungsvorgabe bildet sich eine kreisförmige Kontaktfläche aus. Während dieser Zeit soll die Änderung des Kontaktdrucks der beiden Kugeln in Normalenrichtung untersucht werden. Die Hertz'sche Kontaktspannung $p_{Hertz}(r)$ gemäß Gleichung (4.5) dient hier als Grundlage. Als Funktion des Schubmoduls lautet sie [43]

$$p_{Hertz}(r) = \frac{4}{\pi R_{eff}} 2G_{eff}(r_c^2 - r^2)^{0.5} \quad (4.20)$$

zu transformieren. Dabei ist R_{eff} der effektive Radius aus Gleichung (4.4) und r_c der mechanische Kontaktradius aus Gleichung (4.2). Der Wert G_{eff} entspricht dem effektiven Schubmodul [43] bezogen auf beide Kontaktpartner i und j und folgt der Formel:

$$\frac{1}{G_{eff}} = \left(\frac{2 - \nu_i}{4G_i} + \frac{2 - \nu_j}{4G_j} \right)^{-1}. \quad (4.21)$$

Die Beziehung $G = E/(2(1 + \nu))$ nach der elastischen Theorie für isotropes Materialverhalten [56] stellt den Zusammenhang dar, mit dessen Hilfe sich die Abhängigkeit von den Elastizitätsmoduln der einzelnen Kontaktpartner ergibt:

$$G_{eff} = \frac{1}{2} \cdot \frac{E_i E_j}{(1 + \nu_i)(2 - \nu_i)E_j + (1 + \nu_j)(2 - \nu_j)E_i}. \quad (4.22)$$

Bei bekannter Verformungshistorie wird nach Lee und Radok [63] die elastische Konstante, in diesem Fall $2G_{eff}$ aus Gleichung (4.20), durch das Integral

von der Relaxationsfunktion ersetzt, um die Zeitabhängigkeit infolge des viskoelastischen Materialverhaltens zu integrieren und damit das Spannungsverhalten beschreiben zu können. Dies führt zur Radok'schen Kontaktdruckformulierung

$$p_{Radok}(r,t) = \frac{4}{\pi R_{eff}} \int_0^t \Psi(t-t') \frac{d}{dt'} ((r_c(t'))^2 - r^2)^{0.5} dt', \quad (4.23)$$

woraus sich durch Integration über die kreisförmige Kontaktfläche mit dem Radius $r_c(t)$ die Kontaktkraft

$$F_{Radok} = \frac{8}{3R_{eff}} \int_0^t \Psi(t-t') \frac{d}{dt'} r_c(t')^3 dt' \quad (4.24)$$

ergibt. Gleichung (4.24) präsentiert den Ansatz von Radok [2] für ein *nichtlineares* viskoelastisches Materialverhalten zweier sich kontaktierender Kugelkörper. Die Formel (4.2) für den mechanischen Kontaktradius nach Hertz ist nach dem Ansatz von Radok ebenfalls gültig [43]

$$r_c(t) = \sqrt{R_{eff} \delta_n^{ij}(t)}. \quad (4.25)$$

Um die nichtlineare Theorie von Radok [2] für linear viskoelastisches Materialverhalten nach Gleichung (4.24), die anstelle des doppelten Schubmoduls das Faltungsintegral von $\Psi(t)$ verwendet, im numerischen Kontext der Diskreten Elemente Methode (DEM) nutzen zu können, wird auf die Rheologie zurückgegriffen. Eine Parallelschaltung von n Grundelementen, bestehend aus einer Feder und $n - 1$ Maxwell-Modellen, ist in der Lage, das komplexe Materialverhalten abzubilden. Die resultierende Kraft $\mathbf{F}(t)$ entspricht der Summe aller Einzelkräfte der parallel geschalteten Modelle. Es gilt

$$\mathbf{F}(t) = \sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i(t). \quad (4.26)$$

Für $n = 2$ entspricht die Modellierung dem bekannten Maxwell-Zener-Modell (MZ) und wird fortan als Kontaktmodell für linear viskoelastisches Materialverhalten gewählt. Da die elastische Hertz'sche Lösung die Grundlage der Annahmen von Lee und Radok [63] bildet, gelten die Federn für (MZ) als nichtlineare Federn. Deren Federsteifigkeiten E_1 und E_2 werden über die Relaxationsfunktion $\Psi(t)$ aus Gleichung (4.16) in den nichtlinearen Zusammenhang eingebunden. Gleiches gilt für den linearen Dämpfer mit der Viskosität η . Es gilt für

$i = 1$: Maxwell-Modell (nichtlineare Hertz'sche Feder und linearer Dämpfer)

$i = 2$: Nichtlineare, zeitunabhängige Hertz'sche (Gleichgewichts-) Feder.

Werden die Funktionen (4.16) und (4.25) in (4.24) eingesetzt, resultiert daraus die allgemeine nichtlineare Formulierung nach dem Ansatz von Radok [2] als analytische Form des nichtlinearen MAXWELL-ZENER-Modells (MZ)

$$F_{MZ}(t) = \frac{R_{eff}}{1-\nu^2} \int_0^t \sum_{i=1}^2 E_i e^{(t-t')/\tau_i} \sqrt{\delta_n(t')} \dot{\delta}_n(t') dt', \quad (4.27)$$

die in dieser Arbeit zur Kontaktbeschreibung zweier kugelförmiger linear viskoelastischer Partikel verwendet wird. Anzumerken ist, dass für $i = 2$ gilt, dass $\frac{1}{\tau_2} = 0$ ist. Die Gleichgewichtsfeder beschreibt das zeitunabhängige Modellverhalten. Der konstante Faktor $\left(\frac{R_{eff}}{1-\nu^2}\right)$ vor dem Integral aus Gleichung (4.27) berücksichtigt die Poissonzahl ν , die den Elastizitätsmoduln E_i die effektiven Materialeigenschaften zuordnet. Es ist zu beachten, dass sich diese Formel ausschließlich auf ein Kontaktpaar desselben Materials bezieht, da ν ohne Index steht und damit nicht jedes einzelne Kontaktteilchen separat kennzeichnet.

Unter Verwendung des Leap-Frog-Algorithmus resultieren für die numerische Lösung (4.26) mit $i = 1, 2$ die inkrementellen Gleichungen [58]

$$i = 1 : \mathbf{F}_1(t + \Delta t) = \mathbf{F}_1(t) e^{-\Delta t E_{1,eff}/\eta} + E_{1,eff} e^{-\Delta t E_{1,eff}/(2\eta)} \sqrt{R_{eff} \delta_n(t + \Delta t/2)} \dot{\delta}_n(t + \Delta t/2) \Delta t, \quad (4.28)$$

$$i = 2 : \mathbf{F}_2(t + \Delta t) = \mathbf{F}_2(t) + E_{2,eff} \sqrt{R_{eff} \delta_n(t + \Delta t/2)} \dot{\delta}_n(t + \Delta t/2) \Delta t, \quad (4.29)$$

mit

$$E_{1,eff} = \frac{E_1}{(1-\nu^2)}, \quad E_{2,eff} = \frac{E_2}{(1-\nu^2)}, \quad (4.30)$$

die auf diese Weise in den Institutscode *kitGran* implementiert sind und für Berechnungen mit DEM zur Verfügung stehen.

4.1.2.1 Viskoelastisches Materialverhalten mittels Prony-Reihe

Das Verhalten von viskoelastischem Material entspricht einem subtilen Prozess, der eine numerische Herausforderung darstellt. Vor allem die Zeitabhängigkeit kennzeichnet einen sensiblen Eingangsparameter. Das Maxwell-Zener-Modell zeigt eine Möglichkeit, das komplexe Materialverhalten besser zu approximieren. Eine höhere Anzahl von Grundelementen, hier den parallel geschalteten Maxwell-Elementen, verbessert zwar das Ergebnis, erhöht bzw. verkompliziert aber den mathematischen Aufwand. Abbildung 4.11 visualisiert diese Möglichkeit für $k \in \mathbb{N}^+$ Maxwell-Elemente. Dieses erweiterte Modell wird als Prony-Reihe betitelt [156]. Dessen Differentialgleichung existiert in analoger Form zu der des Maxwell-Zener-Modells aus Gleichung (4.11) und lässt sich über die Summe aller Spannungen

$$\sigma = \sigma^P + \sum_{i=1}^k \sigma_i^P$$

der individuell parallel geschalteten Elemente herleiten. Der Index P steht erneut für Prony-Reihe und kennzeichnet alleinstehend ausschließlich das Langzeitverhalten. Die Indizes $i = 1, 2, \dots, k$ verweisen auf die Anzahl der Maxwell-Elemente. Die zugehörige Relaxationsfunktion $\Psi(t)$, bekannt aus Gleichung (4.16), wird ebenfalls um die Summe der einzelnen Relaxationsfunktionen der Maxwell-Elemente erweitert

$$\Psi(t) = E^P + \sum_{i=1}^k E_i^P e^{-t/\tau^i} \quad (4.31)$$

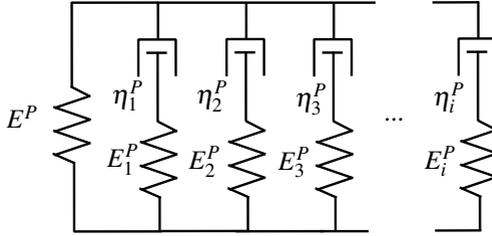


Abbildung 4.11: Prony Reihe: Rheologisches Modell als Parallelschaltung von Feder mit der Steifigkeit E^P und $i \in \mathbb{N}^+$ Maxwell Elementen mit den Steifigkeiten E_i^P und den Viskositäten η_i^P .

und spiegelt den zeitabhängigen Verlauf des Elastizitätsmoduls mit einer Anzahl von $(2i + 1)$ Parametern wider. Für $t = 0$ ergibt sich der initiale oder spontane E -Modul $E_0 = E^P + \sum_{i=1}^k E_i^P$. Das Verhältnis von Relaxationsfunktion und spontanem E -Modul lautet

$$\begin{aligned}
 \frac{\Psi(t)}{E_0} &= \frac{E^P}{E_0} + \sum_{i=1}^k \frac{E_i^P}{E_0} e^{-t/\tau^i} \\
 &= 1 - \sum_{i=1}^k \frac{E_i^P}{E_0} + \sum_{i=1}^k \frac{E_i^P}{E_0} e^{-t/\tau^i} \\
 &= 1 - \sum_{i=1}^k g_i + \sum_{i=1}^k \frac{E_i^P}{E_0} e^{-t/\tau_i}
 \end{aligned} \tag{4.32}$$

und gilt als entdimensionalisiert. Die Variablen g_i und τ_i werden als Prony-Parameter definiert. Das Modulverhältnis von i -tem Term der Prony-Reihenentwicklung zu spontanem E -Modul E_0 kennzeichnet den Faktor $g_i = \frac{E_i^P}{E_0}$. Die zugehörige Relaxationszeit des i -ten Maxwell-Elements wird über τ_i dargestellt. Für eine Modellierung von linear viskoelastischem Materialverhalten im Rechen-tool Abaqus CAE [156], welches sich der FEM als Lösungsmethode bedient, wird die Eingabe der Prony-Parameter verlangt. Die Implementierung basiert auf der Prony-Formulierung. Hier sind ein *shear data set* für g_i (Schub) von einem *bulk data set* für k_i (Kompression) zu unterscheiden. Hintergrund ist der Wunsch, das Scher- und Kompressionsverhalten von Polymeren getrennt modellieren zu

können. Beispielsweise kann das Scherverhalten viskoelastisch und das volumetrische Verhalten elastisch oder sogar inkompressibel dargestellt werden. Abaqus CAE erteilt für den Fall, dass eine Relaxationszeit ausschließlich in Verbindung mit einem der beiden Module, Schub- G oder Kompressionsmodul K , steht, die Anweisung, dem jeweils anderen Parameter Null oder keinen Wert zuzuweisen. Aus diesem Grund wird k_i zu Null gesetzt. Es wird ein Maxwell-Element gewählt, d.h. $i = 1$. Die getroffenen Annahmen des zugrunde liegenden Modells beruhen auf der Beschreibung über den Scher- oder Schubmodul G . Der zugehörige Scher-Relaxationsmodul $G_R(t)$ lautet:

$$G_R(t) = G_0 \left(1 - \sum_{i=1}^k g_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \right). \quad (4.33)$$

Die Gleichungen werden in Analogie zu denen der Elastizitätsmoduln aufgestellt. Im Fall von isotropem Material gilt der allgemeine Zusammenhang $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ und $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$, mit ν als Poisson- oder Querkontraktionszahl. Mit Bezug auf die vorliegende Prony-Reihe für $i = 1$ gilt [156]

$$G_R(t) = G_0 \left(1 - g_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right) \right) \quad (4.34)$$

mit

$$g_1 = 1 - \frac{G^P}{G_0}, \quad (4.35)$$

$$G^P = \frac{3KE_1^P}{9K - E_1^P}, \quad (4.36)$$

$$G_0 = \frac{3K(E_1^P + E^P)}{9K - E_1^P - E^P} \quad (4.37)$$

und $k_1 = 0$. Für den Kompressionsmodul K gilt hier

$$K = \frac{E_1^P + E^P}{3(1-2\nu)}. \quad (4.38)$$

Der Wert τ_1 wird gemäß

$$\tau_1 = \frac{9K - E_1^P - E^P}{9K - E_1^P} \tau \quad (4.39)$$

berechnet und hängt u.a. von $\tau = \frac{\eta_1^P}{E_1^P}$, der Relaxationszeit, ab.

4.1.2.2 Versuchsauswertung zur Bestimmung rheologischer Materialparameter

Das viskoelastische Verhalten während des Kalandrierens soll im Rahmen dieser Arbeit in einer Simulation mit der Diskreten Elemente Methode (DEM) berücksichtigt werden. In einer Lithium-Ionen-Batterie ist der Binder aus dem Werkstoff PVDF die viskoelastische Komponente in der positiven Elektrode (siehe Kapitel 2.1.3). Rußpartikel liegen als dispergierte Nanopartikel im Binder vor, deren mechanischer Einfluss während des Kalandrierens weitgehend unbekannt ist. Aufgrund der geringen Größe der Rußpartikel wird hier von einem vernachlässigbaren Beitrag ausgegangen. Ein erster Ansatz ist daher, das rein mechanische Verhalten von PVDF ohne Rußpartikel zu untersuchen. Das nichtlineare Maxwell-Zener-Modell wird als rheologisches Kontaktmodell in Normalenrichtung zur Beschreibung dieses Materialverhaltens mittels der DEM verwendet. Eine geeignete Wahl der rheologischen Parameter E_1 , E_2 und η des Maxwell-Zener-Modells ist dabei essentiell, um das Modell bestmöglich an das reale mechanische Materialverhalten von reinem PVDF anzunähern. Narayan et al. [157] stellen hierfür einen Parametersatz bereit, der aus einer experimentellen Auswertung resultiert. Die Werte sind in Tabelle 4.1 in der Spalte 'Literatur' aufgelistet. Im Folgenden werden zwei voneinander unabhängige Experimente (I) und (II) an einer PVDF-Folie (siehe Abbildung 4.12) vorgestellt, aus denen ähnlich zur Arbeit von Narayan et al. [157] die rheologischen Parameter für das Maxwell-Zener-Modell ermittelt werden. Die Experimente selbst wurden von T. Brendel

aus der Gruppe von Dr. rer. nat. Reiner Mönig (IAM-MMI, KIT)³ durchgeführt. Die experimentellen Spannungs- und Verformungsergebnisse werden nach der Auswertung zur Kontrolle durch kontinuumsmechanische Simulationen in Abaqus CAE [156] nachgebildet. Das Rechentool verwendet dazu die Finite Elemente Methode (FEM). Abaqus CAE ist auf materialspezifische Eingabewerte angewiesen, die von den Modellparametern E_1 , E_2 und η abhängen. Ziel ist es, die von Narayan et al. [157] angegebenen Modellparameter mit den hier ermittelten Werten zu bestätigen, da die von ihnen angegebenen Werte für E_1 , E_2 und η im Rahmen dieser Arbeit als Modellparameter für das Maxwell-Zener-Modell verwendet werden.

Alle Experimente fanden bei Raumtemperatur von $\sim 23^\circ\text{C}$ statt. Für Versuch

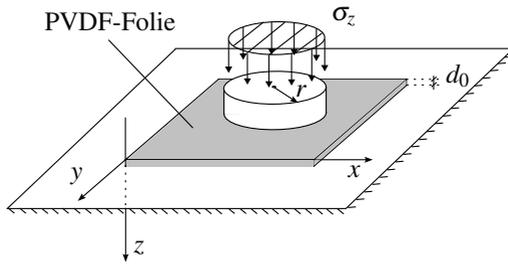


Abbildung 4.12: Versuchsaufbau: Ein zylindrischer Stempel mit einem Radius $r \approx 6.0\text{mm}$ der Querschnittsfläche wird kraftgesteuert über die Flächenlast σ_z gegen die eingespannte Prüfvorrichtung gepresst. Dazwischen befindet sich eine quadratische PVDF-Folie der Ausgangsdicke $d_0 = 500\mu\text{m}$. Die effektive Kontaktfläche beträgt $\sim 11.0\text{mm}^2$. Die Art der Lastaufbringung sowie der Zustand der PVDF-Schicht, ob trocken oder nass, wird in den Experimenten (I)-(IV) variiert. Gemessen wird die Dickenänderung u_z der PVDF-Folie.

(I) und (II) wurde eine reine PVDF-Folie mit einer Dichte von $\rho = 1.8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und

³ Die Wissenschaftler fokussieren sich auf das Thema 'Batteriematerialien: Reaktionen und Degradation'. Dem Doktoranden und Gruppenmitglied M.Sc. Thimo Brendel kommt an dieser Stelle für die Kooperation und Bereitstellung der Versuchsergebnisse besonderer Dank zu. In seiner Arbeit betrachtet er das mechanische Verhalten von realen Kathodenstrukturen in Abhängigkeit von Zeit, Last, Temperatur, etc. über experimententelle Studien.

einer Querkontraktionszahl von $\nu = 0.4314$ [157] verwendet. Die beiden Experimente unterscheiden sich durch eine Variation von äußeren Spannungseinflüssen über jeweils fest gewählte Zeitperioden. Ein zylinderförmiger Stempel aus Edelstahl tritt dabei über seine Querschnittsfläche in Kontakt mit der viskoelastischen PVDF-Folie. Daraus resultieren Verschiebungen u_z bzw. Dehnungen ε_z der PVDF-Schicht in Belastungs-, hier Dickenrichtung, der Probe. Die Versuchsdaten der zwei Experimente wurden bereitgestellt und in eigenständiger Arbeit ausgewertet. Die Versuche sowie Ergebnisse werden nun im Detail erläutert:

(I) Experiment (I) zeigt den ersten Druckversuch innerhalb eines Zeitfensters von $\sim 2900\text{ s} \approx 48\text{ min}$. Die äußere Lastaufbringung erfolgt stufenweise und ist in Abbildung 4.13 (a) in einem Spannungs-Zeit-Diagramm abgebildet. Nach jeweils 6 min wird die Spannung um einen Wert von $\sim 700\text{ kPa}$ erhöht und innerhalb dieses Zeitintervalls konstant gehalten. Der achte und finale Anstieg erreicht eine Maximalspannung von $\sim 15.0\text{ MPa}$. Im Anschluss der Belastungsperiode wird das Material entlastet. Abbildung 4.13 (b) zeigt die Dickenänderung u_z der PVDF-Schicht. Während der sechsminütigen Spannungsplateaus sind separate Kriechvorgänge erkennbar. Unter konstant gehaltender Spannung wächst der Wert der Verschiebungsgröße u_z pro Zeitintervall abflachend an. Der 'flimmernde' Kurvenverlauf resultiert aus Ungenauigkeiten der Kompressionsmaschine. Über dieses Antwortverhalten lässt sich durch folgenden Zusammenhang

$$\varepsilon_z(t) = \frac{du_z(t)}{dz} = \frac{\Delta u_z(t)}{d_0} = \frac{\Delta u_z(t)}{0.5\text{ mm}} \quad (4.40)$$

auf die Dehnung $\varepsilon_z(t)$ in z -Richtung schließen. Abbildung 4.13 (c) zeigt den Spannungsverlauf σ_z aufgetragen über der ermittelten Dehnung ε_z . Der Versuch von $\sim 48\text{ min}$ ist ein vergleichsweise langsamer Prozess und wird vereinfachend als quasi-statische Kompression angenommen. Anhand einer eingezeichneten

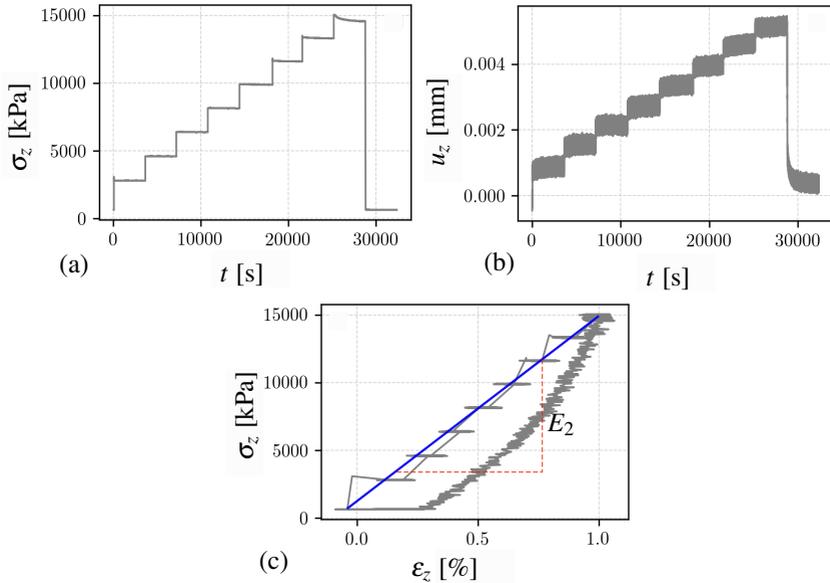


Abbildung 4.13: Experiment (I) - (a) Aufgebrachte Last σ_z [kPa] über der Zeit t [s]; Druckversuch von zylindrischem Stempel in trockene PVDF-Schicht während stufenweiser Laststeigerung und anschließender abrupter Entlastung der Probe; (b) Antwortverhalten: Dickenänderung u_z [mm] der Probe über der Zeit t [s]; (c) Einwirkende Spannung σ_z [kPa] über resultierender Dehnung ϵ_z [%] und skizzierte Regressionsgerade '—', anhand derer der Langzeit-E-Modul E_2 über ein Steigungsdreieck ausgewertet werden kann.v

Regressionsgeraden lässt sich der Langzeit-Elastizitätsmodul E_2 als dessen Steigung aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm ermitteln zu

$$E_2 \approx \frac{(12.0 - 4.0) \text{ MPa}}{0.008 - 0.002} \approx 1300 \text{ MPa}. \quad (4.41)$$

(II) Ein zweites Experiment (II) liefert den Kurzzeit- oder spontanen E-Modul ($E_1 + E_2$). Abbildung 4.14 (a) zeigt den spannungsgesteuerten Prozess aufgetragen über der Zeit t . Innerhalb von $\sim 14000 \text{ s} \approx 233 \text{ min}$ finden Belastungen in Form von abrupten Stößen statt. Die Maximalspannung beträgt hier jeweils

$\bar{\sigma} \approx 13.5 \text{ MPa}$ pro Stoß. Auf dem Zeitintervall von 0s bis 4500s wird die Probe durch eine Abfolge von kurzzeitigen Stößen mit anschließender sofortiger Entlastung beansprucht und ist über weitere 3500s keiner Belastung ausgesetzt. Ab 8000s erfolgt ein erneuter Stoß gleicher Spannungsspitze $\bar{\sigma}$. Dieser Spannungswert wird über 3600s konstant gehalten. Abschließend erfolgt eine Entlastung. Das Antwortverhalten ist in Abbildung 4.14 (b), erneut über die Verschiebung u_z , veranschaulicht. Das Material reagiert auf die abrupten Be- und

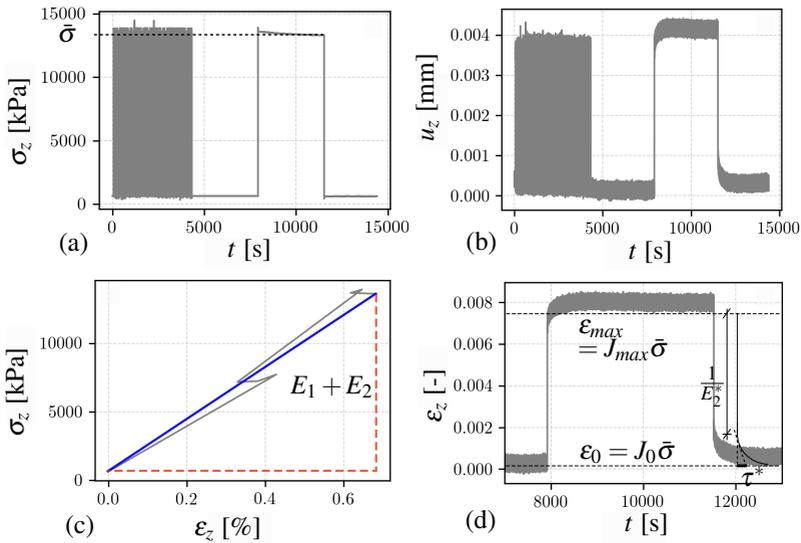


Abbildung 4.14: Experiment (II) - (a) Aufgebrachte Last σ_z [kPa] über der Zeit t [s]; Druckversuch von zylindrischem Stempel in trockene PVDF-Schicht während mehrfacher Stoßbelastung und anschließendem Kriechversuch (ab 8000.0s); (b) Antwortverhalten: Dickenänderung u_z [mm] der Probe über der Zeit t [s]; (c) Ausschnitt von (a): Spannungssprung ab 8000s aufgetragen über der Dehnung und Auswertung des Kurzzeit-E-Moduls durch Bestimmung der Steigung der Regressionsgeraden; (d) Ausschnitt des Dehnungsverlaufs ab 8000.0s und Bestimmung der relevanten rheologischen Parameter τ^* und E_2^* .

Entlastungsstöße mit sofortigen Verschiebungssprüngen. Ab 8000s findet ein

Kriechprozess statt. Die Verschiebung erreicht nach weiteren 3600s konstanter Spannung eine maximale Verschiebung von $\sim 4.16\mu\text{m}$. Der Kriechprozess liefert mit Be- und anschließender Entlastung die fehlenden Informationen zur Bestimmung der rheologischen Parameter E_1 und τ^* zu sehen in (c) und (d). Unbedingt zu unterscheiden sind die Modellparameter mit und ohne *. Eine Transformation der Parameter für das Maxwell-Zener-Modell liefert Gleichung (4.13). Aus einer abrupten Belastung, beispielsweise ab 8000s, was als Ausschnitt in Abbildung 4.14 (c) abgebildet ist, lässt sich der Kurzzeit-E-Modul $E_2^* = (E_1 + E_2)$ ermitteln. Die Stoßdauer beträgt $\sim 10\text{s}$. Die Auswertung erfolgt in Anlehnung an die des Langzeit-E-Moduls. Die Dehnung errechnet sich über $\varepsilon_z(t) = \frac{\Delta u_z(t)}{d_0} = \frac{(0.5034-0.5)\text{mm}}{0.5\text{mm}} \approx 0.0068$. Es folgt

$$E_2^* = E_1 + E_2 \approx \frac{(13.5\text{MPa} - 1.13\text{MPa})}{0.0068} \approx 1800.0\text{MPa}. \quad (4.42)$$

Von Interesse ist ebenfalls das Entlastungsverhalten ab 11600s ausgedrückt über die Dehnung ε_z , hier zu sehen in (d). Zur Auswertung wird die zugehörige Kriechfunktion $J(t) = \varepsilon_z(t)/\bar{\sigma}$ nach [10] ermittelt. Der abrupte Funktionsabfall entspricht jeweils dem Kehrwert des Kurzzeit-E-Moduls E_2^* und beträgt $\sim 2000.0\text{MPa}$. Er ist mit dem zuvor ermittelten Wert aus Gleichung (4.42) vergleichbar. Nach circa 10s ist der Soforteffekt verschwunden und es folgt der abklingende Funktionsverlauf von $J(t)$ mit der Tendenz zu J_0 . Der Wert J_0 kennzeichnet die untere Kriechgrenze, gesteuert durch das Kelvin-Voigt Modell und in Abhängigkeit von der Kriechzeit τ^* . Die Auswertung von E_1^* erfolgt mit Hilfe von Abbildung 4.9 (a). Daraus resultiert für $E_1^* \approx 5000.0\text{MPa}$. Die Tangente im Punkt von $J(t_1 = 11610\text{s})$ liefert die Kriechzeit τ^* . Im Diagramm selbst werden eine Senkrechte zum Zeitpunkt t_1 und die zugehörige Steigungsgerade aufgetragen. Schnittpunkte mit der Horizontalen J_0 definiert das für τ^* relevante Zeitintervall $\tau^* \approx (119.6 - 117.5)\text{s} = 2.1\text{s}$. Für η^* folgt mit Hilfe der Beziehung $\tau^* = \eta^*/E_1^*$:

$$\eta^* = 9828\text{MPa}\cdot\text{s}. \quad (4.43)$$

Eine Gegenüberstellung von Simulations- mit den experimentellen Ergebnissen erlaubt es die ermittelten Modellparameter zu kontrollieren und gegebenenfalls weiter zu optimieren. Zunächst wird der Versuchsaufbau aus Abbildung 4.12 numerisch nachgebildet. Das FEM-Modell nutzt die Rotationssymmetrie des Versuchsaufbaus. Die Modellannahmen, d.h. Aufbau, Symmetrieachse s_V , Lagerungsart, Belastung σ_z und Materialwahl, sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Die im Experiment quadratische Schicht wird zur Ausnutzung der Rotations-

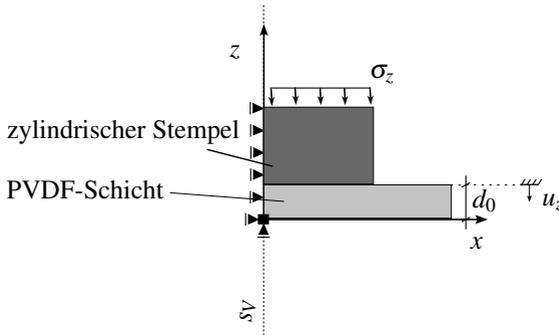


Abbildung 4.15: FEM-Modell in Abaqus CAE [156] zur numerischen Reproduktion der experimentellen Ergebnisse mit den aus den experimentellen Ergebnissen ermittelten Modellparametern für das Maxwell-Zener-Modell.

symmetrie als kreisförmig angenommen. Da sich die Querschnittsabmessungen der PVDF-Schicht und des Stempels drastisch unterscheiden, hat diese Annahme keine Auswirkungen auf die Rechnung. Relevant ist die Änderung der Foliendicke u_z im Verlauf der Zeit t . Die Belastung σ_z entspricht jeweils den experimentellen Vorgaben aus Experiment (I) und (II). Zur Berechnung von linear viskoelastischem Materialverhalten greift Abaqus CAE auf die Prony-Reihe zurück (siehe Hintergrundinformationen im Kapitel 4.1.2.1). Zur Berechnung der für Abaqus CAE [156] relevanten Eingabeparameter werden die ermittelten Werte aus den Gleichungen (4.41), (4.42) und (4.43) in die Transformationsbeziehungen (4.13) eingesetzt und die relevanten Modellparameter lauten: $E_1 = 500\text{MPa}$, $E_2 = 1300\text{MPa}$ und $\eta = 758\text{MPa s}$. Für die Eingabeparameter folgt nach den Gleichungen (4.37), (4.35) und (4.39): $g_1 = 0.73$, $G_0 = 628.76\text{MPa}$ und $\tau_1 =$

1.47s. Die auf diesen Werten beruhenden numerischen Ergebnisse aus Abaqus CAE werden mit den experimentellen Versuchsergebnissen aus den Abbildungen 4.13 (b) und 4.14 (b) in Abbildung 4.16 verglichen. Die numerischen und experimentellen Kurven weichen nur geringfügig voneinander ab, so dass die für das Maxwell-Zener-Modell ermittelten rheologischen Parameter als brauchbar angesehen werden. Eine Auflistung der Modellparameter aus der Literatur [157] und

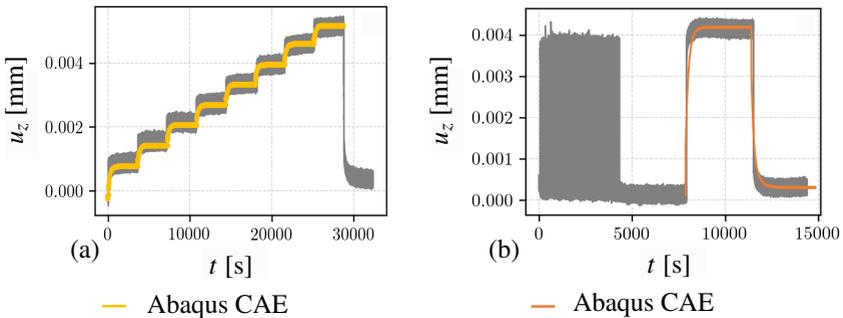


Abbildung 4.16: Gegenüberstellung der aus den Experimenten (I)-(a) und (II)-(b) resultierenden Verschiebungen u_z zu den Verschiebungsergebnissen, die über das Finite Elemente Programm Abaqus CAE [156] berechnet sind - hier dargestellt als gelbe und orangene Kurven über den experimentellen Ergebnissen. Die numerischen Ergebnisse beruhen auf der Wahl, der hier über die Experimente ermittelten rheologischen Parameter E_1 , E_2 und η .

den Experimenten ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Dabei werden die Modellparameter der jeweiligen (MZ) - und $(MZ)^*$ -Modelle miteinander verglichen. Es wird deutlich, dass die Werte sehr nahe beieinander liegen. Abweichungen zwischen einzelnen Parametern sind durch die Fehleranfälligkeit bei der Durchführung der Experimente in Verbindung mit der Auswertung der experimentell ermittelten Graphen zu erklären. Zum einen sind Ungenauigkeiten des Versuchsaufbaus und der Prüfmaschine zu berücksichtigen. Zum anderen beeinträchtigen menschliche Einflüsse die Auswertung der Experimente. Trotzdem kann als Fazit eine gute Übereinstimmung der Materialparameter für PVDF mit dem Maxwell-Zener-Modell festgestellt werden.

Tabelle 4.1: Rheologische Parameter des Dreiparameter-Modells (MZ) und (MZ)* für reines PVDF.

	E_1 [MPa]	E_2 [MPa]	η [MPa s]	E_1^* [MPa]	E_2^* [MPa]	η^* [MPa s]
Literatur [157]	404.6	1365.9	728.3	5977.1	1770.5	13945.6
Experiment	500	1300	758	4680	1800	9828

4.2 Tangentialkontakt

Fällt die Wirkungsrichtung der äußeren Belastung zweier Partikel nicht mit der direkten Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte zusammen, so werden die Kontaktpartner neben einer Druckbelastung in Normalenrichtung zusätzlich tangential zur Kontaktfläche durch Scherung belastet.

Für die tangentielle Kontaktkraft \mathbf{F}_t wird in dieser Arbeit das Minimum aus dem Betrag der Reibungskraft \mathbf{F}_R und der aktuellen Scherkraft \mathbf{F}_S gewählt

$$\mathbf{F}_t = \min(|\mathbf{F}_R|, |\mathbf{F}_S(t)|). \quad (4.44)$$

Die Reibungskraft \mathbf{F}_R wird als Obergrenze der tangentialen Kontaktkraftkomponente \mathbf{F}_t festgelegt, d.h. $\mathbf{F}_t \leq \mathbf{F}_R$. Sie folgt hier dem Coulomb'schen Gesetz [158], welches sich aus dem Produkt von Reibungskoeffizient μ und Normalkraftkomponente der Kontaktkraft \mathbf{F}_n ergibt:

$$\mathbf{F}_R = \mu \mathbf{F}_n. \quad (4.45)$$

Mindlin und Deresiewicz [28] beschreiben das komplexe tangential Kontaktverhalten in Abhängigkeit von der Belastungsgeschichte durch ein inkrementelles Modell über die Zeit t mit einem festen Zeitschritt Δt . Nach diesem Verfahren wird die momentane Scherkraft, infolge tangentialer Schubspannungen, berechnet als

$$\mathbf{F}_S(t + \Delta t) = \mathbf{F}_S + \Delta \mathbf{F}_S. \quad (4.46)$$

Die Änderung der Scherkraft $\Delta \mathbf{F}_S = \frac{2}{3} K_t \Delta \delta_t$ hängt von der Verschiebung in tangentialer Richtung $\Delta \delta_t = \mathbf{v}_t \Delta t$ ab, die wiederum vom Zeitschritt Δt und darüber hinaus von der relativen tangentialen Teilchengeschwindigkeit $\mathbf{v}_t = \dot{\delta}_t$, der des Kontaktpunktes, abhängt. Für die grafische Definition von δ_t wird auf Abbildung 2.5 zurückverwiesen. Der Vorfaktor $\frac{2}{3}$ ermöglicht es die vielzähligen komplexen Lastkombinationen resultierend aus dem tangentialen Verhalten hinreichend genau reproduzieren zu können [28]. Die tangential Steifigkeit [93]

$$K_t = 8a_c G_{eff} \frac{1}{\Phi}, \quad \text{mit } \Phi = 1 + 1.4 \log\left(\frac{a_c}{b_c}\right), \quad (4.47)$$

ist abhängig von der Beschreibung der Elliptizität der Kontaktfläche Φ . Für den Fall zweier sich kontaktierender Kugeln entspricht die Kontaktfläche einer Kreisfläche, d.h. die Halbachsen einer allgemeinen elliptischen Kontaktfläche a_c und b_c sind identisch. Es gilt $a_c = b_c$ und es folgt, dass $\Phi = 1.0$ gilt. Der Wert a_c entspricht demnach dem Radius der Kontaktfläche und ist in dieser Arbeit als r_c definiert für den wiederum Gleichung (4.2) gemäß dem Kontaktgesetz von Hertz gilt. Der effektive Schubmodul G_{eff} ist bereits über Gleichung (4.22) definiert. Mit diesen vereinfachenden Annahmen bezüglich sphärischen Geometrien beider Kontaktpartner resultiert für die tangential Steifigkeit der Zusammenhang

$$K_t = 8G_{eff} \sqrt{R_{eff} \delta_n}. \quad (4.48)$$

4.3 Validierung eines linear viskoelastischen Normalkontaktverhaltens im Rahmen der Diskreten Elemente Methode

In Open-Source Softwares wie LIGGGHTS [159] oder LAMMPS [160], in denen die DEM als numerisches Lösungsverfahren Anwendung findet, folgt die partikuläre Normalkontaktbeschreibung der Hertz'schen Theorie [1]. Sie gilt als exakte Formulierung des Kontaktverhaltens zweier elastischer Festkörper in Normalenrichtung. Neben elastischem Materialverhalten, welches Eigenschaften wie

Zeitunabhängigkeit und Reversibilität berücksichtigt, ist ein zeitabhängiges, irreversibles Verhalten im Verfahren der DEM vergleichsweise wenig erforscht. Kapitel 4.1.2 beschreibt die Theorie von Radok [2], der ein linear viskoelastisches Kontaktverhalten auf der Grundlage der Existenz einer elastischen Lösung, hier der Hertz'schen Theorie, analytisch beschreibt. Seine Idee wird in dieser Arbeit im Rahmen der DEM über das Zeitintegrationsverfahren, den Leap-Frog Algorithmus, gelöst. Dieser Ansatz wird anschließend einem kontinuumsmechanischen Ansatz gegenübergestellt, der die Einbindung von linear viskoelastischen Materialverhalten in das Verfahren der DEM validieren soll.

Zur Untersuchung des Normalkontaktverhaltens wird der Modellierungsansatz eines Partikelkontaktes aus Kapitel 4.1 gewählt: Zwei sphärische Partikel werden entlang der Verbindungslinie ihrer Zentren einer Kompression ausgesetzt, sodass lediglich Normalkräfte hervorgerufen werden. Die einachsige dehnungsgesteuerte Kompression entspricht einer 2%igen Dehnung ϵ^{DEM} der virtuellen Boxhöhe L_z im Ablauf der DEM. Für das kontinuumsmechanische Modell wird eine dazu äquivalente relative Verschiebung $\bar{u}_z^{FEM} = -1.0 \cdot 10^{-4}$ mm direkt an den Partikeln aufgebracht.

4.3.1 Vorstellung eines kontinuumsmechanischen Finite Elemente Modells - Modellbeschreibung

Die Finite Elemente Methode (FEM) repräsentiert ein zur DEM alternatives numerisches Verfahren, mit dessen Hilfe sich der Bewegungsablauf von physikalischen Körpern infolge äußerer Beanspruchung ermitteln lässt. Während sich die DEM auf die Abbildung von diskontinuierlichen Strukturen konzentriert, liegt der Fokus der FEM auf der Betrachtung von Kontinua. Zwar wird in dieser Arbeit der DEM-Ansatz gewählt, um das makroskopische Spannungs- sowie Dehnungsverhalten von einer Vielzahl an Partikeln numerisch abzubilden, jedoch muss dieser speziell für viskoelastisches Materialverhalten validiert werden. Dazu wird die FEM herangezogen. Ein für diese Methodik konzipiertes FEM-Modell beschreibt ebenfalls das Zwei-Partikellkontaktproblem in Normalenrichtung aus Abbildung 4.2. Dessen Lösung dient als *Referenzlösung*, die zur

Validierung einer nun linear viskoelastischen Normalkontaktbeschreibung nach dem Ansatz von Radok [2] im Rahmen der DEM herangezogen wird. Das dafür geeignete rheologische Modell ist das nichtlineare Maxwell-Zener-Modell.

Das Kontaktproblem wird methodenabhängig modelliert, d.h. bei der DEM dienen rheologische Modelle zur Kontaktkraftbeschreibung. Jedes einzelne Teilchen entspricht einem diskreten Element. Seine Position, Geometrie und Materialeigenschaften sind eindeutig festgelegt. Bei der FEM entsprechen die sich kontaktierenden Partikel einem kontinuierlichen System, welches diskretisiert wird. Eine Diskretisierung entspricht einer geometrischen Unterteilung in eine endliche Anzahl von Elementen, den finiten Elementen. An jedem Vernetzungs- oder Knotenpunkt lassen sich die unbekanntes Freiheitsgrade, wie beispielsweise Verschiebungen, Verzerrungen oder Spannungen, auswerten. Aus einer Netzverfeinerung resultieren demnach mehr Freiheitsgrade, die es zu bestimmen gilt. Der Rechenaufwand nimmt vergleichsweise zu. Zur Ermittlung der Verschiebungen werden gleichwertige Ansatz- oder Basisfunktionen je Knotenpunkt gewählt. Üblich ist zunächst ein linearer Ansatz, woraus ein lineares Gleichungssystem resultiert. Über diese Vorgehensweise wird eine diskrete Näherungslösung für die unbekanntes Verschiebungen formuliert und liefert Informationen zum übergeordneten Verzerrungs- und Spannungszustand der Struktur. Mit der Wahl kleinerer Elemente (h-Verfeinerung) oder der Wahl eines höheren Ansatzes der Basisfunktionen (p-Verfeinerung), lassen sich die FEM-Resultate unter Umständen verbessern [161].

Im Laufe der Zeit hat sich die FEM [162] stets weiterentwickelt und als zuverlässiges und belastbares Rechentool erwiesen. Ein FEM-Modell für die Kontaktbeschreibung zweier viskoelastischer Kugeln wird aus dem Grund als Referenzmodell gewählt, da es bei ausreichender Diskretisierung die exakte Lösung des Randwertproblems liefert.

Modellbeschreibung Das Kontaktproblem zweier Partikel, die einer Kompression in Richtung ihres Kontaktes ausgesetzt sind, wird für die FEM entsprechend Abbildung 4.17 modelliert. Unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaf-

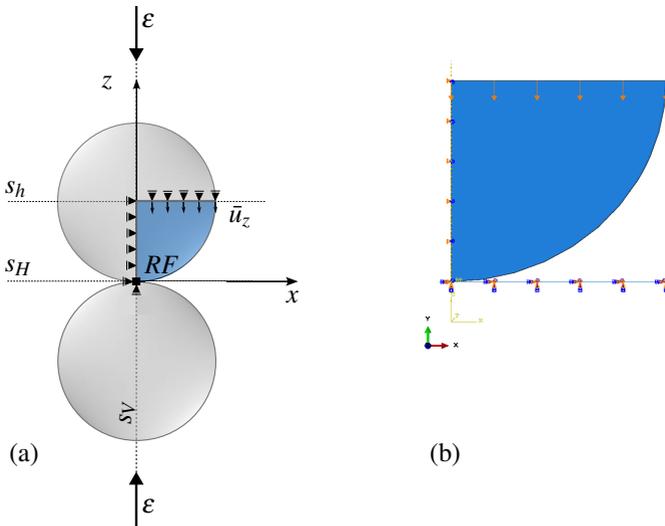


Abbildung 4.17: Zweidimensionale Abbildung des Zwei-Partikelkontaktproblems und Überführung des Problems in ein Finite Elemente (FE) Modell unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften in Bezug auf die Achsen s_H , s_V und s_h . Das FE-Modell ist in Abaqus CAE [156] implementiert und wird einer vertikalen Verschiebung \bar{u}_z ausgesetzt, die direkt am symmetrisierten Partikel angreift, der gegen eine starre Ebene gepresst wird. Im Referenzpunkt RF wird die Kontaktkraft über die Finite Elemente Methode (FEM) ausgewertet, die gleich der Kontaktkraft zweier sphärischer Partikel in Normalenrichtung ist. Diese wird in der DEM über ein rheologisches Modell formuliert.

ten wird das Modell in Abbildung 4.17 (a) als Viertelkugel mit den Symmetrieachsen s_H und s_h für die Spiegel- und s_V für die Rotationssymmetrie vereinfacht. Abbildung 4.17 (b) verdeutlicht das symmetrisierte finale FE-Modell. Eine Viertelkugel wird gegen eine starre Ebene gedrückt und entspricht dem Kontakt zweier Kugeln in (a), die entlang ihrer Normalen gegeneinander gedrückt werden. Die Kontaktkraft \mathbf{F}_n im Kontaktpunkt, dem Referenzpunkt RF , gilt es zu ermitteln. Sie entspricht der Summe aller Auflagerreaktionen entlang der horizontalen Symmetrieachse s_h . Abaqus CAE [156] ist das verwendete Rechen-tool, welches die FEM als Lösungsverfahren nutzt. Für die Eingabe gilt: Für den Typ des Kugelsegments wird `Deformable` gewählt, während für die starre Ebene `Discrete rigid` festgelegt wird. Sie werden separat diskretisiert. Beide Körper

werden als rotationssymmetrisch bezüglich der vertikalen z -Achse entsprechend Abbildung 4.17 angenommen. Die starre Ebene unterliegt einer Vernetzung aus Quaderelementen und die Viertelkugel der aus Tetraederelementen. Dem Kugelsegment werden linear viskoelastische Materialeigenschaften zugewiesen. Elastische sowie viskoelastische Parameter sind hier festzulegen. Zu den elastischen Parametern zählen der Gleichgewichtselastizitätsmodul⁴, der das Langzeitverhalten charakterisiert, und die Querkontraktionszahl ν sowie die Dichte ρ . Zur Einbindung des viskoelastischen Materialverhaltens greift Abaqus CAE auf eine Prony-Reihe zurück (vgl. Kapitel 4.1.2.1). Sie entspricht dem rheologischen Modell einer Parallelschaltung von elastischer Feder (E^P) mit einer beliebigen Anzahl i an parallel geschalteten Maxwell-Elementen (E_i^P, η_i^P). Der Index P steht für Prony-Reihe. Abaqus CAE fordert die Eingabe bestimmter Werte, den Prony Parametern g_i, k_i und τ_i , die in Abhängigkeit von den rheologischen Modellparametern E^P, E_i^P, η_i^P stehen. Für k_i wird der Wert Null festgelegt, da die Relaxationszeit hier nur mit dem Schubmodul zusammenhängt. Die genaue Definition und Herleitung der Parameter wird im Abschnitt 4.1.2.1 diskutiert. Die Eingabe dieser Werte erfolgt in Abaqus CAE über `Elasticity>Viscoelastic` mit der Wahl von `Domain:Time` und `Time:Prony` für den Domänen- und Frequenztyp. Die Anzahl der Prony Elemente, d.h. der zu der Feder E^P parallel geschalteten Maxwell-Elemente, ist auf $i = 1$ festgesetzt. Damit lassen sich FEM- und DEM-Rechnungen einander gegenüberstellen, da die DEM das nichtlineare Maxwell-Zener-Modell zur Kontaktbeschreibung in Normalenrichtung nach den Gleichungen (4.28) und (4.29) nutzt. Als viskoelastisches Material wird PVDF gewählt. Demnach folgt für die Prony Parameter unter Vorgabe der rheologischen Modellparameter ($E_2 = E^P = 1365.9\text{MPa}$, $E_1 = E_1^P = 404.6\text{MPa}$, $\eta = \eta_1^P = 728.28\text{MPas}$ nach [157]), dass $g_1 = 0.78$, $k_1 = 0.0$ und $\tau_1 = 1.78\text{s}$ und $G_0 = 617.5\text{MPa}$ gilt.

Im FEM-Modell ist die starre Ebene in alle Raumrichtungen fest gelagert. Weder Verschiebungen noch Verdrehungen sind möglich. Das Kugelsegment lässt entlang seiner vertikalen und horizontalen Symmetrieebenen s_h und s_v keinerlei

⁴ Er ist äquivalent zu dem Langzeit-E-Modul E_2 des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells, welches im Rahmen der DEM Anwendung findet.

Verdrehungen zu. In vertikaler Richtung werden Horizontalverschiebungen verhindert, jedoch sind Verschiebungen in z -Richtung zulässig.

Die gekrümmte Oberfläche der Viertelkugel tritt in Kontakt mit der starren Ebene. Die Kontaktbeschreibung wird in Interactions vorgegeben und ist als Surface-to-surface contact (Standard) definiert. Dafür gelten die Annahmen von "Hard" Contact in Normalenrichtung und Frictionless für die tangentielle Richtung. Ein gegenseitiges Abgleiten beider Körper findet damit ohne jegliche Reibungseinflüsse statt. Als äußere Belastung wird eine vertikale Verschiebung \vec{u}_z^{FEM} in negativer z -Richtung aufgebracht. Sie greift direkt an der Oberkante des Kugelsegments an. Unter Steps werden Zeitperiode und Zeitschrittweite der Simulation gewählt, die für die anschließenden Beispiele konkret genannt werden. Über Nlgeom-On werden nichtlineare Effekte in der Berechnung berücksichtigt.

Die geschilderte Vereinfachung des kontinuumsmechanischen Modells beruht auf den Symmetrieeigenschaften der zugrunde liegenden Problemstellung und begünstigt damit den Prozess der FEM hinsichtlich Diskretisierungsaufwand und Rechendauer.

Gesucht ist die resultierende Kontaktkraft im Punkt RF , die der Summe aller Auflagerreaktionen in z -Richtung an der horizontalen Symmetrieebene s_h der Viertelkugel entspricht und gilt fortan in allen Simulationsstudien als Normalkontaktkraft F_n .

4.3.2 Gegenüberstellung von kontinuumsmechanischem und diskontinuierlichem Ansatz für einen Zwei-Partikelkontakt

Erste Ergebnisse des Zwei-Partikelkontaktes über das FEM- und das DEM-Modell unter dem Einfluss verschiedener Dehnraten $\dot{\epsilon}$ sind in Abbildung 4.18

dargestellt. Das DEM-Modell entspricht jenen übereinander gelagerten sphärischen Partikeln aus Abbildung 4.2, die in einer virtuellen Box mit den Abmessungen $L_x = L_y = 2R$ und $L_z = 4R$ angenommen werden. Die Box wird dehnungs-gesteuert um ε komprimiert. Als rheologisches Kontaktmodell wird - neben dem in der Arbeit von Becker [14] bereits validierten Hertz'schen Feder-Dämpfer Modell - das nichtlineare Maxwell-Zener-Modell für linear viskoelastisches Materialverhalten nach dem Ansatz von Radok [2] in der dynamischen DEM-Routine erstmalig integriert und anhand von FEM-Studien validiert, die ebenfalls nicht-lineare Effekte in der numerischen Rechnung berücksichtigen. Das Material der

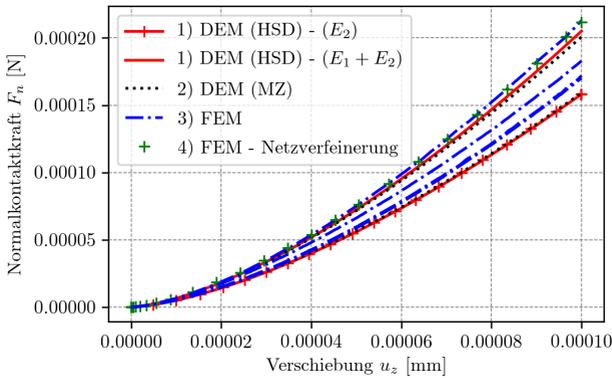


Abbildung 4.18: Validierung des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells (MZ) unter Einhaltung gleicher Parameterwerte E_1 , E_2 , η : 1) Kontrolle der Grenzkurven über die Diskrete Elemente Methode (DEM) unter Verwendung des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells mit den Steifigkeiten $(E_1 + E_2)$ und E_2 in einer quasi-statischen Routine; 2) Reproduktion des Grenzverhaltens des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modell (MZ) im Rahmen der DEM durch Variation der Dehnrate $\dot{\varepsilon} = [0.01, 1.0]s^{-1}$; 3) Demonstration des dehnratenabhängigen Verhaltens von viskoelastischem Material zwischen der Langzeit- und Spontanreaktion unter Einbindung von nichtlinearem Verhalten über die Finite Elemente Methode (FEM) in Abaqus CAE [156] über eine Rrony Reihe (vgl. Kapitel 4.1.2.1); 4) Kontrolle der FEM-Ergebnisse über Netzverfeinerung. Modellangaben DEM: HSD (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled}), MZ (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{true}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 5.0\mu m$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5}s$, Kompression: $\varepsilon_z = 2\%$; Modellangaben FEM: Prony-Reihe ($g_1 = 0.78$, $\tau_1 = 1.78s$, $G_0 = 618.45MPa$), PVDF (Tabelle 4.2), $\dot{\varepsilon} = [1.0, 10.0, 50.0, 100.0]s^{-1}$.

beiden Partikel ist Polyvinylidenfluorid (PVDF). Als kontinuierlicher Körper im FEM-Modell trägt es die Eigenschaft von nahezu inkompressiblem Materialverhalten mit einer Querkontraktionszahl von $\nu = 0.4314$. Es ist dadurch charakterisiert, dass ein Körper dieses Materials unter mechanischer Einwirkung lediglich seine Form ändert, nicht aber sein Volumen. Dieses bleibt annähernd konstant. Das Modell wird einer einachsigen Kompression unterworfen. Die vorgegebene Verschiebung in den FEM-Simulationen entspricht $\bar{u}_z = -1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$ in Richtung der starren Ebene, d.h. 2% der Boxhöhe $L_z = 4R$ im DEM-Modell. Der Zusammenhang zur Belastungsvorgabe des DEM-Modells, speziell ausgelegt auf dieses Kontaktproblem (vgl. Gleichung (4.1)), lautet $\varepsilon^{DEM} = 4 \frac{\delta_n^{ij}}{2} / (4R)$ mit $\frac{\delta_n^{ij}}{2} = \bar{u}_z^{FEM}$, was aussagt, dass die FEM-Verschiebung des Partikels einem Viertel der gesamten DEM-Dehnung der virtuellen Box entspricht. Die Modellparameter für reines PVDF sind Tabelle 4.1 'Literatur' [157] zu entnehmen⁵. Abbildung 4.18 zeigt ein Kraft-Verschiebungs-Diagramm. Die DEM-Ergebnisse 1) basieren auf quasi-statischen DEM-Rechnungen unter Verwendung des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells (HSD) mit unterschiedlichen Federsteifigkeiten. Eine Zeitabhängigkeit kann unter Verwendung dieses Modelltyps und der gewählten DEM-Routine ausgeschlossen werden. Das HSD-Modell ist in [14] validiert worden und dient als Referenz für quasi-statische Simulationen. Die Verläufe zeigen das Grenzverhalten des Maxwell-Zener-Modells. Dabei erfolgt eine spontane Reaktion mit der Steifigkeit, ausgedrückt über die Summe beider Federsteifigkeiten mit $E_1 + E_2 = E_{stiff}$, während für unendlich langsame Verfahrensabläufe eine weiche Reaktion stattfindet. Hier reagiert lediglich die Feder $E_2 = E_{soft}$. Obere und untere Grenze werden damit über quasi-statische Simulationen unter ausschließlicher Verwendung von Feder-Dämpfer Modellen berechnet und gelten als Referenzgrenzen. Die DEM-Kurven 2) sind mit der dynamischen DEM-Routine berechnet worden und zeigen, dass das Maxwell-Zener-Modell nach dem nichtlinearen Ansatz von Radok [2], unter Variation der Dehnrates $\dot{\varepsilon} = [0.01, 1.0] \text{ s}^{-1}$ das Grenzverhalten von langsamer und abrupter Belastung

⁵ Da die Messergebnisse denen aus der Literatur sehr nahe kommen und Messfehler im Experiment nicht ausgeschlossen werden können, werden die Ergebnisse aus der Literatur [157] gewählt.

reproduzieren kann. Die Grenzkurven werden ebenfalls mit dem nichtlinearen FEM-Modell für $\dot{\epsilon} = [1.0, 100.0]s^{-1}$ in 3) produziert. Eine Netzverfeinerung in 4) unterstützt die Genauigkeit der FEM-Ergebnisse: Sowohl das grobe Netz (in 3)) als auch das verfeinerte Netz (in 4)) zeigen jeweils konvergierende Lösungen, die nahezu übereinstimmen. Die vorgenommene Diskretisierung ist in 3) bereits ausreichend fein gewählt. Die Resultate beweisen, dass die exakte Lösung hinreichend genau nachgebildet werden kann. Der rechnerische Aufwand für feinere Elemente (siehe 4)) lässt sich damit einsparen. Die Grenzkurven der DEM-Ergebnisse in 1) und 2) gelten damit als validiert. Innerhalb der Grenzen wird das Antwortverhalten für endliche Dehnraten $\dot{\epsilon}$, hier speziell unter der Annahme geometrisch nichtlinearer Effekte über `Nlgeom=On`, äquivalent zum Verhalten des rheologischen Maxwell-Zener-Modells auf Basis linearer Grundelemente erwartet. Das dehnratenabhängige Verhalten wird an dieser Stelle ausschließlich über FEM-Simulationen in 3) demonstriert, da der kontinuumsmechanische Ansatz die Referenzlösung abbildet.

Aus Abbildung 4.18 ist ersichtlich, dass die Kurven in 2) die Spontan- und die Langzeitlösung in guter Näherung zu den FEM-Lösungen zeigen. Eine Abschätzung für die Wahl der Dehnratengröße lässt sich daraus gewinnen. Im Vergleich zu den FEM-Ergebnissen, die das Grenzverhalten spiegeln, kann damit die Plausibilität des Maxwell-Zener-Modells nach dem nichtlinearen Ansatz von Radok [2] für linear viskoelastisches Materialverhalten in der dynamischen DEM-Routine zur Nachbildung des Grenzverhaltens bestätigt werden.

Eine Gegenüberstellung der FEM- und DEM-Lösungskurven (2) und 3)) aus Abbildung 4.18 zeigt bei maximaler Kompression von 2% einen prozentualen Unterschied von $\sim 5.4\%$. Das steifere Verhalten der FEM-Rechnungen kann dadurch erklärt werden, dass die Kontinuumslösung von Abaqus CAE auf der Annahme eines nahezu inkompressiblen Materialverhaltens für PVDF beruht. In Gegenüberstellung wird bei der Formulierung der Normalkontaktkraft durch das nichtlineare Maxwell-Zener-Modell nach Radok [2] die Inkompressibilität bei Verformungen nicht ausdrücklich erzwungen.

Für ein System bestehend aus zahlreichen Partikeln ist eine FEM-Lösung nicht geeignet. Ein sich überlappendes System wird möglicherweise als ein einziger

Körper identifiziert und ortsaufgelöst modelliert. Relativverschiebungen einzelner Partikel sind damit nur schwer/bedingt abbildbar. Der Rechenaufwand, d.h. die Zeit wächst mit der steigenden Anzahl an Freiheitsgraden massiv in die Höhe. Für solche Problemstellungen eignet sich die DEM. Nach diesem Verfahren wird jedes Partikel über einen einzigen Freiheitsgrad repräsentiert, was den Rechenaufwand stark reduziert. Hinsichtlich des Zwei-Partikelkontaktes, der über FEM- und DEM-Simulationen verglichen wurde, ist eine Abweichung beider Lösungen um wenige Prozente akzeptabel. Damit ist gezeigt, dass eine DEM-Rechnung unter Einbeziehung des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells für einen linear viskoelastischen Normalkontakt ausreichend genaue Lösungen hinsichtlich der spontanen und Langzeitstudien produziert und für solche numerischen Simulationen einsetzbar ist.

4.4 Auswertung und Gegenüberstellung der elastischen und linear viskoelastischen Normalkontaktbeschreibungen im Rahmen der DEM

Die folgenden Simulationsstudien verwenden unter anderem das Maxwell-Zener-Modell (MZ) nach dem Ansatz von Radok [2] in der dynamischen DEM-Routine zur Berechnung des linear viskoelastischen Materialverhaltens. Darüber hinaus wird das Hertz'sche Feder-Dämpfer-Modell (HSD) in der quasi-statischen DEM-Routine verwendet, um das elastische Materialverhalten des Langzeit- und Spontanverhaltens des Maxwell-Zener-Modells in Abhängigkeit vom Gleichgewichts- und Spontan-Elastizitätsmodul abzubilden. Die relevanten rheologischen Modellparameter sowie die materialspezifischen Daten von NMC, der elastischen Materialkomponente, und PVDF, der viskoelastischen Materialkomponente einer LIB-Elektrode, sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Für quasi-statische DEM-Simulationen wird immer eine skalierte Dichte ρ^{scaled} verwendet, während bei der dynamischen DEM-Routine eine Dichteskalierung

nur bedingt erfolgt. Hier wird hauptsächlich die wahre Dichte ρ^{true} verwendet. Auf die Anwendung der Dichteskalierung in der dynamischen DEM-Routine wird an entsprechender Stelle eingegangen.

Tabelle 4.2: Materialdaten und Modellparameter von Hertz'schem Feder-Dämpfer Modell (HSD) für Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) und nichtlinearem Maxwell-Zener-Modell (MZ) für Polyvinylidenflourid (PVDF) [157].

	Materialdaten	HSD Modell	MZ Modell
PVDF	$\rho^{true} = 1.8 \frac{g}{cm^3}$ $\rho^{scaled} = 1.8 \cdot 10^6 \frac{g}{cm^3}$ $\nu = 0.4314$	$E_{stiff} = 1770.5 \text{ MPa}$ $E_{soft} = 1365.9 \text{ MPa}$ $\eta(\delta_n)$	$E_1 = 404.6 \text{ MPa}$ $E_2 = 1365.9 \text{ MPa}$ $\eta = 728.28 \text{ MPa s}$
NMC	$\rho^{true} = 4.75 \frac{g}{cm^3}$ $\rho^{scaled} = 4.75 \cdot 10^6 \frac{g}{cm^3}$ $\nu = 0.25$	$E = 142.0 \text{ GPa}$ $\eta(\delta_n)$	$E_1 = 42.0 \text{ GPa}$ $E_2 = 142.0 \text{ GPa}$ $\eta = 250.0 \text{ GPa s}$

4.4.1 Zwei-Partikelkontakt

Mit der Methode der DEM soll hier gezeigt werden, dass sich das Maxwell-Zener-Modell nach der nichtlinearen Theorie von Radok [2] (vgl. Gleichung (4.27), (4.28) und (4.29)) analog zum dehnratenabhängigen Verhalten des Maxwell-Zener-Modells (vgl. Gleichung (4.19)), das auf der Verwendung linearer Grundelemente beruht, verhält. Zu diesem Zweck werden die Begriffe des *nichtlinearen* und des *linearen* Maxwell-Zener-Modells eingeführt. Die typische ratenabhängige Reaktion tritt laut dem linearen Modell nur in dem durch die Spontanlösung und die Langzeitlösung vorgegebenen Bereich auf, wie in Abbildung 4.8 dargestellt. Bisher wurde ratenabhängiges Verhalten unter Berücksichtigung nichtlinearer Effekte nur mit der FEM nachgebildet (siehe Abbildung 4.18).

Ab hier liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung des nichtlinearen viskoelastischen Verhaltens im Rahmen der dynamischen DEM-Routine. Es werden Simulationen von Kompressionen, einer Relaxation und Entlastungen von zwei linear viskoelastischen Partikeln durchgeführt. Als Material für beide Kugeln wird PVDF mit den Materialdaten aus Tabelle 4.2 verwendet. Die DEM-Modellierung entspricht Abbildung 4.2. Die äußere Einwirkung fällt mit der Verbindungslinie der beiden Partikelzentren zusammen, so dass hier nur Normalkräfte erzeugt werden.

Uniaxiale Kompression Die Lösungskurven '+' des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells (HSD) mit der quasi-statischen DEM-Routine im Kraft-Dehnungs-Diagramm 4.19 legen als elastische Lösungen infolge einer linear dehnungsgesteuerten Kompression das Grenzverhalten des Maxwell-Zener-Modells fest: Das spontane sowie das Langzeit- bzw. Gleichgewichtsverhalten. Die Kurven unterscheiden sich durch die Wahl der Federsteifigkeiten, E_{stiff}^{HSD} für die obere und E_{soft}^{HSD} für die untere Kurve. Zur Kontrolle werden ihnen die analytischen Hertz'schen Lösungen nach Gleichung (4.6) als Referenzlösungen gegenübergestellt. Diese Kurvenverläufe ('-' und '+') zeigen jeweils eine gute Übereinstimmung.

Untersucht wird nun die Dehnratenabhängigkeit des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells (MZ) im Rahmen der dynamischen DEM-Routine unter Vorgabe einer linear gesteuerten Dehnung $\varepsilon(t) = \dot{\varepsilon}_0 t$, die die Höhe der Box reduziert. Der Prozess steht damit in Abhängigkeit von der Dehnrade $\dot{\varepsilon}_0 > 0$. Um einen Vergleich beider Modelle, HSD und MZ, zu ziehen, gilt für die Modellparameter die Vorschrift $E_{stiff}^{HSD} = (E_1 + E_2)^{MZ}$ und $E_{soft}^{HSD} = E_2^{MZ}$. Die Simulationsergebnisse des nichtlinearen MZ-Modell mit der dynamischen DEM in Abbildung 4.19 zeigen, dass sich das Antwortverhalten bei Variation von $\dot{\varepsilon}_0$ und Verwendung der wahren Dichte ρ^{true} innerhalb der Grenzkurven bewegt. Das nichtlineare Modell verhält sich also analog zum dehnratenabhängigen Verhalten des linearen Modells.

Dynamische DEM-Simulationen werden neben der Variation der Dehnrade $\dot{\varepsilon}_0$ von Parametern wie der Größe der Dehnungs- und Zeitschrittweite ($\Delta\varepsilon$ und Δt)

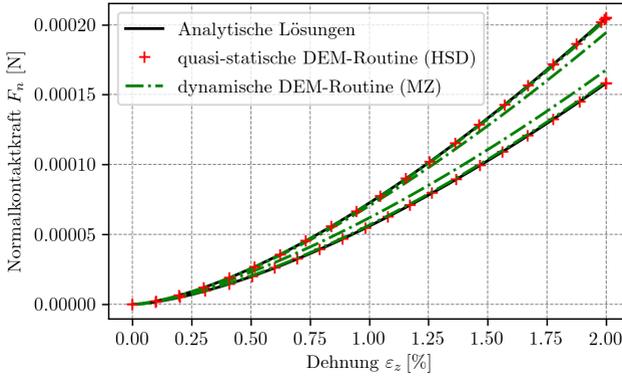


Abbildung 4.19: Untersuchung der Verhaltensweise des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells über die dynamische DEM-Routine infolge uniaxialer Kompression mit variierender Dehnrates $\dot{\epsilon}_0 = [10.0; 1.0; 0.1; 0.01] 1/s$. Gegenüberstellung von analytischer Hertz'scher Lösung und quasi-statischer DEM-Simulation unter Verwendung des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells (HSD) zur Identifizierung der Grenzkurven mit $E_{stiff}^{HSD} = (E_1 + E_2)^{MZ}$ und $E_{soft}^{HSD} = E_2^{MZ}$. Verwendung folgender Modellparameter für einen Abgleich mit den nichtlinearen Maxwell-Zener-Modell (MZ) über die dynamische DEM-Routine. Modellangaben: HSD (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled}), MZ (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{true}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 5.0 \mu m$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5} s$, Kompression: $\epsilon_z = 2\%$.

und der Belastungsart ((I)-BC oder (II)-BCT) beeinflusst. Nur ein ausgewogenes Zusammenspiel all dieser Einflussfaktoren führt zum Ziel einer stabilen und konvergierenden numerischen Berechnung. Zur Kontrolle der Stabilität und Konvergenz müssen einige Bedingungen erfüllt bzw. kontrolliert werden: 1) die Einhaltung der Größe der Zeitschrittweite Δt , 2) der Zusammenhang von Viskosität η und gewählter Dehnrates $\dot{\epsilon}_0$, der auf der Wahl von Δt und $\Delta \epsilon$ beruht, 3) der Einfluss der Dichteskalierung mit ρ^{scaled} und 4) die numerische Steuerung durch die Wahl des Lasttyps (I)-BC oder (II)-BCT.

1) Die gewählte Zeitschrittweite resultiert aus Formel (3.28) nach Itasca [20]. Damit erfüllt sie die Anforderung in Abschnitt 2.4, dass $\Delta t_{crit} < 0.5 t_{Hertz}$ während des gesamten Verfahrens gilt. Die konkreten Zahlenwerte lauten:

$$\Delta t_{crit} = 1.7 \cdot 10^{-4} s < 0.5 \cdot 8.06 \cdot 10^{-2} s = 0.5 t_{Hertz}. \quad (4.49)$$

2) Der lineare Dämpfer des rheologischen Modells zählt neben der Dehnrate $\dot{\epsilon}_0$ zu den Einflussparametern auf den zeitabhängigen Prozess. Seine Aufgabe hat in der dynamischen Routine einen besonderen Stellenwert. Er dämpft den dynamischen Prozess und kontrolliert so den Aufbau einer Überspannung, die für $\dot{\epsilon} > 0$ auftritt. Ist die Dehnrate sehr hoch, nimmt die Überspannung rapide zu. Die Wahl kleiner Zeitschritte und Dehnungsinkremente ist notwendig, da sonst die elastische Energie unkontrolliert in kinetische Energie umgewandelt wird und ein notwendiger Energieabbau vom Dämpfer nicht mehr beherrscht werden kann. Dadurch wird die Erzeugung einer stabilen und konvergenten Lösung gefährdet und die Ergebnisse verlieren ihre Gültigkeit. Dies wird durch oszillierende Lösungen deutlich.

3) Eine Dichteskalierung, mit $\rho^{scaled} \gg \rho^{true}$ hat das Ziel, die betroffenen Partikel träger oder schwerer zu machen. Dadurch wird ihre Geschwindigkeit reduziert und die kinetische Energie im System verringert. Die Wahl von ρ^{scaled} steht für dehnratenabhängige Prozesse in Verbindung mit der Dehnrate $\dot{\epsilon}$. Die in Abbildung 4.19 dargestellten ratenabhängigen Ergebnisse beruhen auf der Wahl von ρ^{true} . Da der Fokus in dieser Arbeit ausschließlich quasi-statischen Bewegungsabläufen gilt, findet eine exakte Definition der Beziehung von Dehnrate $\dot{\epsilon}$ und skaliertes Dichte ρ^{scaled} nicht statt. Eine solche Definition ist ein Zusammenspiel aus der Wahl der Dehnungs- und Zeitschrittweite $\Delta\epsilon$ und Δt , der Rechenzeit, der Wahl der Modellparameter, etc. und muss in zukünftigen Studien weiter untersucht werden.

4) Eine weitere Möglichkeit, numerischen Oszillationen entgegenzuwirken, ist die Wahl der Belastungsart (siehe Kapitel 2.1.4.1). Hier wird das Verfahren (II)-BCT angewendet, d.h. nach jedem Dehnungsschritt $\Delta\epsilon$ wird eine möglichst gleichgewichtsnahen Konfiguration vorgegeben. Diese Vorgabe hat einen positiven Effekt auf die numerische Simulation: Die Produktion annähernd gleich großer geometrischer Überlappungen im System. Diese können durch die Wahl der Größe des Dehnungsincrements $\Delta\epsilon$ und die Wahl der Zeitschrittweite Δt beeinflusst werden. Dadurch wird eine gewisse Kontrolle über die kinetische Energie erreicht und das Auftreten von Oszillationen gehemmt. Beim alternativen

Verfahren (I)-BC verschiebt die inkrementelle Dehnungsänderung $\Delta\varepsilon$ der Boxhöhe allein das vom Boden auf die Boxoberfläche projizierte Partikel, das virtuelle oder periodische Partikel, um $\Delta\varepsilon L_z$ in Bewegungsrichtung. Die geometrische Überlappung des oberen Partikels mit dem darüber liegenden periodischen Partikel (siehe Abbildung 4.2) ändert sich. Diese Verschiebungsinformation, die aus der Verschiebung der Boxoberkante mit dem periodischen Partikel resultiert, wandert als eine Art Welle durch das entsprechende Partikelsystem. Für das Zweipartikelsystem ist dies unbedenklich, während der numerische Prozess bei großen Partikelansammlungen fehleranfälliger wird. Die Änderung von Parametern wie Δt und $\Delta\varepsilon$ hat einen größeren Einfluss auf den numerischen Prozess und die Wahrscheinlichkeit instabiler und nicht konvergierender Berechnungen steigt. Die Methode (II)-BCT umgeht den Effekt der Welle mit der gleichgewichtsnahen Versuchskonfiguration und verringert das Auftreten numerischer Probleme.

Relaxation Um die Wirkung des Dämpfers zu untersuchen, wird ein Relaxationsprozess durchgeführt, der den Fokus auf die Relaxationszeit τ legt. Das Verhältnis der rheologischen Parameter η/E_1 bestimmt diesen Wert und beschreibt die charakteristische Zeit, die benötigt wird, um sich dem stationären Zustand oder der Langzeitlösung anzunähern [163]. In diesem Fall gilt für $\tau \approx 1.8$ s.

Innerhalb von 1 s wird das Kontaktpaar durch $\varepsilon(t)$ um 2% komprimiert. Anschließend wird die bis dahin erreichte maximale Dehnung für weitere 19 s konstant gehalten. Der Verlauf der Normalkontaktkraft F_n ist in Abbildung 4.20 (a) über der Zeit aufgetragen. Es kann davon ausgegangen werden, dass nach einer Dauer von drei bis sechs Relaxationszeiten eine vollständige Relaxation erreicht wird [163]. Dies ist in Abbildung 4.20 (a) abgebildet. Ab ~ 7.5 s lässt sich eine konstante Kontaktkraft erkennen. Sie charakterisiert den Gleichgewichtszustand des Zwei-Partikelsystems. Es zeigt sich ein typisches Relaxationsverhalten, ähnlich zu dem, welches in der Literatur [10] für ein lineares Modell angegeben und in Abbildung 4.9 (b) dargestellt ist. In Abbildung 4.20 (b) ist der Relaxationsprozess aus (a) in einem Kraft-Dehnungs-Diagramm abgebildet und ist dem spontanen und Langzeitergebnis des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells gegenübergestellt. Bei einer Dehnung ε von 2% ist im Verlauf der Kurve aus der

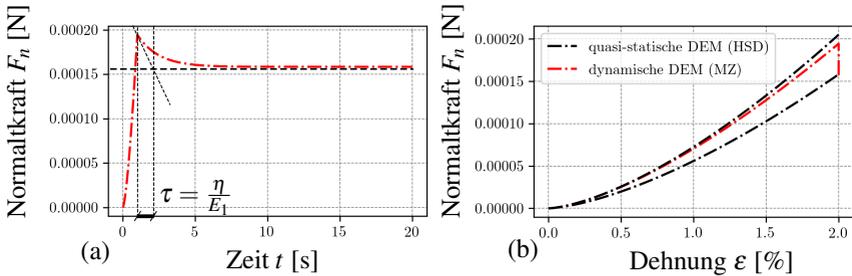


Abbildung 4.20: Simulation einer Relaxation zweier sphärischer Partikel entsprechend dem Kontaktproblem nach Abbildung 4.2 über die dynamische DEM-Routine und unter Anwendung des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells (MZ); (a) Auswertung der Relaxationszeit τ^{linear} entsprechend der Vorgehensweise eines linearen MZ-Modells; (b) Gegenüberstellung zu quasi-statischen DEM-Simulationen auf Basis des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells (HSD) zur Kontrolle des Grenzverhaltens - spontane Reaktion und Langzeitverhalten; Modellangaben: HSD (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled}), MZ (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{true}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 5.0\mu\text{m}$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5}\text{s}$, Kompression: $\epsilon_z = 2\%$ innerhalb 1 s.

dynamischen Routine ein vertikaler Abfall zu erkennen. Diese Abnahme der Kontaktkraft zeigt den durch das MZ-Modell beschriebenen Relaxations- bzw. Entspannungsprozess, der zu einer Gleichgewichtslösung tendiert.

Es lässt sich schlussfolgern, dass die durchgeführten Studien des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells von quasi-statischen und dynamischen Kompressionen sowie der Relaxationsprozess das grundsätzliche Verhalten des linearen Maxwell-Zener-Modells widerspiegeln. Das Antwortverhalten ist stark zeitabhängig. Durch die Wahl der beiden Federsteifigkeiten E_1 und E_2 ist der Bereich, in dem sich das ratenabhängige Spannungsverhalten des Modells abspielt, vorgegeben. Das gilt für das lineare sowie nichtlineare Maxwell-Zener-Modell.

Entlastung In dieser Arbeit werden hier erstmals Simulationen einer Entlastung vorgestellt und diskutiert. Dieser Prozess wirkt einer Belastung entgegen, um den Ausgangszustand des betrachteten Partikelsystems wiederherzustellen. Da in dieser Arbeit vorwiegend uniaxiale, dehnungsgesteuerte Kompressionen als Belastung durchgeführt werden, verläuft der Entlastungsprozess genau umgekehrt: dehnungsgesteuert und direkt entgegen der Belastungsrichtung. Hier

wird für Be- und Entlastungen im DEM-Verfahren erstmals Lasttyp (I)-BC gewählt. Entlastungssimulationen mittels FEM werden nicht als Referenzlösungen für die DEM auf der Grundlage des Lasttyps (I)-BC gewählt. Für das Zwei-Partikelkontaktproblem sind die Verfahren nur bedingt miteinander vergleichbar. Der Unterschied liegt darin, dass im FEM-Modell die Verschiebung direkt am Kugelsegment angreift, während im DEM-Modell das virtuelle Boxvolumen, in dem sich die relevante Partikelkonfiguration befindet, variiert wird (siehe Abbildung 4.21). Um den Unterschied zwischen der Laststeuerung in der FEM und DEM zu verdeutlichen, wird eine spontane Entlastung zweier zunächst komprimierter Partikel betrachtet, siehe Abbildung 4.21 (a). Das FEM-Partikel wird in kürzester Zeit in kleinen Zeit- und Dehnungsschrittweiten um den Wert der vorgegebenen Verschiebung u_z verschoben. Die Endkonfiguration ist in (b) zu sehen. Die Normalkontaktkraft im Punkt RF , die der Summe aller Auflagerreaktionen an der horizontalen Symmetrieebene entspricht, ist Null. Bei der DEM wird die Boxoberkante in derselben Zeit nach dem Zusammenhang (4.1) um $4u_z$ verschoben. Ob und wie schnell sich die Partikel innerhalb der Box bewegen, hängt von der Zeitschrittweite und der Größe des Dehnungsincrements ab. Die iterative Volumenänderung der Box führt zu einer Verschiebung, hier nur des periodischen Partikels am oberen Rand pro Schritt. Die Entlastung führt zu einer Änderung der Partikelüberlappung des oberen Partikels mit dem periodischen Partikel an der Oberkante der Box. Dieser Vorgang leitet die Wellenausbreitung ein und beeinflusst die Kontaktkraftentwicklung durch Δt und vor allem durch $\Delta \varepsilon$. Insbesondere viskoelastische Materialien reagieren mit einer zeitlichen Verzögerung auf Änderungen der äußeren Einwirkung. Das MZ-Modell beschreibt diese Kontaktkraftentwicklung mit den Gleichungen (4.28) und (4.29) und berücksichtigt den Überlappungssprung. Das Ergebnis ist eine verzögerte Bewegung der Partikel innerhalb der Box. Eine Entlastung mit DEM unter Verwendung von (II)-BCT entspricht eher einer Entlastung mittels der FEM, da hier die Partikel mit der Box bewegt werden. Ein Vergleich einer Entlastung aus der FEM mit der DEM auf Basis der Belastungsart (I)-BC wird hier nicht betrachtet.

Die Wahl von Verfahren (I)-BC ergibt sich aus der Überlegung, die zeitabhängige Reaktion des Kontaktmodells unter Einbezug der Wellenausbreitung untersuchen zu können. Gleichzeitig soll aber auf die Probleme hingewiesen werden, die bei

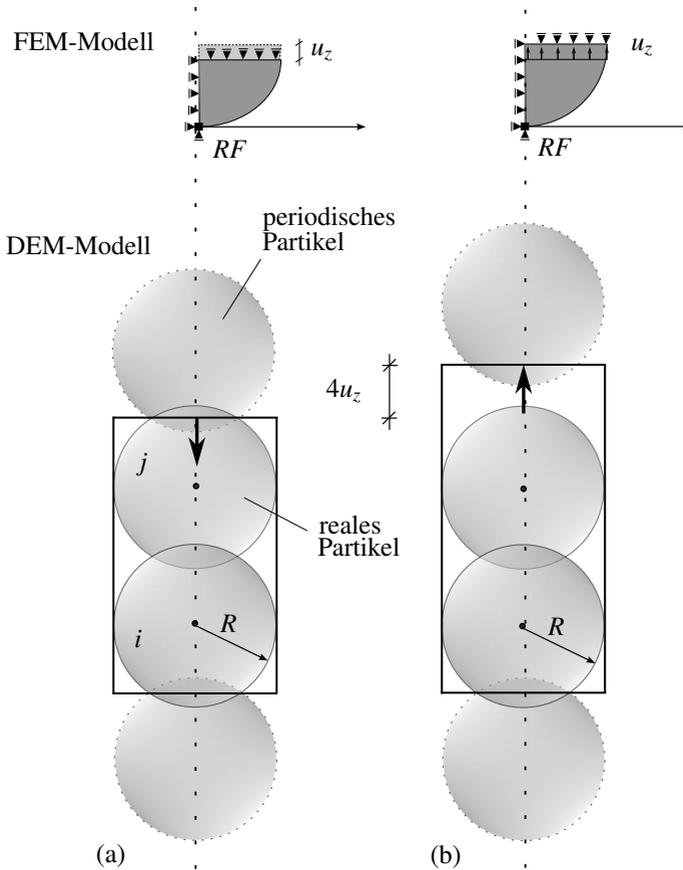


Abbildung 4.21: Vergleich der individuellen Laststeuerungen in FEM und DEM (Lasttyp (I)-BC) hinsichtlich des Entlastungsverhaltens für einen Zweipartikelkontakt. (a) Komprimierter Zustand, (b) entlasteter Zustand.

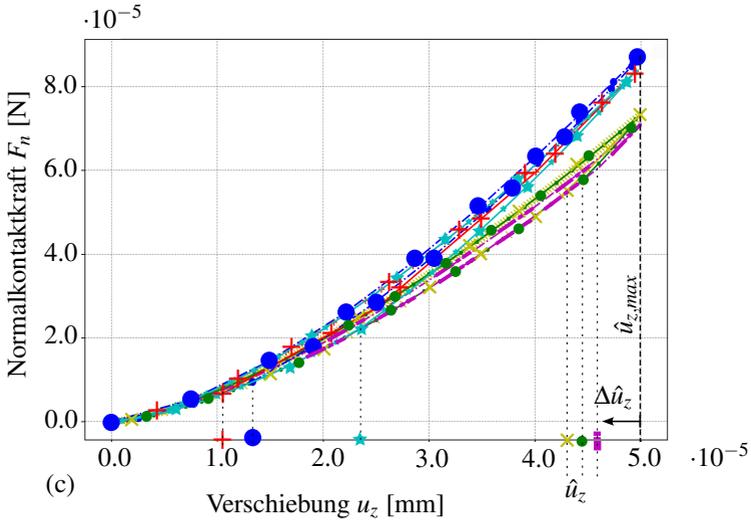
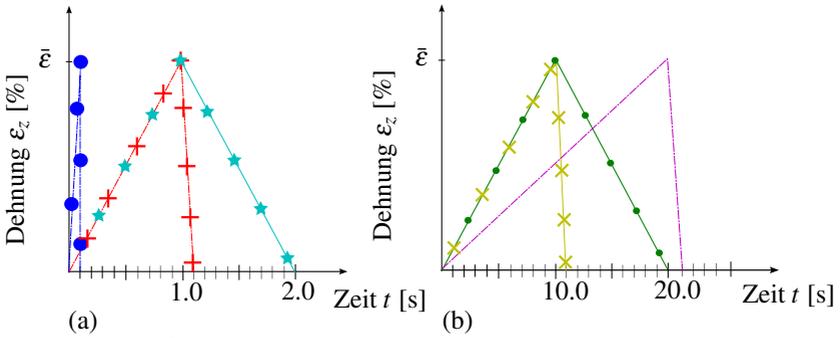
(I)-BC auftreten und die eine Anwendung dieses Lasttyps für große Partikelkonfigurationen nicht unterstützen.

Neben den Dehnungs- und Zeitinkrementen $\Delta \epsilon$ und Δt spielen vor allem beim dynamischen DEM-Prozess die Dämpfung, die Dehnrates und eine Dichteskalierung eine besondere Rolle, da sie die lokal induzierten Partikelüberlappungen an der Boxoberkante und damit die Wellenausbreitung beeinflussen. Ein

großer Dehnungssprung in kurzen Zeitschritten ist zu vermeiden, um ungewollte Kontaktverluste zu verhindern, die zu elastischen Soforteffekten, d.h. zu einem schlagartigen Spannungsabbau des Gesamtsystems führen. Damit würde eine Dämpfungskomponente verschwinden und die elastische Energie könnte ungehindert in kinetische Energie umgewandelt werden. Die gesamte numerische Berechnung würde fehleranfällig werden. Neben einem maximalen Dehnungskrement $\Delta\epsilon$ sollte eine maximale Entlastungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ in Verbindung mit zu großen Zeitschrittweiten demnach nicht überschritten werden. Daher wurde die Zeitschrittweite für die folgenden Simulationen eines Zweipartikelkontakts auf einen Wert von $\Delta t \approx 1 \cdot 10^{-7}$ s gesetzt. Weiterhin wurde darauf geachtet, dass die Kompressionen mit anschließenden Dekompressionen nur in kleinen Dehnungsbereichen durchgeführt wurden. Die maximale Dehnung beträgt hier $\bar{\epsilon} = 0.2\%$. Auf eine Dichteskalierung wurde hier verzichtet, um den Einfluss der Partikelträgheit nicht zu berücksichtigen.

Nach der vorliegenden Implementierung im Code *kitGran* stoppt die Entlastung, sobald die Box ihren Ausgangszustand erreicht hat. Dies gilt jedoch nicht für das Partikelsystem unter Annahme viskoelastischer Materialeigenschaften. Für die nachfolgenden Simulationen des Zweipartikelkontakts wird daher eine Verlängerung der Prozessdauer bis zum Erreichen eines spannungsfreien Ausgangszustandes des Systems vorgegeben. Die Dehnungsverläufe sind in Abbildung 4.22 (a) und (b) über der Zeit t veranschaulicht. Während dieser Zeit wird das System unter Variation der Dehnrate linear in der Zeit be- und entlastet. Hat die Dehnung der Box vorzeitig den Wert Null erreicht, d.h. für $t = [0.1, 1.1, 2.0, 11.0, 20.0, 21.0]$ s, wird das System bis $t = 21.0$ s keiner weiteren Entlastung ausgesetzt. Währenddessen sinkt die Spannung innerhalb des Partikelsystems auf den Wert Null. Die DEM-Ergebnisse sind in dem Kraft-Verschiebungs-Diagramm (c) festgehalten.

Die Belastungsszenarios 1) und 6) mit den Belastungsraten $\dot{\epsilon}^B = 10.0\bar{\epsilon}$ [1/s] und $\dot{\epsilon}^B = 0.05\bar{\epsilon}$ [1/s] produzieren für das vorliegende Zwei-Partikelkontaktproblem die Grenzkurven des nichtlinearen Modells nach dem Ansatz von Radok [2]. Der korrekte Gleichgewichtspfad und damit die untere Grenze für alle vorliegenden Entlastungskurven ist der Entlastungspfad der Kurve 6). Sie besitzt die



		1)	2)	3)	4)	5)	6)
$\dot{\epsilon}/\bar{\epsilon}$ [1/s]	Belastung	10.0	1.0	1.0	0.1	0.1	0.05
	Entlastung	0.0	-10.0	-1.0	-1.0	-0.1	-1.0

Abbildung 4.22: Dehnungsgesteuerte Be- und Entlastung eines Zwei-Partikelkontaktes zur Untersuchung der viskoelastischen Materialantwort unter Verwendung des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells in der dynamischen DEM-Routine. (a) und (b): Vorgegebene Dehnungsfunktionen $\epsilon(t)$, die die Kompression der virtuellen Box in Abhängigkeit von unterschiedlichen Dehnraten $\dot{\epsilon}$ steuern; (c) Antwortverhalten des viskoelastischen Kontaktgeschehens in Form einer Hysterese. Alle vertikalen gestrichelten Linien markieren die individuellen Werte \bar{u}_z für jede Kurve, die Verschiebungsgröße des Knicks, der den Übergang zur Gleichgewichtskurve kennzeichnet.

Tendenz zur Wiedergabe des Gleichgewichtszustandes. Dazu müsste die Belastungsrate weiter reduziert werden. Eine quasi-statische DEM-Routine mit dem Hertz'schen Feder-Dämpfer Modell und der Federsteifigkeit E_2 würde genau diesen Pfad erzeugen. In Abbildung (c) ist sie aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt. Wichtig ist hier die von der Belastungskurve generell abweichende Entlastungskurve für viskoelastisches Materialverhalten. In allen Lastfällen mündet der Entlastungspfad ab einem gewissen Punkt auf den Pfad der Gleichgewichtslösung. Aus Kapitel 4.1.2, Abbildung 4.10, ist das allgemeine Entlastungsverhalten von viskoelastischem Materialverhalten bekannt. Ein Unterschreiten des Gleichgewichtspfades infolge der Dehnratenvariation zwischen Be- und Entlastung findet hier nicht statt, da die Verschiebungsänderung und damit der Einfluss der Dehnrates nicht am rheologischen Modell selbst, sondern durch die Randbedingung der Box vorgegeben wird.

Der Übergang zum Gleichgewichtspfad ist in der Abbildung 4.22 (c) mit dem Verschiebungswert \hat{u}_z gekennzeichnet. Die Verschiebungsdifferenz $\Delta\hat{u}_z = \hat{u}_{z,max} - \hat{u}_z$ hängt von der Belastungsgeschichte ab und variiert zwischen den Szenarien 1) bis 6). Unter Voraussetzung gleicher Belastungsgeschwindigkeit (vgl. z.B. 2) mit 3) und 4) mit 5)) gilt: Je schneller entlastet wird mit $|\dot{\epsilon}| \rightarrow \infty$, desto niedriger ist der Wert der zugehörigen Verschiebung \hat{u}_z , d.h. die Verschiebungsdifferenz $\Delta\hat{u}_z$ nimmt zu. Umgekehrt gilt für Dehnraten $|\dot{\epsilon}| \rightarrow 0$, dass $\Delta\hat{u}_z$ kleiner wird. Der Extremfall wäre ein Relaxationsprozess mit $\bar{\epsilon} = \text{const.}$ und $\Delta\hat{u}_z = 0.0\text{mm}$ während der Entlastungsperiode (vgl. Abbildung 4.20). Die Gegenüberstellung von Szenario 4) und 5) unterscheidet sich durch die verschiedenen Entlastungsraten $\dot{\epsilon}^E = -0.1\bar{\epsilon} \text{ 1/s}$ und $\dot{\epsilon}^E = -1.0\bar{\epsilon} \text{ 1/s}$. Hier wird die Aussage bestätigt, dass unter Voraussetzung der gleichen Belastungssituation der Wert von $\Delta\hat{u}_z$ für niedrigere Entlastungsraten kleiner ausfällt.

Bei Gegenüberstellung von allgemein hohen (1) bis 3)) und niedrigen (4) bis 6)) Belastungsraten nimmt der Wert $\Delta\hat{u}_z$ für niedrige Belastungsraten während einer anschließenden Entlastung ab. Infolge schneller Belastungen entsteht eine Überspannung im System, die es während einer Entlastung abzubauen gilt. Der Übergang zum Gleichgewichtspfad entspricht dem Übergang vom zeitabhängigen zum zeitunabhängigen Entlastungsvorgang. Der viskose Anteil wird im Intervall $\Delta\hat{u}_z$ vollständig abgebaut. Hier reagieren zum einen die Federn auf die numerisch

induzierten Verschiebungssprünge der Partikel infolge der Entlastung. Zum anderen greift der Dämpfer ein. Je kleiner die Entlastungsrate ist, desto kleiner ist der Anteil des Maxwell-Modells aus Gleichung (4.28). Nach dem Überschreiten von \hat{u}_z geht die Kurve asymptotisch in den Verlauf des Gleichgewichtspfades über. Hier steuert vor allem die Gleichgewichtsfeder mit der Steifigkeit E_2 die restliche Kontaktkraftbeschreibung nach Gleichung (4.29) bis zum Erreichen eines spannungs- und überlappungsfreien Zustandes.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass schnelle Be- und Entlastungen aus numerischen Gründen zu vermeiden sind. Künstliche und nicht interpretierbare Effekte auf die Ergebnisse müssen ausgeschlossen werden. Weiterhin zeigen die Simulationsergebnisse in allen Szenarien einen zeitverzögerten, aber reversiblen Prozess. Bei langsamer Entlastung wird die Zeitabhängigkeit mit immer kleinerer Wahl von $\dot{\epsilon}$ reduziert. Die Vorgabe kleiner Inkrementgrößen $\Delta\epsilon$ und Δt schließt sprunghafte Kontaktkraftänderungen aus. Der Dämpfer kontrolliert den numerischen Prozess und gewährleistet eine stabile und konvergierende Rechnung. Die Erweiterung auf große Partikelsysteme verkompliziert den gesamten DEM-Prozess. Die Verwendung von (I)-BC birgt ein hohes und vorhersehbares Risiko instabiler und nicht konvergierender Berechnungen, während (II)-BCT durch die Vorgabe einer gleichgewichtsnahen Konfiguration das Risiko reduziert. Der Belastungstyp (I)-BC wird daher nicht weiter verwendet.

4.4.2 Partikelansammlungen

Dieser Abschnitt erweitert die Kompressionsanalyse von viskoelastischem Materialverhalten mit der dynamischen DEM-Routine auf große Partikelsysteme, die aus einer Vielzahl von Partikeln bestehen und ein repräsentatives Volumenelement (RVE) darstellen sollen. Die makroskopische Gesamtspannung $\sigma_z = \sigma_{33}$ wird jeweils nach Gleichung (2.15) berechnet.

Der Einfluss der Zeitschrittweite Δt , der Größe des Dehnungsinkrements $\Delta\epsilon$, unterschiedlicher Dehnraten $\dot{\epsilon}$ und der Wahl des Lasttyps (II)-BCT anstelle Lasttyp (I)-BC auf den dynamischen DEM-Prozess, wurde im Abschnitt 4.4.1 für

einen Zweipartikelkontakt diskutiert. Partikelansammlungen machen den gesamten Ablauf der DEM aufgrund der großen Partikelanzahl und den damit verbundenen vielfältigen Kontakten/Wechselwirkungen wesentlich komplexer. Die Tatsache, dass die Zeit- und Dehnungsinkremente Δt und $\Delta \varepsilon$ gleichzeitig in jedem neuen Iterationsschritt erhöht werden, ohne dass sichergestellt ist, dass vor dem nächsten Schritt ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde, verdeutlicht die Sensibilität und Fehleranfälligkeit der dynamischen Routine verglichen mit der quasi-statischen Routine. Aus diesem Grund werden Abhilfemaßnahmen für die numerische Berechnung vorgeschlagen, die eine bessere Kontrolle der Stabilität und Konvergenz der Berechnung ermöglichen: In diesem Unterkapitel wird der Einfluss eines initialen Packungsfaktors pf , d.h. der anfänglichen Dichte der Struktur aus Abbildung 4.23 (b), der Wahl des Lasttyps (II)-BCT anstelle von (I)-BC während quasi-statischer Bewegungen für $\dot{\varepsilon} \ll 1$ und der Einfluss einer Dichteskalierung bezüglich einer Variation der Dehnrates $\dot{\varepsilon}$ auf die dynamische DEM-Routine diskutiert. Die numerischen Untersuchungen dienen letztlich der Validierung des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells in der dynamischen DEM-Routine, dem eigentlichen Ziel dieses Kapitels.

Alle Kompressionssimulationen werden durch die lineare Dehnungsfunktion $\varepsilon(t) = \dot{\varepsilon}t$ in vertikaler Richtung gesteuert, siehe Abbildung 4.23 (a), bis die jeweils vorgegebene maximale Dehnung ε' der Box erreicht ist, siehe Abbildung 4.23 (c).

Voraussetzungen an den Packungsfaktor der Initialstruktur Für eine dynamische DEM-Routine ist ein unkontrollierter Anstieg der kinetischen Energie schlecht. Stabilität und Konvergenz der numerischen Berechnung können nicht mit ausreichender Sicherheit gewährleistet werden. Ein Auslöser für solche Energieschwankungen sind z.B. stark beschleunigte Partikel durch Vorgabe einer großen Dehnrates $\dot{\varepsilon}$ in Kombination großer Zeitschritte Δt und/oder ein großer Bewegungsfreiraum, der den Partikeln zur Verfügung steht. Im letzten Fall haben die Partikel keine direkten Nachbarn, die sie in ihrer aktuellen Position festhalten oder einer freien Bewegung Widerstand entgegensetzen. Dies gilt insbesondere für weniger dicht gepackte Konfigurationen. Ein Ziel ist es, Trägheitseffekte, die

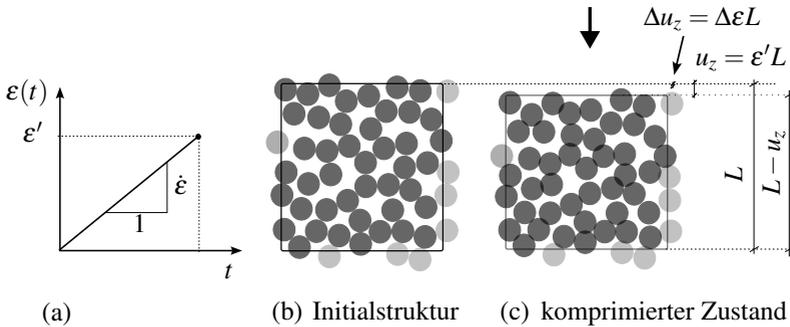


Abbildung 4.23: Dehnungsgesteuerter Kompressionsprozess: (a) lineare Dehnungsfunktion $\varepsilon(t) = \dot{\varepsilon}t$, (b) spannungsfreie Initialstruktur, (c) maximal komprimierter Zustand ε' nach Verfahren (II)-BCT.

durch die Wahl eines niedrigen Packungsfaktors einer Ausgangsstruktur unter Umständen erzeugt werden können, weitestgehend ausschließen zu können. Eine feste Wahl einer Untergrenze für den initialen Packungsfaktor pf bietet eine solche Möglichkeit. Dies bedeutet, dass das System eine gewisse Anfangsdichte aufweist, so dass sich die Partikel überwiegend punktuell berühren, unter Kompression direkt miteinander in Kontakt kommen und eine Partikelumlagerung ohne mechanische Wechselwirkung nahezu ausgeschlossen werden kann. Ein Spannungsanstieg ist dann sofort erkennbar.

Mit Hilfe des Drop and Roll-Algorithmus (DNR), siehe Kapitel 3.1.2, wird dafür ein exemplarisches Volumenelement mit den Abmessungen der Länge $L_x = L_y = L_z = L$ erzeugt. Es beinhaltet 226 monoskalige sphärische Partikel mit dem Radius R und einem initialen Packungsfaktor von $pf \approx 0.57$. Das DNR-System wird dehnungskontrolliert komprimiert. Die DEM-Berechnung basiert auf der Wahl des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells in der quasi-statischen Routine unter der Annahme des viskoelastischen Materialverhaltens von PVDF (Daten aus Tabelle 4.2) und greift auf eine Dichteskalierung mit ρ^{scaled} zurück. Die Hertz'sche Federsteifigkeit beträgt $E_{Hertz} = E_2$ und erzeugt unter diesen Vorgaben die Gleichgewichtslösung. Der Spannungsverlauf ist in Abbildung 4.24 als Kurve 1) dargestellt. Ab einem Kompressionsgrad von $\sim 7\%$ beginnt die makroskopische Spannung zu steigen. Davor ist sie gleich Null. Der spannungsfreie Zustand bis $\sim 7\%$ deutet darauf hin, dass die Partikel nicht in Kontakt sind, d.h.

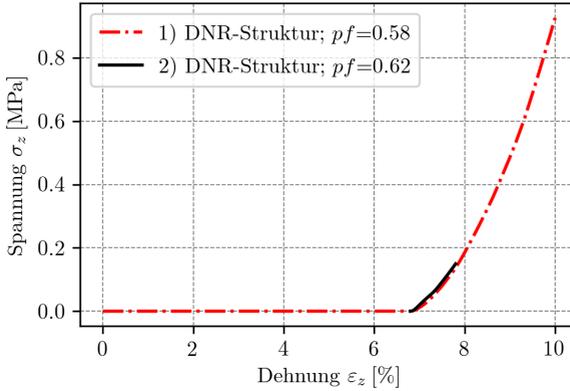


Abbildung 4.24: Reaktion einer viskoelastischen Partikelstruktur, generiert über den DNR-Algorithmus auf der Basis unterschiedlicher anfänglicher Packungsdichten, infolge quasi-statischer dehnungsgesteuerter Kompressionen. In 1) beträgt $pf \approx 0.58$, die Simulation beruht auf der quasi-statischen DEM-Routine unter Verwendung des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells (HSD); in 2) beträgt $pf^{DNR} \approx 0.62$, die Berechnung beruht auf der dynamischen DEM-Routine ebenfalls mit dem HSD-Modell. Die Konfigurationen 1) und 2) werden einander ab einem Kompressionsgrad von 7% gegenübergestellt. Modellangaben: HSD (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 2.5\mu\text{m}$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5}\text{s}$, Kompression: $\epsilon_z^{(1)} = 10\%$ und $\epsilon_z^{(2)} = 1\%$ mit $\dot{\epsilon} = 0.01 \frac{1}{\text{s}}$.

die Konfiguration ist locker gepackt, so dass sich das System in dieser Phase umlagert und verdichtet. Die quasi-statische Routine ermöglicht eine stabile und konvergierende Berechnung durch die iterative Berechnung von Gleichgewichtszuständen. Ausgewertet wird die Packungsdichte für den Zustand von 7%iger Kompression. Der Packungsfaktor beträgt in diesem Zustand $pf \approx 0.621$. Die Spannung nimmt mit fortschreitender Kompression stetig zu bis die Maximaldehnung von 10% erreicht ist. Diese Gleichgewichtslösung wird mit einer Kurve 2) verglichen, die auf der Berechnung mit dem nichtlinearen Maxwell-Zener-Modell in der dynamischen DEM-Routine beruht. Es wird ein quasi-statischer Prozess mit einer Dehnrates von $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{s}^{-1}$ durchgeführt, wofür sich ebenfalls eine Dichteskalierung eignet, um die Rechenstabilität und -konvergenz zu

unterstützen. Die Materialdaten basieren ebenfalls auf denen von PVDF aus Tabelle 4.2. Es wurde jedoch die Ausgangsstruktur mit einem Packungsfaktor von $pf \approx 0.621$ gewählt, die mit der quasi-statischen Routine bereits um 7% verdichtet wurde, bis erstmals ein Spannungsanstieg erkennbar war. Dieses System wird um 1% in der dynamischen DEM-Routine verdichtet. An dieser Stelle wird überprüft, ob die dynamische Routine in der Lage ist, eine Lösung zu erzeugen, die die dargestellte Gleichgewichtslösung 1) gut approximiert und dabei keine numerischen Komplikationen verursacht. Ein Vergleich der beiden Kurven bestätigt die Brauchbarkeit der dynamischen Routine. Um dem hier ermittelten initialen Packungsfaktor von 0.621 mehr Aussagekraft zuzuweisen, werden neben dieser Studie zehn weitere Studien nach demselben Ablaufschema durchgeführt. Der Wert des initialen Packungsfaktors entspricht dem Mittelwert der Studien und beträgt $pf = 0.61$.

Quasi-statische Prozesse ($\dot{\epsilon} \ll 1$) : Ein würfelförmiges Volumenelement mit den Abmessungen L enthält 250 monoskalige sphärische Partikel mit dem Radius R . Die Konfiguration wird mit dem Random Close Packing (RCP) Algorithmus erzeugt (siehe Kapitel 3.1.1). Das vorliegende Partikelsystem besitzt einen Packungsfaktor von $pf \approx 0.62$ und liegt damit über dem ermittelten Wert der Untergrenze des initialen Packungsfaktors von 0.61. Eine freie Beweglichkeit der einzelnen Partikel ohne gegenseitigen Kontakt der umgebenden Nachbarn ist bei diesem Wert von pf als gering bis unwahrscheinlich einzustufen.

DEM-Kompressionsstudien für diese Konfiguration konzentrieren sich auf die Darstellung quasi-statischer Bewegungen, d.h. $\dot{\epsilon} \ll 1$. Hierfür ist das elastische Materialverhalten geeignet, da es zeitunabhängig ist. Als Material wurde NMC gewählt, das der elastischen Materialkomponente der positiven Elektrode einer LIB entspricht. Die Materialdaten sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Abbildung 4.25 zeigt die Gleichgewichtslösungen der 250 Partikelstrukturen in Abhängigkeit von der Dehnung ϵ_z . Die folgenden Routine-Modell-Kombinationen werden verglichen:

1) quasi-statische DEM-Routine mit dem Hertz'schen Feder-Dämpfer Modell unter der Vorgabe von Lasttyp (II)-BCT,

- 2) dynamische DEM-Routine mit dem Hertz'schen Feder-Dämpfer Modell unter der Vorgabe von Lasttyp (II)-BCT,
- 3) = 2) unter der Vorgabe von Lasttyp (I)-BC und
- 4) dynamische DEM-Routine mit dem Maxwell-Zener-Modell unter der Vorgabe von Lasttyp (II)-BCT.

Die Dichteskalierung wird für alle vier Lösungsstrategien mit ρ^{scaled} durchgeführt. Sie ist an dieser Stelle für die dynamische Routine sogar notwendig, da aufgrund der langsamen Simulationsgeschwindigkeit von $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ der dämpfende und damit die numerische Berechnung stabilisierende Anteil nahezu entfällt. Die Gleichgewichtslösung kann auf dieser Basis sogar mit dem Vorteil einer reduzierten Rechenzeit angenähert werden. Kurve 1) wird als Referenzlösung gewählt, da die Funktion dieser Kombination von Modell, DEM-Routine und Lasttyp bereits in [14, 58] validiert wurde und dort Anwendung findet. Zusätzlich existieren zwei Berechnungen mit der dynamischen DEM-Routine, die jeweils das Hertz'sche Feder-Dämpfer Modell verwenden, siehe Kurven 2) und 3). Der Dämpfer gewinnt hier an physikalischer Bedeutung, d.h. der Wert der Viskosität η ist relevant und wird mit $\eta = 250 \text{ GPa s}$ gewählt. Aus Kapitel 4.1.2 ist bekannt, dass eine hohe Viskosität zu einem steiferen bis starren Verhalten des Dämpfers führt. Dies ist hier aufgrund der geringen Geschwindigkeiten notwendig, damit der Dämpfer überhaupt in der Berechnung einen Einfluss ausüben kann. Damit soll einem unkontrollierten Anstieg der kinetischen Energie entgegengewirkt werden. Die Wahl von η führt in diesem Fall zu einer stabilen und konvergenten Berechnung, was zeigt, dass die erforderliche numerische Unterstützung des Dämpfers gewährleistet ist. Die beiden Rechnungen für 2) und 3) unterscheiden sich hier nur in der gewählten Belastungsart, um darüber letztlich die Wahl von (II)-BCT für große Partikelansammlungen zu begründen. Kurve 4) zeigt die Gleichgewichtslösung des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells. Die Kontaktkraftbeschreibung beruht auf den Gleichungen (4.28) und (4.29). Die Viskosität des Dämpfers entspricht der des Dämpfers des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells in der dynamischen Routine mit $\eta = 250 \text{ GPa s}$. Der Wert für E_1 mit 42 MPa trägt nach Gleichung (4.28) ebenfalls zu einer stabilen Berechnung bei. Der Zusammenhang der Modellparameter der Modelle lautet: $E_{Hertz}^{HSD} = E_2^{MZ}$, um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können.

Alle Ergebnisse zeigen eine gute Tendenz zur quasi-statischen Referenzlösung

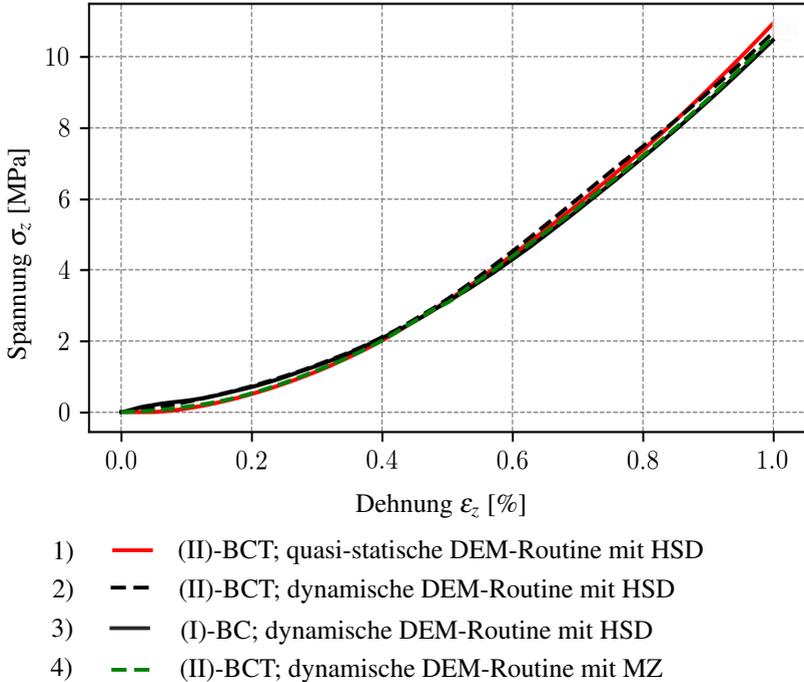


Abbildung 4.25: Untersuchung des elastischen Materialverhaltens von NMC-Partikeln auf Basis quasi-statischer Bewegungsabläufe. Die DEM-Simulationen basieren auf: 1) der quasi-statischen DEM-Routine unter Verwendung von Lasttyp (II)-BCT und des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells (HSD) als Referenzlösung; 2) Lasttyp (II)-BCT und der dynamischen DEM-Routine unter Verwendung des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells (HSD); 3) Lasttyp (I)-BC und entspricht sonst 2); 4) Lasttyp (II)-BCT und der dynamischen DEM-Routine unter Verwendung des Maxwell-Zener-Modells (MZ). Validierung des MZ-Modells zur Produktion elastischer Gleichgewichtslösungen; Modellangaben: HSD (Tabelle 4.2, NMC, ρ^{scaled}), MZ (Tabelle 4.2, NMC, ρ^{scaled}), Belastungstyp: (II)-BCT und (I)-BC, Radius $R = 2.5\mu\text{m}$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5}\text{s}$, Kompression: $\epsilon_z = 1\%$ mit $\dot{\epsilon} = 0.01\text{s}^{-1}$.

1). Die Abweichung aller Kurven von der Referenzlösung liegt im anfänglichen Dehnungsbereich unter 5% und zeigt damit eine gute Übereinstimmung. Gegen

Ende der Kompression nähert sich Kurve 2) der Referenzlösung vergleichsweise am besten an und unterschreitet sogar die Abweichung von 5%. Mit Kurve 3) nach (I)-BC zeigt sich die größte Abweichung zur Referenzlösung im Bereich der maximalen Dehnung. Das Ergebnis weist die geringste Steifigkeit auf. Eine mögliche Ursache liegt in der unterschiedlichen Vorgehensweise der Verfahren (I)-BC und (II)-BCT. Die gleichgewichtснаhe Konfiguration nach (II)-BCT impliziert eine ausgewogene Verteilung geometrischer Partikelüberlappungen, d.h. erhöht die Wahrscheinlichkeit einer gleichmäßig verteilten und höheren Kontaktanzahl im System, während (I)-BC lokal auftretende Überlappungen erzeugt. Dies deutet auf eine unterschiedliche Anzahl vorhandener Kontakte im Partikelsystem hin. Schließlich spricht gegen die Wahl der Belastungsart (I)-BC, dass die Kurve 3) stärker von 1) abweicht als die Kurve 2). Die Abweichung zwischen 2) und 3) beträgt $\sim 3\%$. Darüber hinaus impliziert die Belastungsart (I)-BC eine Welle, die sich durch das System bewegt. Die Aufgabe des Dämpfers kommt hier besonders zum Tragen. Lasttyp (II)-BCT vermeidet Wellen und bietet daher in Kombination mit ausreichend hoher Viskosität und Dichteskalierung mehr Sicherheit. Es ist jedoch zu beachten, dass sich eine gleichgewichtснаhe Umlagerung der gesamten Partikelstruktur nach (II)-BCT zwar positiv auf die numerische Berechnung auswirkt, jedoch eine Unsicherheit darüber mit sich bringt, wie groß die Abweichung der dehnungsgesteuerten Be- und Entlastungen dieser Art von der Realität ist.

Mit Blick auf Kurve 4), der Gleichgewichtslösung des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells, zeigt sich, dass die Referenzlösung 1) im niedrigen Dehnungsbereich am besten approximiert wird. Im hohen Dehnungsbereich reagiert das viskoelastische Kontaktmodell etwas weicher als die Lösung 2), aber steifer als die Lösungskurve 3). Die Abweichung beträgt knapp 5%. Dieser Unterschied wird als akzeptabel angesehen und zeigt, dass das Maxwell-Zener-Modell geeignet ist, quasi-statische Bewegungsabläufe ganzer Partikelstrukturen mit Hilfe der Anwendungsstrategien der Dichteskalierung und der Wahl des Lasttyps (II)-BCT in guter Näherung an die Referenzlösungen in der dynamischen DEM-Routine abzubilden.

Dehnratenabhängige Prozesse ($\dot{\epsilon} > 0$) : Vorab sei angemerkt, dass die folgende Untersuchung des dehnratenabhängigen Verhaltens Dichteskalierung zwar verwendet, ein explizit definierter Zusammenhang zwischen Dehnrates $\dot{\epsilon}$ und skaliertes Dichte ρ^{scaled} hier jedoch nicht eingeführt wird. Neben der Dichte und Dehnrates ist solch eine Definition ein Zusammenspiel aus der Wahl des Dehnungs- sowie Zeitinkrements $\Delta\epsilon$ und Δt , der Rechendauer, der Modellparameterwahl, etc. und gilt es in zukünftigen Studien näher zu untersuchen. Der Fokus in dieser Arbeit gilt quasi-statischen Bewegungsabläufen. An dieser Stelle wird jedoch das ratenabhängige Antwortverhalten des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells für große Partikelansammlungen vorgestellt, das dem folgenden Ablauf folgt: Zunächst wird das Spannungsverhalten für fest gewählte Dehnrates in Abhängigkeit von der wahren Dichte ρ^{true} , d.h. ohne Dichteskalierung, berechnet. Diese Rechnungen sind jedoch sehr fehleranfällig und brechen aus numerischen Gründen ab. Die Wirkung des Dämpfers fällt vor allem bei extrem langsamen Prozessen nicht ins Gewicht. Bei hohen Dehnrates $\dot{\epsilon} \gg 1$ in Verbindung mit der wahren Dichte ρ^{true} bestünde die Gefahr zu hoher Partikelgeschwindigkeiten innerhalb des Systems, gegen die die erforderliche Wirkung des Dämpfers für jeden einzelnen Kontakt allein nicht ausreichen würde. Aus diesem Grund wird die Dichteskalierung verwendet. Der Wert der skaliertes Dichte ρ^{scaled} wird hier so lange korrigiert, bis das Spannungsergebnis das Ergebnis bis zum Rechnungsabbruch hinreichend genau approximiert und zudem eine stabile und konvergente Berechnung bis zur maximalen Dehnung zeigt.

Um den Einfluss hoher Dehnrates zu berücksichtigen, sind neben der Dichteskalierung Maßnahmen zu treffen, die die numerischen Berechnungen hinsichtlich Stabilität und Konvergenz unterstützen. Dazu gehört auch die Kontrolle der Zeitschrittweite Δt , die für diese Simulationen den Bedingungen aus Kapitel 3.3 unterliegt.

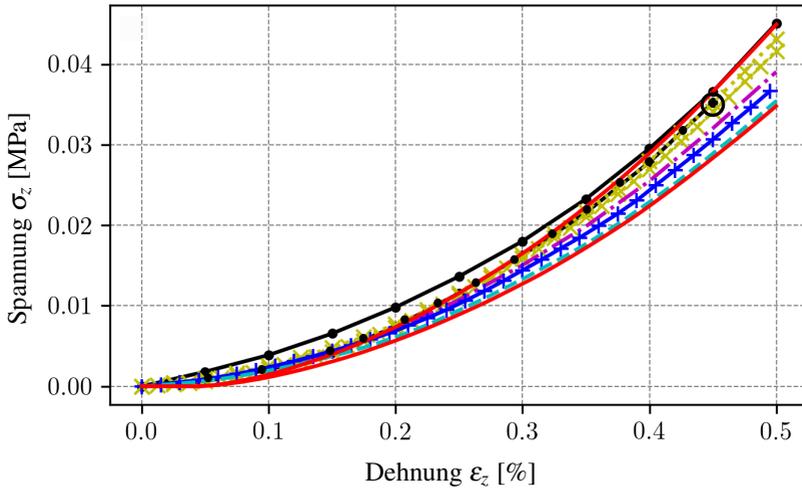
Für eine Untersuchung zeitabhängiger Einflüsse wird ein real zeitabhängiges Material gewählt, das viskoelastische Material PVDF als Komponente einer LIB-Kathode (Materialdaten siehe Tabelle 4.2). DEM-Kompressionsstudien werden erneut an der 250 Partikelstruktur mit der initialen Packungsdichte von 0.62 durchgeführt. Das System wird jeweils dehnrateskontrolliert bis zu einer

maximalen Boxdehnung von $\varepsilon' = 0.5\%$ unter Verwendung von Lasttyp (II)-BCT komprimiert und die makroskopische Spannung σ_z ausgewertet. Abbildung 4.26 zeigt die daraus resultierenden Ergebnisse. Die Grenzkurven von spontanem und Langzeitverhalten basieren auf DEM-Berechnungen mit der quasi-statischen DEM-Routine unter Verwendung des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells und gelten als Referenzkurven, die den ratenabhängigen Bereich des Maxwell-Zener-Modells begrenzen. Dabei gilt zum einen $E_{Hertz}^{HSD} = E_2^{MZ}$, um das Langzeitverhalten durch die untere rote Kurve abzubilden und zum anderen $E_{Hertz}^{HSD} = (E_1 + E_2)^{MZ}$ für das spontane Antwortverhalten als obere rote Kurve. In der quasi-statischen Routine stehen die wahre und die skalierte Dichte in dem Verhältnis $\rho^{true} / \rho^{scaled} = 1.0 \cdot 10^{-6}$ zueinander. Wie die Iterations-schrittweite δt hat auch $\dot{\varepsilon}$ hier keine physikalische Bedeutung. Die restlichen Kurven in Abbildung 4.26 resultieren aus Berechnungen mit dem nichtlinearen Maxwell-Zener-Modell in der dynamischen Routine unter Variation der Dehnrates $\dot{\varepsilon} > 0$. Diese Kontaktbeschreibung beruht auf den Gleichungen (4.28) für den Maxwell-Arm und (4.29) für die Hertz'sche Gleichgewichtsfeder. Das Prüfverfahren, d.h. der Vergleich zwischen Berechnungen mit wahrer und skaliertes Dichte, ist oben knapp und wird hier detailliert beschrieben: Ausgehend von der skalierten Dichte in der quasi-statischen Routine mit $\rho^{scaled} = 1.8 \cdot 10^6 \text{ g/cm}^3$ wird die Gleichgewichtslösung erzeugt. Dieser Wert von ρ^{scaled} wird als Maximalwert der skalierten Dichte angenommen, in der dynamischen Routine für einen quasi-statischen Prozess mit $\dot{\varepsilon} = 0.02 \text{ s}^{-1}$ angewendet und das daraus resultierende Spannungsergebnis mit der Referenzlösung des Langzeitverhaltens überprüft. In Abbildung 4.26 zeigen diese Kurven eine gute Übereinstimmung und spiegeln beide das Langzeitverhalten. Für einen Anstieg der Dehnrates auf einen Wert von $\dot{\varepsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ wird eine Reduktion der skalierten Dichte vorgenommen mit $\rho^{true} / \rho^{scaled} = 1.0 \cdot 10^{-5}$. Der Grund dafür ist, dass nun der Wert der Dehnrates wirksam wird. Die Partikel müssen in der Lage sein, auf diesen Einfluss zu reagieren, indem ihre Trägheit verringert und eine realitätsnahe Bewegung vermehrt erlaubt wird. Die Wahl der wahren Dichte würde eine Rechnung unter diesen Umständen fehleranfällig machen, da aufgrund der noch relativ geringen Dehnrates auch der Dämpfungsanteil in der dynamischen Routine noch gering ausfällt. Eine Änderung des Dichtewertes wirkt sich auf die

Zeitschrittweite Δt gemäß Gleichung (3.28) aus, die in Abhängigkeit von der Partikelmasse $m = \rho V$ und der nichtlinearen Steifigkeit K steht. Eine Dichteskalierung lässt die Zeitschrittweite für quasi-statisch-ähnliche Prozesse allgemein stark anwachsen. Ausgehend von langsamen Prozessen führt eine Reduktion der skalierten Dichte wieder zur Verringerung von Δt . Gleichzeitig reagiert viskoelastisches Material unter Einfluss höherer Dehnraten steifer, was die Zeitschrittweite innerhalb dieses Vorgehens zusätzlich reduziert. Mit zunehmender Dehnrates, hier $\dot{\epsilon} = [0.02, 0.1, 0.5, 1.0, 10.0]s^{-1}$, wird der Wert der skalierten Dichte mit $\rho^{scaled} = 1.8 \cdot [10^6, 10^5, 10^3, 10^2, 10^0]g/cm^3$ reduziert, wodurch sich die Zeitschrittweite in jeder Simulation ebenfalls verringert, die Rechenzeit jedoch erhöht. Dieser Vorgang wird fortgeführt bis eine Rechnung mit der wahren Dichte und hoher Dehnrates die spontane Lösung approximiert. Dabei wurde jede Berechnung mit einer bestimmten Dehnrates und ρ^{scaled} mit einer Berechnung mit der gleichen Dehnrates und ρ^{true} verglichen.

Alle Berechnungen mit der wahren Dichte sind ab einem bestimmten Kompressionsgrad aus numerischen Gründen abgebrochen. Als Beispiel für einen solchen Abbruch wird eine Berechnung mit $\dot{\epsilon} = 1.0s^{-1}$ und der Wahl von $\rho^{true} = 1.8g/cm^3$ und $\rho^{scaled} = 1.8 \cdot 10^2g/cm^3$ gezeigt. Der Berechnungsabbruch ist im Diagramm durch einen schwarzen Kreis bei knapp 0.45% Dehnung gekennzeichnet. Dieser Vergleich wurde für jede einzelne Simulation durchgeführt, um die jeweils dargestellte und konvergierte Lösungskurve unter Verwendung von ρ^{scaled} mit der Lösung unter Verwendung von ρ^{true} bis zum Abbruch zu bestätigen. Der Wert von ρ^{scaled} wurde solange korrigiert, bis eine ausreichende Annäherung an die entsprechende Lösung mit ρ^{true} erreicht war. Weiterhin ist zu beachten, dass die Dichte innerhalb einer dynamischen Berechnung nicht beliebig skaliert werden kann. Es muss auf eine ausreichend kleine Zeitschrittweite und die Wahl kleiner Dehnungsinckremente $\Delta\epsilon$ geachtet werden. Durch große Werte von $\Delta\epsilon$ können Überlappungen abrupt vergrößert werden oder umgekehrt verschwinden, was zu Sprüngen in den Kontaktkräften aufeinanderfolgender Iterationsschritte führt. Der letzte Fall entspricht einem Kontaktverlust, d.h. das rheologische Element für diesen Kontakt fällt weg und somit kann keine Dämpfung mehr stattfinden.

Ein Vergleich aller Ergebnisse des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells mit



Routine	quasi-statisch	dynamisch				
Modell	HSD	MZ				
Kurve						
$\rho \left[\frac{g}{cm^3} \right]$	1.8e06	1.8	1.8e02	1.8e03	1.8e05	1.8e06
$\dot{\epsilon} \left[\frac{1}{s} \right]$		10.0 1.0	1.0 0.5	0.2	0.1	0.02

Abbildung 4.26: Untersuchung des dehnratenabhängigen Verhaltens einer viskoelastischen 250-Partikelstruktur auf Basis des Maxwell-Zener-Modells über die dynamische DEM-Routine in Gegenüberstellung zu der spontanen und Gleichgewichtslösung, die beide über das Hertz'sche Feder-Dämpfer Modell mit der quasi-statischen DEM-Routine berechnet sind. Variation der Dehnrate $\dot{\epsilon}$ sowie der Dichte ρ^{scaled} . Modellangaben: HSD (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled}), MZ (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 2.5\mu m$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 1.0 \cdot 10^{-5}$ bis $10^{-10}s$, Kompression: $\epsilon_z = 0.5\%$.

den begrenzenden Referenzlösungen, der spontanen und Langzeitlösung, zeigt, dass alle Kurven im Bereich niedriger Dehnung ε_z ein steiferes Verhalten zeigen. Zu Beginn der Kompression übt die Größe der anfänglichen Dehnungs- sowie Zeitinkremente, $\Delta\varepsilon$ und Δt , einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die gesamte dynamische Rechenoperation aus. Das Anwachsen von Δt aufgrund der Dichteskalierung trägt zum steiferen Spannungsverhalten bei. Systeme in Bewegung werden mit ausiterierten Gleichgewichtskonfigurationen verglichen, deren kinetische Energie bis auf ein Minimum reduziert ist. Ebenfalls reagiert das viskoelastische Material mit höher werdender Dehnraten zunehmend steifer. Das deutlich steifere Verhalten der spontanen Lösung mit $\dot{\varepsilon} = 10.0\text{s}^{-1}$ sticht besonders hervor. Diese Rechnung beruht vor allem auf dem spontanen E -Modul $E_1 + E_2$ und verwendet die wahre Dichte. Die Zeitschrittweite bleibt klein, während die Rechendauer hoch ist. Hohe Partikelgeschwindigkeiten innerhalb des Systems können auftreten, wodurch die Gefahr von ungehindertem Anwachsen von kinetischer Energie besteht. Die initiale Packungsdichte und der Dämpfer im Maxwell-Arm wirken sich in diesem Fall positiv auf die numerische Rechnung aus.

Die dargestellten Simulationsergebnisse basieren alle auf konstanten Zeitschrittweiten Δt während der gesamten Rechenzeit. Eine adaptive Anpassung der Zeitschrittweite könnte die Ergebnisse verbessern, indem Δt in Kompressionsbereichen mit steiferem Verhalten gegenüber den Referenzkurven reduziert und in Bereichen mit guter Konvergenz erhöht wird, um Rechenzeit zu sparen. Dabei ist zu beachten, dass mit zunehmender Kompression die Anzahl der Kontakte zunimmt, was sich letztlich auf die Zeitschrittweite auswirkt (siehe Kapitel 3.3). Die Studie zeigt, dass durch Dichteskalierung nicht nur für die Simulation quasi-statischer Prozesse mit dem Maxwell-Zener-Modell, sondern auch für Prozesse mit höheren Dehnraten stabile und korrekte Ergebnisse erzielt werden können. Die Anwendung des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells in der dynamischen Routine ist für das Langzeitverhalten validiert, während die Dehnratenabhängigkeit weiterer detaillierter Untersuchungen bedarf, die nicht Bestandteil dieser Arbeit sind.

Relaxation Abbildung 4.27 zeigt das Relaxationsverhalten einer linear viskoelastischen Partikelstruktur in einem (a) Kraft-Verschiebungs- und (b) Kraft-Zeit-Diagramm. Das Kontaktmodell ist dabei das Maxwell-Zener-Modell in der dynamischen DEM-Routine. Innerhalb von 1 s wird die Gesamtstruktur uniaxial um 0.3% dehnungsgesteuert komprimiert, d.h. $\dot{\epsilon} = 1.0\text{s}^{-1}$, und ist anschließend diesem Dehnungsmaß für weitere 9 s ausgesetzt, mit $\dot{\epsilon} = 0.0\text{s}^{-1}$. In Abbildung (a) ist die Strukturantwort den beiden elastischen Lösungen über das Hertz'sche Feder-Dämpfer Modell in der quasi-statischen DEM-Routine gegenübergestellt, dem spontanen und dem Langzeitverhalten des nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells. Die jeweiligen Hertz'schen Federsteifigkeiten lauten wiederum $E_{Hertz}^{HSD, stiff} = E_1 + E_2$ und $E_{Hertz}^{HSD, soft} = E_2$. Eine Dichteskalierung findet erneut Anwendung mit $\rho^{true} / \rho^{scaled} = 1.0 \cdot 10^{-4}$. Nach der Kompression, während konstanter Dehnung, entspannt sich das System, d.h. die makroskopische Spannung nimmt ab und tendiert erwartungsgemäß zur Gleichgewichtslösung. Dieses Verhalten ist beiden Diagrammen in Abbildungen 4.27 zu entnehmen. In (a) wird das Relaxationsverhalten über den senkrechten Kurvenverlauf bei 0.3% Dehnung ausgedrückt. Dieser schneidet die Gleichgewichtskurve in einem Punkt, der den zu diesem Dehnungszustand zugehörigen Gleichgewichtszustand kennzeichnet: $\bar{\sigma}_{z,0.3\%}^1 = 1.27 \cdot 10^{-2}$ MPa. In (b) ist dieser Zustand ebenfalls über den Verlauf einer Geraden gekennzeichnet. Während das System mit voranschreitender Zeit relaxiert, schneidet der Kurvenverlauf der resultierenden Spannung den Gleichgewichtszustand $\bar{\sigma}_{z,0.3\%}^1$. Der Relaxationsverlauf unterschreitet die seither angenommene Gleichgewichtslösung beruhend auf dem quasi-statischen Ergebnis und tendiert zu einem alternativen Gleichgewichtszustand $\bar{\sigma}_{z,0.3\%}^2 = 0.0122$ MPa. Er weicht vom ersten um $\sim 4\%$ ab. Der Unterschied ist gering. Eine erste Annahme, die die Abweichung der Gleichgewichtslösungen erklärt, entstammt den numerischen Voraussetzungen: Ein und dieselbe Ausgangskonfiguration reagiert unter veränderter Wahl von DEM-Routine (quasi-statisch vs. dynamisch) und rheologischem Modell (HSD vs. MZ) unterschiedlich auf denselben äußeren Einfluss unter Vorgabe von (II)-BCT. Wird für die quasi-statische und die dynamische Routine bis 0.3% zwar die gleiche Ausgangsstruktur als Eingangsmodell gewählt, so ist aber die Abhängigkeit von der Belastungsgeschichte und das damit verbundene variierende Bewegungsmuster

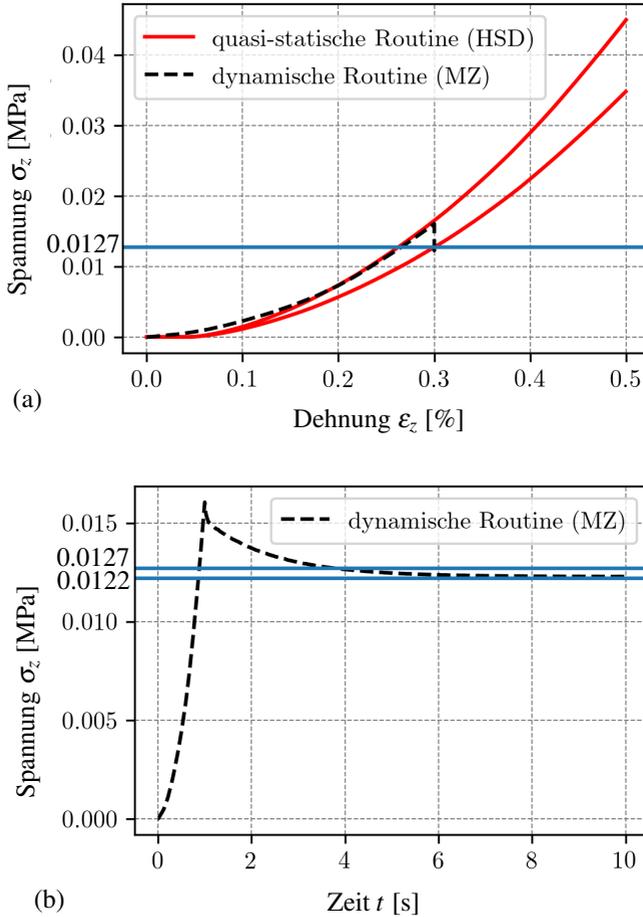


Abbildung 4.27: Analyse des Relaxationsverhaltens einer viskoelastischen 250-Partikelstruktur in Gegenüberstellung zu dem spontanen und Langzeitverhalten der Struktur. Die Grenzfälle basieren auf Rechnungen mit dem Hertz'schen Feder-Dämpfer Modell in der quasi-statischen DEM-Routine. Modellangaben: HSD (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled}), MZ (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 2.5\mu\text{m}$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5}\text{s}$, Kompression: $\epsilon_z = 0.3\%$, Dehnrage $\dot{\epsilon} = 1.0 \frac{1}{\text{s}}$.

in granularen Systemen zu berücksichtigen. Das bedeutet, dass die unterschiedlichen DEM-Routinen in Abhängigkeit unterschiedlicher Kontaktmodelle aus derselben Ausgangskonfiguration und unter Vorgabe desselben Kompressionsniveaus unterschiedliche Partikelkonfigurationen hervorrufen. Weitere Gründe der Abweichung beruhen auf numerischen Aspekten, ähnlich der Herausforderung das Langzeitverhalten zu simulieren (vgl. Abschnitt: Dehnratenabhängige Prozesse): Kleine Zeitschrittweiten gekoppelt mit einem langen Simulationsprozess, eine daraus resultierende Reduktion der Dämpfung sowie der Einfluss der Dichteskalierung führen zu Ungenauigkeiten in den Simulationen. Final wird die Differenz von $\sim 4\%$ zwischen beiden Gleichgewichtslösungen $\bar{\sigma}_{z,0.3\%}^1$ und $\bar{\sigma}_{z,0.3\%}^2$ in (b) als akzeptierte Abweichung betrachtet: die Gleichgewichtslösung nach dem Hertz'schen Feder-Dämpfer Modell vs. die durch Relaxation ermittelte Gleichgewichtslösung nach dem Maxwell-Zener-Modell.

Die beiden Lösungen sind nur bedingt miteinander vergleichbar, so dass letztlich keine Aussage über die Genauigkeit der hier vorgestellten viskoelastischen Lösung getroffen werden kann. Die vorliegende Untersuchung zeigt jedoch, dass das nichtlineare Maxwell-Zener-Modell plausible Ergebnisse liefert und als validiert angesehen werden kann.

Entlastung Neben der Analyse des elastischen und viskoelastischen Strukturverhaltens einer Partikelansammlung infolge einer Belastung gilt es deren Reaktion infolge einer Entlastung zu studieren. Als Belastung wird stets eine uniaxiale dehnungsgesteuerte Kompression der virtuellen Box angenommen. Während einer dehnungsgesteuerten Entlastung erfolgt eine Richtungsumkehrung der äußeren Einwirkung. Die virtuelle Box nimmt in einem iterativen Prozess ihr ursprüngliches Volumen an. Periodische Randbedingungen sowie Lasttyp (II)-BCT werden für beide Abläufe vorausgesetzt. Die sich in der Box befindende Partikelkonfiguration reagiert in Abhängigkeit von den gewählten rheologischen Kontaktmodellen auf die äußeren Einwirkungen bis sie sich zu Entlastungsende in einem spannungsfreien Gleichgewichtszustand befindet.

Das System setzt sich aus 500 monoskaligen, sphärischen Partikeln zusammen. Die Ausgangsstruktur hat einen Packungsfaktor von $pf = 0.632$. Als linear viskoelastisches Material wird PVDF gewählt, dessen Material- und Modellparameterdaten Tabelle 4.2 zu entnehmen sind. Eine Dichteskalierung mit $\rho^{true} / \rho^{scaled} = 1.0 \cdot 10^{-6}$ findet Anwendung. Untersucht wird das makroskopische Spannungsverhalten in Abhängigkeit von der Dehnung infolge von drei quasi-statischen Kompressionen mit anschließender Entlastung. Die drei Studien unterscheiden sich durch die DEM-Routinen- sowie Kontaktmodellwahl: Rechnung 1) basiert auf der quasi-statischen Routine mit dem Hertz'schen Feder-Dämpfer Modell, Rechnung 2) verwendet die dynamische Routine mit dem Maxwell-Zener-Modell und einer Dehnrate von $\dot{\epsilon}_2 = \pm \frac{1}{10} \text{ s}^{-1}$ und Rechnung 3) entspricht 2) bis darauf, dass für die Dehnrate $\dot{\epsilon}_3 = \pm \frac{1}{9} \text{ s}^{-1}$ gewählt wird. Die Simulationen werden so lange durchgeführt, bis das System einen spannungsfreien Gleichgewichtszustand erreicht hat. Das bedeutet, dass nach Erreichen des ursprünglichen Boxvolumens die Simulation bis zur vollständigen Entspannung des Systems fortgesetzt wird.

Alle Spannungsergebnisse in Abbildung 4.28 zeigen den Verlauf einer Hysterese. Die rein elastische Lösung 1) wird mit dem Maxwell-Zener-Modell in 2) in einem quasi-statischen Prozess mit $\dot{\epsilon}_2$ über die dynamische Routine nachgebildet. Die Beziehung der Modellparameter lautet $E_{Hertz}^{HSD} = E_2^{MZ}$, so dass ein Vergleich der Ergebnisse möglich ist. Die Belastungspfade von 1) und 2) unterscheiden sich um knapp 3%, was u.a. auf die Wahl der quasi-statischen und der dynamischen Routine zurückzuführen ist. Der merkliche und hier relevante Unterschied liegt in der Ursache des jeweiligen Hysteresepfades. Der Verlauf der Kurve 1) ergibt sich aus der Steifigkeit der (dichten) Packung zwischen Be- und Entlastung, der Hysterese, als Folge einer Partikelumlagerung. Zeiteffekte sind bei dieser Kontaktbeschreibung ausgeschlossen, da das Hertz'sche Feder-Dämpfer Modell ein reversibles, rein elastisches Materialverhalten beschreibt. Der Pfad der rein viskoelastischen Struktur 2) zeigt einen steileren Kurvenverlauf und beruht auf zwei Effekten: Partikelumlagerungen und zeitabhängiges viskoelastisches Materialverhalten. Der Hauptunterschied zwischen 1) und 2) ist die Zeitabhängigkeit, d.h. der viskose Anteil von 2). Dieser Anteil ist jedoch bei quasi-statischen Szenarien sehr gering. Daher sind die Kurvenverläufe von 1) und 2) sehr ähnlich.

Die Struktur ist bei maximaler Dehnung derart verdichtet, mit $pf \approx 0.64$, dass sich das Partikelsystem während einleitender Entlastung zunächst kaum umordnen kann. Der anfängliche Abfall des Entlastungsverlaufs der viskoelastischen Antwort 2) ist steiler und weist ebenso wie bei dem Zwei-Partikelkontakt einen Knick auf. Für das Zweipartikelmodell in der speziellen Modellierungsweise, die nur Normalkontaktkräfte erzeugt, kann ein Zusammenhang zwischen der Dehnung der Box und der Partikelüberlappung nach Gleichung (4.1) hergestellt werden. Das gilt nicht für ein großes Partikelsystem. Entsprechend dem Zweipartikelkontakt ist der Spannungsabfall in Kurve 2) bis zum Knick wahrscheinlich hauptsächlich auf die Kombination von elastischen Soforteffekten und nachfolgenden viskosen Effekten zurückzuführen. Nach dem Knick ist der viskose Anteil weitgehend abgebaut. Der Knick ist jedoch bei einer Partikelanhäufung im Vergleich zum Zweipartikelkontakt runder und kennzeichnet eher einen Bereich: Immer mehr Partikeln wird es möglich sein, sich frei zu bewegen. Einige Kontaktkräfte werden vollständig relaxiert sein und rein elastisch reagieren, während sich andere noch im Relaxationsprozess befinden. Diese Vorgänge charakterisieren einen Übergangsbereich. Die Differenz der Entlastungspfade 1) und 2) zeigt den Unterschied einer ausschließlichen Partikelumlagerung in 1) und einer Kombination von Partikelumlagerung und viskoelastischen Effekten in 2).

Kurve 3) stellt den nahezu zeitunabhängigen, quasi-statischen Abläufen einen Prozess in Abhängigkeit von einer höheren Dehnrate gegenüber. Der Wert der Dehnrate $\dot{\epsilon}_3$ zeigt zu dem Geschehen nach 2) einen Unterschied von $\sim 10\%$ und fällt damit nur geringfügig schneller aus. Der Vergleich zeigt eine steifere Spannungsreaktion aufgrund der Viskoelastizität. Ebenso ist der Effekt einer stärker ausgebildeten Hysterese im Vergleich zu Kurve 2) zu sehen. Der Verlauf innerhalb des Intervalls $\Delta\hat{\epsilon}_z$ ist steiler. Ursache ist die höhere Dehnrate $\dot{\epsilon}_3$ für Be- und Entlastung. Der Entlastungspfad mündet ebenso wenig wie Kurve 2) auf den Pfad der elastischen Lösung 1). Die Partikelumlagerungen sind nicht identisch, da sie aus den Einflüssen der Kontaktmodelle und dem numerischen Verfahren entstehen. Ein zusätzlicher wichtiger Grund ist die kinetische Energie, von der zu erwarten ist, dass sie bei schnellerem Prozessablauf höher ausfällt.

Die zeitliche Abhängigkeit des Materials stellt eine Interpretation der numerischen Ergebnisse von Be- und Entlastung vor Herausforderungen. Für einen

Zwei-Partikelkontakt üben die Routinen- und Kontaktmodellwahl, die Lasttypwahl, die Wahl der Dehnungs- und Zeitinkremente uvm. Einflüsse auf das numerische Ergebnis aus. Hierfür lassen sich die genannten Einwirkungen noch auseinander halten. Für eine Vielzahl an Partikeln gestaltet sich jegliche Interpretation schwieriger. Die hohe Anzahl an Kontakten und die gegenseitigen Wechselwirkungen innerhalb des Systems stellen einen zusätzlichen Aspekt dar, der den numerischen Ablauf beeinflusst. Die hier diskutierten Studien machen plausibel, dass bei quasi-statischen Prozessen mit niedrigen Dehnraten, der Vorgabe von Lasttyp (II)-BCT, Anwendung einer Dichteskalierung und das Einhalten der kritischen Zeitschrittweite, eine ausreichende Sicherheit geboten wird, dass für das nichtlineare Maxwell-Zener-Modell Konvergenz, Stabilität und Genauigkeit der Ergebnisse für große Partikelansammlungen gegeben sind.

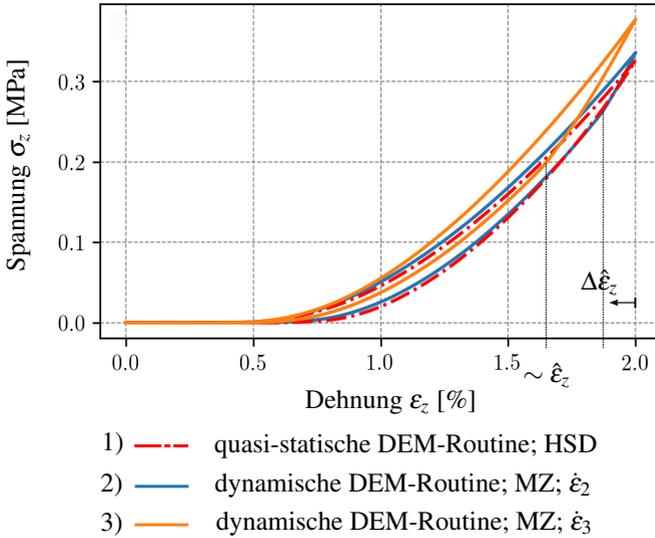


Abbildung 4.28: Gegenüberstellung der Spannungsantwort σ_z infolge einer linearen dehnungsge- steuerten quasi-statischen Kompaktierung und anschließender Entlastung einer Struktur von 500 Partikeln, mit $pf = 0.61$, unter Annahme von viskoelastischem Material (PVDF). Die DEM-Simulationen beruhen auf 1) der Verwendung des Hertz'schen Feder-Dämpfer Modells (HSD) in der quasi-statischen DEM-Routine und 2) des Maxwell-Zener-Modells (MZ) in der dynamischen DEM-Routine zur Reproduktion der Gleichgewichtslösungen mit $E_{Hertz}^{HSD} = E_2^{MZ}$. Simulationszeit be- trägt $20.0s$ mit den Dehnraten $\dot{\epsilon}_2 = 1/101/s$. Lösung 3) beruht auf den Vorgaben von 2) mit der Rechendauer von $18.0s$ und der Dehnrate von $\dot{\epsilon}_3 = 1/91/s$. Modell- angaben: HSD (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled}), MZ (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled}), Be- lastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 5.0\mu m$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5}s$, Kom- pression: $\epsilon_z = 2\%$.

5 Kombination von elastischem und linear viskoelastischem Materialverhalten

5.1 Motivation

Die Kalandrierung der Kathode einer Lithium-Ionen-Batterie (LIB) ist ein essentieller Herstellungsschritt, um ausreichend Transportpfade für den Elektronenfluss über die Aktivmaterialpartikel sowie die Leitadditive bereitzustellen. Die Kompression bewirkt zeitgleich eine Reduktion des Porenraums, was den Transport der Lithium-Ionen in dieser Phase mit zunehmendem Verdichtungsgrad hemmt. Während die Leitfähigkeit der Elektronen also zunimmt, wird die der Ionen im schrumpfenden Porenraum und damit einhergehend ansteigendem Transportwiderstand reduziert. Eine Optimierung des Gleichgewichts der effektiven Transporteigenschaften in der Fest- sowie Porenphase definiert ein Ziel der Kalandrierung, um eine bestmögliche Zellperformance zu gewährleisten und damit die Effizienz einer LIB zu steigern. Im Anschluss der Kalandrierung wird der verbleibende Porenraum mit Elektrolyt gefüllt. Eine Simulation der mechanischen Verdichtung der positiven Elektrode entspricht daher einem ersten wichtigen Schritt, um eine Optimierung der Transporteigenschaften zu ermöglichen. Eine Kompression ist abhängig von dem Aufbau der Ausgangsstruktur, d.h. der Geometrie, Größe und Position der mikroskopischen Aktivmaterialpartikel und dem verbleibenden Porenraum, der teilweise vom Binder samt Leitadditiven eingenommen wird. Abbildung 5.1 zeigt eine mikroskopische Aufnahme der realen

Struktur einer Kathode zur Verdeutlichung des granularen Aufbaus mit Kennzeichnung der individuellen Komponenten. Die Materialeigenschaften der Kom-

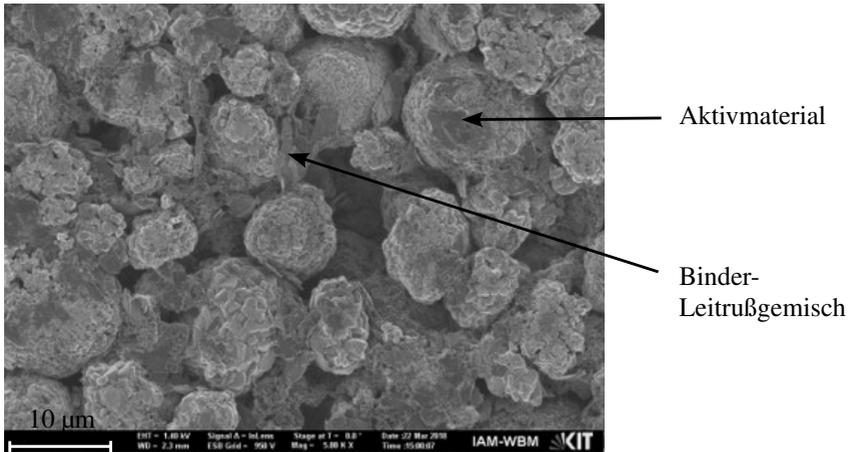


Abbildung 5.1: SEM-Aufnahme zur Illustration der granularen Elektrodenstruktur bestehend aus Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) als elektrisch leitendes Aktivmaterial und dem Binder-Leitruß-Gemisch. Der gelartige, inaktive Binder, bestehend aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), stabilisiert die Struktur sowie den verbleibenden Porenraum, während der Leitruß (-additiv) zur elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. Das Additiv lagert sich als nanoporöse Substanz im Binder an; M.Janzen, T.Brendel, IAM-MMI, 2020.

ponenten und deren mechanische Wechselwirkung infolge äußerer Beanspruchung beeinflussen den Kalandrierprozess und den daraus resultierenden makroskopischen Spannungszustand der Kathode. Um ein solches Strukturverhalten zu untersuchen, werden experimentelle einachsige belastete Verdichtungen mit anschließender Entlastung durchgeführt. Abbildung 5.2 zeigt das makroskopische Spannungsergebnis eines Experiments nach Kompression einer Elektroden-schicht, das hier im Hinblick auf Modellannahmen diskutiert werden soll. Be- und Entlastungskurve verdeutlichen ein zeitabhängiges mechanisches Verhalten mit irreversiblen Anteilen. Es resultiert aus dem Zusammenspiel aller einzelner Komponenten in Abhängigkeit von der Geometrie, ihrer Anordnung im System sowie dem individuellen Materialverhalten.

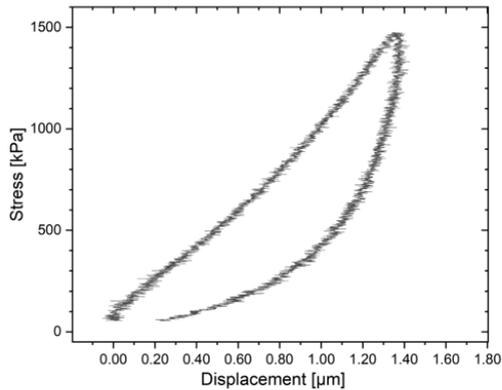


Abbildung 5.2: Experimentelle kraftgesteuerte Be- und Entlastung einer Lithium-Eisenphosphat (LFP) Elektrode, deren Spannungszustand in Abhängigkeit von der Verschiebung in Belastungsrichtung aufgetragen ist (M. Janzen, IAM-MMI, KIT, 2020).

Eine Anmerkung gilt den Rußpartikeln. Bei dem etablierten Verfahren werden die Rußpartikel, deren Größe im Nanometerbereich liegt, im Bindemittel zu einer homogenen Binder-Leitruß-Phase dispergiert. Der mechanische Einfluss der Ruß-Nanopartikel ist hier nicht bekannt. Daher wird in den mechanischen Simulationen für das Binder-Leitruß-Gemisch das mechanische Verhalten des reinen viskoelastischen Binders angenommen, das in Kapitel 4.1.2.2 für eine Folie aus reinem Bindermaterial (PVDF, vgl. Tabelle 4.1) untersucht wurde. Für die Funktion einer Batterie sind die Rußpartikel jedoch essentiell, um eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit der Kathodenstruktur zu gewährleisten. Die Berechnung der Transporteigenschaften folgt im nächsten Kapitel und bezieht die Leitrußpartikel in die numerischen Berechnungen mit ein.

Die Belastungskurve in Abbildung 5.2 steigt mit zunehmender Kompression¹,

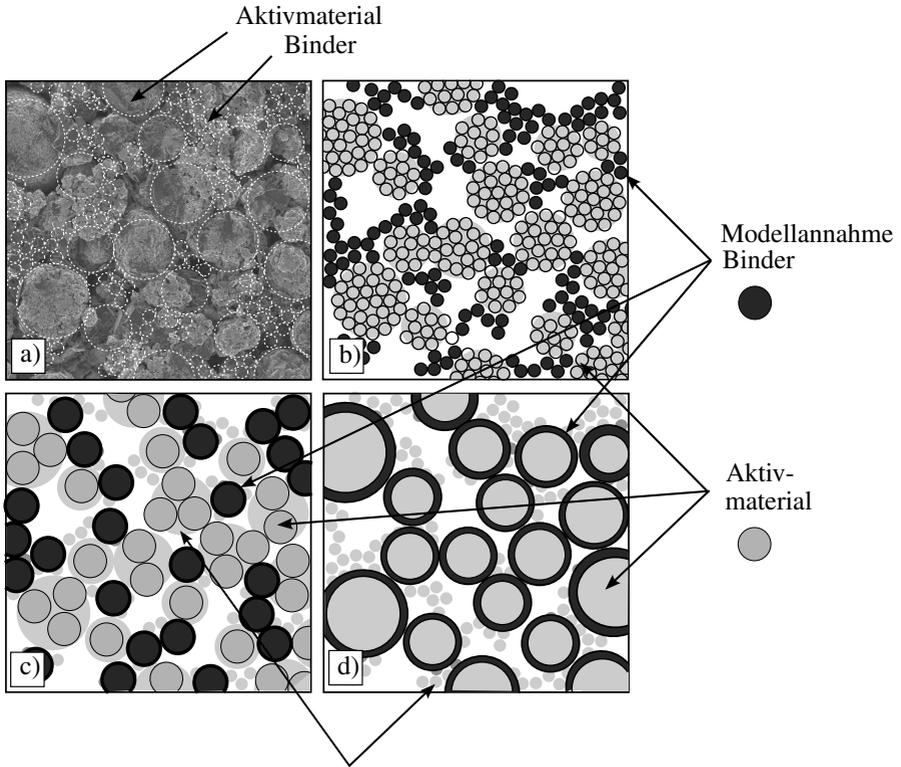
¹ Die prozentuale Kompression entspricht dem Verhältnis der Dickenänderung der vorliegenden Kathode, d.h. der Reduktion der ursprünglichen Dicke. In der numerischen Umsetzung über die DEM wird die Kompaktierung als uniaxiale Kompression der virtuellen Box gesteuert, unter Vorgabe von starren oder periodischen Randbedingungen in allen Raumrichtungen.

d.h. wachsendem Verdichtungsgrad. Die makroskopische Spannung nimmt zu. Dabei werden die Feststoffkomponenten aktiv. Elastisches Aktivmaterial und viskoelastischer Binder inklusive Leitadditiven bewegen sich, weichen in die Porenräume aus, bis sie schließlich neue Kontakte bilden. Rissbildungen, Partikelfraktionen und/oder bleibende Deformationen der Teilchen können ebenfalls ab einem gewissen Grad einer Elektrodenkompression auftreten [164, 165]. Hier sollen jedoch lediglich die elastischen und viskoelastischen Prozesse untersucht werden.

Nach Erreichen der vorgegebenen Maximallast folgt eine Entlastung der Struktur. Das granulare System reagiert infolge der Reduktion der äußeren Dehnungseinwirkung über eine Umlagerung der Teilchen, wobei die Materialabhängigkeit eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt. Bestehende Kontakte von mikroskopischen Partikeln lösen sich vermehrt auf. Eine Entlastung bewirkt eine die Struktur auflockernde Partikelbewegung. Das Strukturverhalten zeigt eine zeitverzögerte Spannungsantwort, was durch den Verlauf der Hysterese deutlich ist. Aktuelle Simulationen sind in der Lage das Reaktionsverhalten einer rein elastischen [14] und einer rein viskoelastischen [166] Partikelstruktur abzubilden (vgl. Kapitel 4). Das bedeutet, dass eine Aktivmaterial-Partikelstruktur und eine Binder-Partikelstruktur nur separat betrachtet wurden (vgl. Kapitel 4.4), wobei letztere keine sinnvolle Annahme für eine LIB-Elektrode darstellt. Aus diesem Grund wird das mechanische Verhalten des Binders in dieser Arbeit in die bestehenden DEM-Verfahrensabläufe [167] zur Modellierung des Kalandrierungsprozesses als Zusammenspiel aller Komponenten integriert. Eine Optimierung der Elektrodenstruktur mit Hilfe von Simulationen entspricht nur einem von vielen Zielen, die den Forschungsbereich der Lithium-Ionen-Batterien stetig vorantreibt. Der experimentelle Aufwand lässt sich auf diese Weise reduzieren, sodass Kosten und Zeit eingespart werden können.

5.2 Materialkombination in einem Partikelmodell - Idee eines CORE-SHELL Ansatzes

Die numerische Abbildung heterogener diskontinuierlicher Strukturen, d.h. das Zusammenwirken von unterschiedlichem Materialverhalten, ist ein noch junges Teilgebiet der DEM. In einem großen System ist es durchaus möglich, jedem Partikel ein unterschiedliches Material zuzuweisen. Über Kombinationen von geeigneten rheologischen Modellen, die dem jeweiligen Materialverhalten der einzelnen Partikel anzupassen sind, lassen sich Kontakte mathematisch beschreiben. Mit Blick auf das Modell einer Kathodenstruktur ließen sich auf diese Weise einzelne Partikel sowie ganze Bereiche einer Struktur repräsentativ für das Aktivmaterial sowie für das Bindermaterial definieren. Eine solche Modellierung ist in Abbildung 5.3 a) illustriert. Dort ist einer realen SEM-Aufnahme eine erste vereinfachende Modellannahme überlagert. Um eine Partikelbewegung über DEM-Simulationen abbilden zu können, ist ein System aus ansatzweise gleich großen Partikeln in Betracht zu ziehen. Grund dafür liefern die Voraussetzungen an die DEM, die zum Beispiel für elastisches Materialverhalten der Hertz'schen Theorie [1] unterliegen. Hertz fordert für eine Kontaktbeschreibung kleine virtuelle Überlappungen in Bezug auf die Dimension der betrachteten Körper. Die Annahme kleiner Deformationen darf nicht verletzt werden [43]. Während die granularen Aktivmaterialteilchen, die Sekundärpartikel, der Mikroskala zuzuordnen sind, siedelt sich der Binder als haarähnliche, vergleichsweise dünne Struktur im Porenraum und auf den Partikeloberflächen an. Da sich die Größe der numerisch nachzubildenden Partikel an den kleinsten Abmessungen des realen Systems orientiert, müssen Dimensionen bis in den Nanometerbereich angenommen werden, um die Struktur des Bindemittels möglichst naturgetreu integrieren zu können. Wird für die DEM-Simulation ein Partikeldurchmesser im Nanometerbereich gewählt, wäre für die Abbildung eines Aktivmaterialteilchens im Mikrometerbereich eine Modellierung als Agglomerat von DEM-Partikeln notwendig. Abbildung 5.3 b) visualisiert diese Vorstellung. Eine überaus hohe Anzahl an Partikeln wäre die Folge dieser Annahme, um ein repräsentatives Volumenelement



Annahmen der Lokalisierung von Binder und Aktivmaterial aus a)

Abbildung 5.3: Modellannahmen für die Abbildung der realen granularen Struktur einer positiven LIB-Elektrode mit unterschiedlichen Materialien - Aktivmaterial und Binder: a) Nachbildung von Binder und Aktivmaterial als partikuläres System, welches sich an den Dimensionen der jeweiligen Komponente orientiert; b) Annahme nahezu gleichgroßer Partikel auf der Basis der kleinsten Abmessungen im System; c) Anwachsen der Partikel aus b), um Rechenzeit einzusparen; d) Annahme eines Core-Shell Partikelsystems - der Binder wird als die Aktivmaterialteilchen umhüllende Schale angenommen.

darzustellen. Rechendauer- und leistung würden massiv ansteigen. Eine gegenseitige Verschiebung der DEM-Partikel, die ein Aktivmaterialpartikel abbilden, ist nicht auszuschließen. Die Arbeit von Moscardini [168] unterdrückt speziell

dieses Ereignis durch einen Ansatz mit der Multisphere-Methode. Die Idee einer gleichmäßigen Vergrößerung der DEM-Partikel ist in Abbildung 5.3 c) dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die Abweichung von der tatsächlichen Elektrodenstruktur mit der Partikelgröße zunimmt und somit fehlerbehafteter wäre. Dieser Ansatz wird abgelehnt.

An dieser Stelle wird ein alternativer Weg beschritten: Ein numerisches Partikelmodell soll die verschiedenen Materialien, Aktivmaterial und Binder-Leitruß-Gemisch, enthalten und das mechanische Interaktionsverhalten in einer neuen Kontaktformulierung beinhalten. Für das Binder-Leitruß-Gemisch gelten in diesem Ansatz nur die mechanischen Eigenschaften des reinen Binders. Die Idee ist ein sphärisches CORE-SHELL Partikel: Ein kugelförmiger Kern mit dem Radius R_{core} repräsentiert das Aktivmaterial und ist von einer viskoelastischen Schale konstanter Dicke \hat{R}_{Shell} umhüllt. Sie stellt das Binder-Leitruß-Gemisch dar. In Summe besitzt das geometrische Modell die Form einer Kugel mit dem Radius

$$R_{CS} = R_{core} + \hat{R}_{Shell}. \quad (5.1)$$

Die Modellidee ist in Abbildung 5.4 als drei- und zweidimensionale Version zu sehen. Die Idee das Binder-Leitruß-Gemisch auf diese Weise zu integrieren, resultiert aus den typischen Aufnahmen [169], die das Gemisch als die Aktivmaterialpartikel ver- und benetzende stabilisierende Schicht visualisieren (siehe Abbildung 5.1). Abbildung 5.3 d) zeigt die neue Modellierungsweise als Partikelsystem. In der Forschungsarbeit von Kaiser et al. [9] widmen sich die Autoren der räumlichen Identifikation und der Beschaffenheit des Binder-Leitruß-Gemischs. Eine Idee von Bauer et. al. [11] liefert einen Anhaltspunkt für die Modellierungsweise, die hier für eine Integration des Binder-Leitruß-Gemischs in Form einer Schale im Core-Shell Partikelmodell übernommen wird. In [11] wird ein Trockenmischverfahren beschrieben und durchgeführt, bei dem Aktivmaterial und Leitruß gemischt werden. Die Rußpartikel lagern sich je nach Zerkleinerungsgrad auf der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel an und bilden eine Art Beschichtung. Nach der anschließenden Zugabe des Bindemittels bildet sich um die beschichteten Feststoffpartikel eine elektronisch isolierende Bindemittelschicht, die einer Schale ähnelt. Die elektronische Leitfähigkeit ist nach

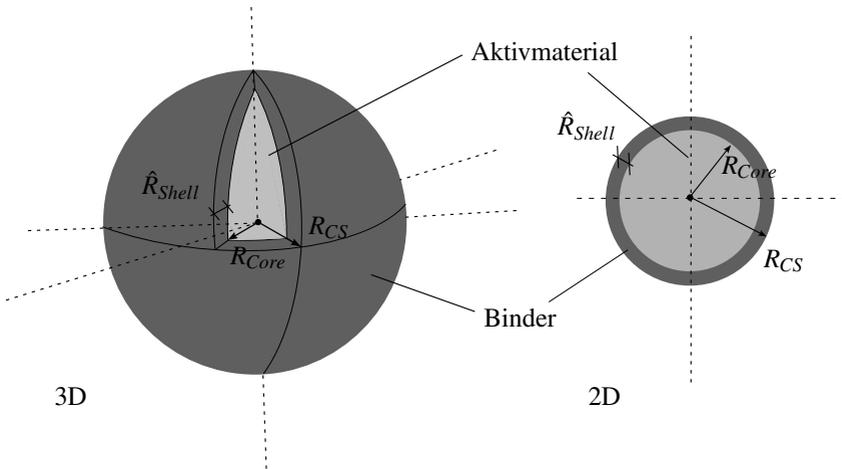


Abbildung 5.4: Geometrische Definition eines Core-Shell Partikels zur Kombination von elastische Aktivmaterial und viskoelastischem Binder in einem diskreten Element, um es für DEM-Simulationen verwenden zu können.

diesem Verfahren im Vergleich zu Strukturen, die mit einem Standardmischverfahren² hergestellt werden, drastisch reduziert (vgl. Kapitel 2.1.3). Die isolierende Wirkung des Bindemittels kann reduziert werden indem ihm nachträglich Leitruß zugegeben wird. Erst dann ist diese Mischung nach den Untersuchungen in [11] vergleichbar mit Mischungen, die aus einem konventionellen Mischprozess [53] resultieren. Abgesehen von dem negativen Einfluss, den das Bindemittel als isolierende Schale auf die Elektronenleitfähigkeit ausübt, ist eine solche Modellierung des Binder-Leitruß-Gemisches als kontinuierliche Schale für den mechanischen Aspekt nicht auszuschließen. Sie spiegelt zwar die allgemeinen Erkenntnisse über die Verteilung des Gemisches im Porenraum nicht korrekt wider. Die Annahme der Kugelsymmetrie für die Core-Shell-Partikel erlaubt es jedoch, eine solche Modellierungsannahme in die DEM zu integrieren und somit

² Das Standardmischverfahren beinhaltet keinen Trockenmischprozess. Alle Komponenten, d.h. Aktivmaterial, Binder und Leitruß, werden miteinander vermischt. Ein Lösungsmittel wird hinzugefügt, um die Mischbarkeit zu verbessern. Letztlich ist der Ruß im Binder fein verteilt, so dass sich auch bei geringen Rußmengen perkolierte elektronische Leitpfade ausbilden können. Das Bindemittel fixiert nicht nur die granuläre Struktur, sondern ebenfalls die leitenden Additive.

die Effizienz dieser numerischen Methode für große diskontinuierliche Partikelstrukturen zu nutzen.

Im Anschluss der mechanischen Kompression lässt sich der schalenartigen Binder-Leitruß-Schicht eine elektronische Leitfähigkeit zuordnen, um die effektive elektronische Leitfähigkeit der Elektrodenstruktur berechnen zu können. Dazu eignet sich eine Erweiterung der Widerstands-Netzwerk Methode [4], die die Leitfähigkeit entlang der Oberfläche von Partikeln beschreibt. Der Core-Shell Ansatz stellt damit eine Möglichkeit einer Sturkurmodellierung dar, die die Existenz von Aktivmaterial und Binder-Leitruß-Schicht einschließt und deren mechanische Interaktion und deren Auswirkung auf den elektronischen Transport darstellen kann. Von nun an wird in diesem Kapitel für die Binder-Leitruß-Phase nur noch von einer Schale als Binder gesprochen, da hier der Schwerpunkt auf dem mechanischen Verhalten liegt.

5.2.1 Geometrische Annahmen für den Core-Shell-Ansatz

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, das makroskopische Spannungsverhalten der Kathode einer Lithium-Ionen-Batterie unter dem Einfluss von mechanischer Be- und Entlastung mit Hilfe von DEM-Simulationen entsprechend einem Kalandrierungsexperiment abzubilden (siehe Abbildung 5.2). Dabei wird das Core-Shell Partikelmodell verwendet. Vor allem die Zeitabhängigkeit des Strukturverhaltens soll durch die Einbindung des viskoelastischen Binders im Schalenanteil integriert werden. Zunächst gilt es, das individuelle Kontaktverhalten zweier Core-Shell Partikel zu untersuchen, was ebenfalls die Interaktion von Kern und Schale innerhalb eines Partikels mitberücksichtigen soll. Die Problemstellung wird über die Finite Elemente Methode (FEM) gelöst, was die Referenzlösungen zur Validierung der Core-Shell Kontaktformulierung bereitstellt. Darüber ist eine Nachbildung mittels DEM-Core-Shell Modell auf Basis eines rheologischen Kontaktmodells möglich. Im Hinblick auf große Partikelansammlungen ist diese Umsetzung von besonderer Bedeutung, um die mechanische Strukturantwort numerisch erzeugen zu können.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wird in diesem Kapitel eine Korrelation zwischen einer realen Elektrodenstruktur und dem numerischen Modell hergestellt. Dazu wird die prozentuale Massenverteilung der Elektrode, d.h. von Aktivmaterial (AM) mit ~ 90 Masse-% und Binder-Leitrußgemisch mit ~ 5 Masse-%, von den Autoren aus [9] übernommen. Die ~ 5 Masse-% Binder-Leitruß-Phase (CBD: Carbon Binder Domain) wird im Core-Shell-Modell den Schalen zugeordnet. Um für diesen Modelltyp einen realitätsnahen Bereich der Schalendicke \hat{R}_{Shell} festzulegen, erfolgt hier eine Modellanpassung an eine reale Elektrodenstruktur.

Experimentelle Kompressionsstudien zur Nachahmung des Kalandrierens (siehe Abbildung 5.2) dienen als Referenz für diesen Fit-Prozess. M.Sc. Thimo Brendel, Mitglied der Forschungsgruppe von Dr. rer. nat. Reiner Mönig (IAM-MMI, KIT) stellte dafür erneut Versuchsergebnisse bereit, um eine numerische Reproduktion möglich zu machen. Er führte kraftgesteuerte Kompressionsstudien einer Elektrodenschicht der Dicke $h = 0.3219$ mm durch. Ein zylindrischer gußeiserner Stempel wird mit seiner Querschnittsfläche A von ~ 1.0 cm² kraftgesteuert entlang der Dickenrichtung in die Elektrodenschicht gepresst. Der Prozess gleicht einem quasi-statischen Geschehen. Die Elektrodenmasse pro cm² beträgt im Experiment 14.5 mg cm⁻², d.h., dass die Masse des komprimierten Elektrodenvolumens direkt unterhalb der Druckfläche A knapp 14.5 mg beträgt. Die relevanten Volumina von Aktivmaterial und Binder-Leitruß-Gemisch lassen sich über den allgemeinen Zusammenhang von Dichte, Masse und Volumen $\rho = m/V$ berechnen und lauten

$$V_{AM} = \frac{m_{AM}}{\rho_{AM}} = \frac{0.9 \cdot 0.0145 \text{ g}}{4.75 \text{ g cm}^{-3}} \approx 2.75 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \quad (5.2)$$

$$V_{CBD} = \frac{m_B}{\rho_B} = \frac{0.05 \cdot 0.0145 \text{ g}}{1.8 \text{ g cm}^{-3}} \approx 4.03 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3. \quad (5.3)$$

Um einen Bezug zum numerischen Core-Shell-Modell unter der Annahme kugelförmiger Aktivmaterialpartikel herzustellen, wird deren Anzahl n mit Hilfe des Volumens V_{AM} berechnet. Das in den Experimenten gewählte Aktivmaterial entspricht NMC, dem nach [170] ein Partikelradius im Größenbereich von $R_{Core} \approx$

$4.675 \mu\text{m}$ zugeordnet wird. Das Volumen des Aktivmaterials gemäß Gleichung (5.2) liefert mit dieser Vorgabe eine Anzahl von

$$V_{AM} = n \frac{4}{3} \pi R^3 = n \frac{4}{3} \pi (4.675 \mu\text{m})^3$$

$$\rightarrow n \approx 6.4 \text{ Mio} \quad (5.4)$$

Partikel, die zunächst das numerische Modell aus Aktivmaterialpartikeln definieren. Nach der Definition des Core-Shell-Ansatzes sind die Aktivmaterialpartikel jeweils von einer Schale der Dicke \hat{R}_{Shell} umgeben. Zur Ableitung von \hat{R}_{Shell} wird das Volumen des Aktivmaterials nach Gleichung (5.2) und des Binder-Leitruß-Gemischs nach Gleichung (5.3) addiert zu

$$V_{AM} + V_{CBD} \approx 3.15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \stackrel{!}{=} V_{CS} \quad (5.5)$$

und dem Volumen V_{CS} aller n Core-Shell-Partikel gleichgesetzt. Der Volumenbereich, den die Schalen in der Core-Shell-Partikelansammlung einnehmen, steht in Abhängigkeit vom Radius R_{CS} nach Gleichung (5.1) sowie der Partikelanzahl n im Modell. Mit Gleichung (5.5) gilt für das Core-Shell Partikelvolumen:

$$V_{CS} = n \frac{4}{3} \pi \left(4.675 \mu\text{m} + \hat{R}_{Shell} \right)^3$$

$$3.15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 = 6.4 \cdot 10^6 \frac{4}{3} \pi \left(4.675 \mu\text{m} + \hat{R}_{Shell} \right)^3, \quad (5.6)$$

woraus sich die gesuchte Schalendicke für diese Elektrodenstruktur aus dem Experiment ergibt:

$$\rightarrow \hat{R}_{Shell} \approx 0.22 \mu\text{m}. \quad (5.7)$$

Aus [170] mit (5.1) und (5.7) unter der Annahme von NMC und PVDF resultiert ein Core-Shell-Partikelradius von $R_{CS} = 4.895 \mu\text{m}$. Mit diesem Ergebnis (5.7) ergibt sich ein Verhältnis von $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.22 \mu\text{m}/4.895 \mu\text{m} \approx 0.045$ und dies gilt als erster Anhaltspunkt, um der Schalendicke eine realistischen Dimension zuzuordnen zu können.

Letztlich ist es sinnvoll einen Bereich für die Schalendicke anzugeben, da die reale Binder-Leitruß-Schicht im Core-Shell als Schale idealisiert vorliegt. In Realität ist das Gemisch unregelmäßig im Porenraum verteilt. Daher soll das Core-Shell Modell eine Variation der Schalendicke ermöglichen, die eine reale Elektrodenstruktur repräsentieren kann. Die Annahme, dass die Massenverteilung [9] und die Dicke der Elektrodenschicht nicht für jede Elektrode exakt gleich ist, sondern im gleichen Größenbereich variiert, wird die Dicke der Schale im Modell in dieser Arbeit auf einen Bereich von 2% - 10% des Partikelradius R_{CS} eingeschränkt, d.h. es gilt

$$\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = [0.02, 0.1]. \quad (5.8)$$

Auf diesem Bereich wird das Core-Shell Modell geometrisch definiert. Das Modell soll der realen Elektrodenstruktur soweit angenähert werden, dass eine ungleichmäßige Verteilung des Binder-Leitruß-Gemisches im Porenraum und auf den Aktivmaterialpartikeln über unterschiedlich dicke Schalen berücksichtigt werden kann.

Der Radius $R_{CS} = 4.895 \mu\text{m}$ wird an dieser Stelle aus Vereinfachungsgründen auf einen Wert von $5.0 \mu\text{m}$ gerundet, um als Ziel das Verhalten einer mechanischen Kompression einer Elektrodenstruktur auf Basis dieser Materialkomponenten mittels DEM-Simulationen zu beschreiben. Ein konkreter Bezug zu genau dieser Elektrodenstruktur ist für eine mathematische Modellvalidierung nicht erforderlich. Daher wird als Referenzwert die im Kapitel 2.1.3 definierte Obergrenze des Sekundärpartikelradius einer realen Struktur mit $R_{CS} = 10.0 \mu\text{m}$ gewählt, siehe Abbildung 2.2 (o.r.). Wichtig ist später die Möglichkeit, das endgültige numerische Core-Shell-Modell auf den relevanten Partikelradius von $\sim 5.0 \mu\text{m}$ skalieren zu können.

5.3 FEM Core-Shell Normalkontaktmodell als Referenzmodell für einen Zwei-Partikelkontakt

Um Informationen über einen mechanischen Kontakt zweier Core-Shell Partikel zu erlangen, wird eine zu den viskoelastischen Studien aus Abschnitt 4.3.1 ähnliche Vorgehensweise durchgeführt. Das Programm Abaqus CAE [171] dient der Implementierung des neuen Kontaktproblems, welches über die Finite Elemente Methode (FEM) gelöst wird. Die Resultate der verschiebungsgesteuerten Kompaktierung entsprechen fortan den Referenzlösungen des Core-Shell Kontaktes, an denen sich eine Kontaktformulierung für die DEM orientieren wird.

Visualisiert sind in Abbildung 5.5 die äquivalenten Modellierungsansätze für die DEM unter Einwirkung einer äußeren Dehnung ε_z auf die Box und die FEM unter Aufbringung einer externen Verschiebung u_z direkt am Partikel. Speziell für diesen Modellierungsansatz zweier Partikel (siehe Abbildung 5.5) gilt der bekannte Zusammenhang aus Kapitel 4.2 gemäß Gleichung (4.1) mit $L_z = 4R_{CS}$ als Ursprungslänge der Boxhöhe. Das symmetrisierte Modell b) wurde für die FEM in Abaqus CAE implementiert. Die Symmetrisierung an der Achse s_H impliziert, dass die Core-Shell Partikel identisch sind, d.h. Größe, Geometieverhältnisse und Materialwahl für Kerne und Schalen sind exakt gleich definiert. Die Wahl der Geometrie, d.h. die Ausnutzung der symmetrischen Eigenschaften des Kontaktes zweier gleich großer Partikel in a), die Lagerung, die Art der Lastaufbringung und die Kontaktbeschreibung von starrer Ebene zu Viertelkugel bleiben unverändert zu den Annahmen aus Kapitel 4.3.1. Es wird entsprechend dem Core-Shell Ansatz eine geometrische Unterteilung der Viertelkugel vorgenommen. Dem kugelförmigen Kern werden die elastischen Materialeigenschaften von NMC zugewiesen. Er repräsentiert das Aktivmaterial in der partikulären Elektrodennachbildung. Die Schale trägt die linear viskoelastischen Materialeigenschaften des Binders. Das Material ist PVDF (vgl. Tabelle 4.2 für NMC und PVDF). Der Kontakt zwischen kugelförmigem Kern und Schale wird als 'Hard' contact in Normalenrichtung und Frictionless in tangentialer Richtung angenommen. Ein Eindringen der Schale in den Kern wird verhindert, aber das Abgleiten der

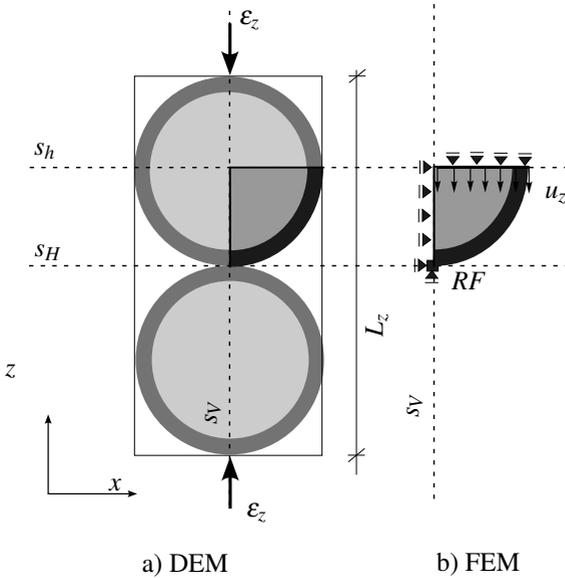


Abbildung 5.5: Modellierung eines Kontaktproblems zweier Core-Shell Partikel für a) DEM und b) FEM. Das FEM-Modell ergibt sich durch Symmetrisierung um die Rotationsachse s_V , Spiegelung an der horizontalen Achse s_H und s_H . Die Beziehung zwischen der Dehnung ϵ_z der Box in a) und der Verschiebung u_z des Partikels in b) lautet: $\epsilon_z L_z = 4u_z$. Die Modelle sind äquivalent.

Schale auf dem Kern ist damit erlaubt. Die Vorstellung, dass die Teilkörper frei gleiten können, beruht darauf, dass der Zusammenhalt dieser Komponenten in der Realität durch eine geringe Scherfestigkeit gekennzeichnet ist. Dem Binder bleibt die Möglichkeit, bei fortschreitender Kompression zwischen zwei Aktivmaterialpartikeln zu entweichen. Das bedeutet, dass er durch das Annähern zweier Aktivmaterialpartikel in die verbleibenden Porenräume gepresst wird, bis die Aktivmaterialpartikel schließlich miteinander in Kontakt treten können. Im Modell entspricht das dem Eintreten des Kontakts der Kerne.

Abbildung 5.6 zeigt Ergebnisse der FEM-Studien infolge der uniaxialen Verschiebung u_z in einem Kraft-Verschiebungs-Diagramm. Die Kraft \mathbf{F}_{CS} entspricht

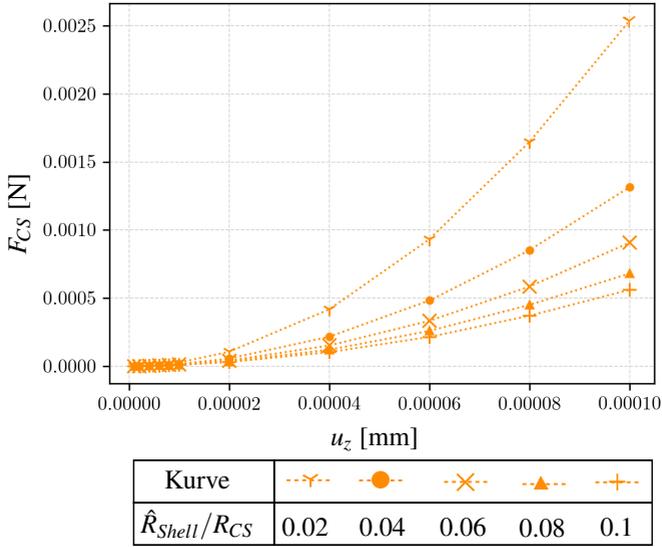


Abbildung 5.6: Antwortverhalten eines Zwei-Partikel-Normalkontaktproblems infolge einer uniaxialen Verschiebung $u_z = 5.0 \cdot 10^{-5}$ mm. Die Finite Elemente Methode dient als Lösungsverfahren und präsentiert die Referenzlösungen dieser Problemstellung. Sie folgt Abbildung 5.5 2). Der Fokus gilt zwei Core-Shell Partikeln mit jeweils gleichen Geometrieverhältnissen \hat{R}_{Shell}/R_{CS} . Variation des Verhältnisses Schalendicke zu Gesamtradius, $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = [0.04; 0.06; 0.08; 0.1]$ mit $R_{CS} = 0.01$ mm, pro Kontaktpaar.

der Normalkontaktkraft die am Referenzpunkt RF ausgewertet wird (vgl. Abbildung 5.5), d.h. der Summe aller Auflagerreaktionen an der horizontalen Symmetrieachse s_h . Der Index CS verweist auf den Core-Shell Ansatz. Die lineare Verschiebung u_z induziert einen nichtlinearen Anstieg der Normalkontaktkraft F_{CS} . Die Kurven unterscheiden sich durch die Variation des Verhältnisses von Schalendicke \hat{R}_{Shell} zu konstantem Radius R_{CS} des Core-Shell Partikels. Mit abnehmender Schalendicke \hat{R}_{Shell} , d.h. mit wachsendem Kern oder Kernradius R_{Core} , nimmt die Kraft immer stärker zu. Der Kern gewinnt offensichtlich vermehrt an Einfluss auf das Kontaktgeschehen bei voranschreitender Kompression. Die Geometrieverhältnisse lassen sich damit neben dem unterschiedlichen Materialverhalten von Kern und Schale zu den Einflussfaktoren für die Kontaktformulierung zweier Core-Shell Partikel dazuzählen.

Der Einfluss der Materialien lässt sich durch eine konkrete Untersuchung des FEM-Modell in Abaqus CAE

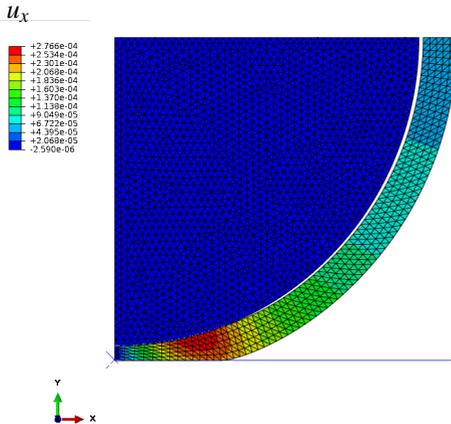


Abbildung 5.7: Deformationsverhalten u_x aus Abaqus CAE [156] basierend auf der FEM infolge einer uniaxialen Verschiebung u_z ; Demonstration des stark unterschiedlichen Materialverhaltens von PVDF und NMC.

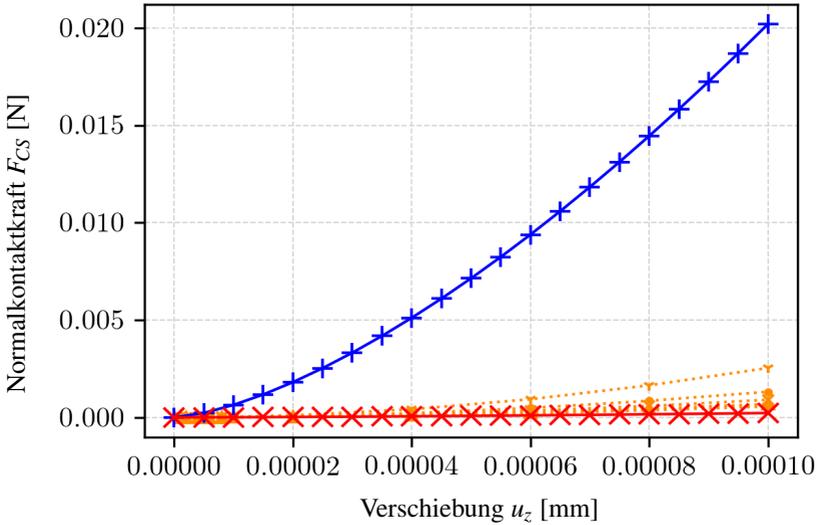
Deformationsverhaltens des Modells noch deutlicher zeigen. In Abbildung 5.7 ist ein deformierter Zustand des Core-Shell Modells mit Farbkodierung der Verschiebungen in x -Richtung aus der Simulation über Abaqus CAE [156] unter maximaler Verschiebung $u_z = 5.0 \cdot 10^{-5}$ mm dargestellt. Das Deformationsverhalten beider Materialien, NMC und PVDF, unterscheidet sich gravierend. Das elastische Material, NMC, verhält sich aufgrund seines charakteristischen Elastizitätsmoduls von $E_{NMC} = 142.0$ GPa knapp 100-fach steifer als PVDF [157] mit $E_{2,PVDF} = 1365.9$ MPa, hinsichtlich des Langzeitverhaltens³. Die Schale verformt sich stark und schmiegt sich an die starre Ebene an, während der Kern keine

³ Zurückführen lässt sich das ebenfalls auf den unterschiedlichen Aufbau auf atomarer Ebene. NMC besitzt eine geschichtete kristalline Struktur ähnlich der von Keramiken. Dagegen ist PVDF eine Teilkristallinität zuzuweisen [143].

mit dem Auge erkennbare Deformation erfährt. Zwischen Kern und starrer Ebene wird die Schale mit steigender Kompression immer dünner und weicht in radialer Richtung aus. Von großer Wichtigkeit ist an dieser Stelle, dass die Kerne noch nicht in Kontakt getreten sind. Die FEM stößt für dieses Geschehen an ihre Grenzen. Selbst eine Netzverfeinerung führt ab einem gewissen Punkt durch Effekte, wie Hour Glassing, zu keiner akzeptablen Lösung. Eine Kompression bis zum Kernkontakt ist über die FEM nicht abbildbar. Dieses Kompressionsverhalten bis zum Kernkontakt und zusätzlich der alleinige Kernkontakt sollen aber in einer Core-Shell-Kontaktformulierung für die DEM ebenfalls berücksichtigt werden.

5.4 Gegenüberstellung zu bekannten elastischen und linear viskoelastischen DEM-Normalkontaktmodellen

Neben der Untersuchung des Kontaktverhaltens zweier Core-Shell Partikel ist eine Gegenüberstellung zu den in Kapitel 4 vorgestellten Kontaktbeschreibungen von rein elastischem sowie rein viskoelastischem Materialverhalten zwischen sphärischen Partikeln essentiell. Abbildung 5.8 stellt die Reaktionen der drei Materialansätze infolge uniaxialer Kompressionen in einem Kraft-Verschiebungs-Diagramm einander gegenüber: 1) rein elastisches, 2) rein viskoelastisches und 3) kombiniertes Kontaktverhalten (elastisch-viskoelastisch). Alle sphärischen Kontaktpaare in 1), 2) und 3) sind gleich groß gewählt, d.h. die Kontaktpartner besitzen jeweils denselben Radius $R = 0.01$ mm. Der Wert des Radius orientiert sich an der festgelegten Obergrenze des Radius der Sekundärpartikel (siehe Abbildung 5.1). Für 1) und 2) werden die FEM (mit Materialdaten bzw. Prony-Parametern) und die DEM (mit rheologischen Modellen: 1) HSD, 2) MZ) als Rechenverfahren angewendet. Die Ergebnisse sind nahezu identisch. Die Ergebnisse in 3) entsprechen den FEM-Resultaten nach dem Core-Shell Ansatz aus Abbildung 5.6. Das Verhältnis von \hat{R}_{Shell}/R_{CS} variiert und unterscheidet die elastisch-viskoelastischen Kurven voneinander. Zwischen rein elastischem und rein viskoelastischem Verhalten, 1) und 2), spielt sich das Antwortverhalten des



	1) elastisch	2) viskoelastisch	3) elastisch-viskoelastisch
FEM	+	×	---○---×---▲---+
DEM	— HSD	— MZ	

Abbildung 5.8: Gegenüberstellung von elastischem, viskoelastischem und elastisch-viskoelastischem Kontaktverhalten zweier sphärischer Partikel derselben Größe infolge einer externen Verschiebung $u_z = 0.1\mu\text{m}$. Die Ergebnisse beruhen auf den Verfahren der FEM sowie DEM. Modellangaben DEM: 1) HSD - elastisch (Tabelle 4.2, NMC, ρ^{scaled}), 2) MZ - viskoelastische (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{true}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 0.01\text{mm}$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5}\text{s}$. Modellangaben FEM 1), 2) und 3): Tabelle 4.2 mit Prony-Parametern (vgl. Kapitel 4.11) für PVDF: $g_1 = 0.78$, $\tau_1 = 1.78\text{s}$.

Core-Shell Partikelkontaktes infolge einer Kompression ab.

Deutlich ist zunächst der gravierende Unterschied von 2) und 3) zu dem elastischen Kontaktpaar 1). Die FEM-Ergebnisse des Core-Shell Partikelkontaktes in 3) zeigen, dass sich eine Materialkombination zu Beginn der Kompression zunächst ähnlich zu dem rein viskoelastischen Material verhält. Ab einem bestimmten Kompressionsgrad, den es zu untersuchen gilt, weichen die Antworten

in 3) von 2) ab. Einen Einfluss hat dabei das geometrische Verhältnis von Schalendicke \hat{R}_{Shell} zu Gesamtradius R_{CS} . Ein Effekt des inneren elastischen Kerns ist gegeben, obwohl die Kerne bis dahin noch nicht in direktem Kontakt miteinander stehen. Das zunächst weiche, nahezu viskoelastische Spannungsverhalten des Core-Shell Kontaktes resultiert aus dem anfänglichen Kontakt der viskoelastischen Schalen bis es zu einer verstärkten Zunahme kommt. Die reinen Materialzustände 1) und 2) kennzeichnen die Grenzen einer Schalendickenveränderung bei konstantem Radius R_{CS} des Core-Shell Modells: Für $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \rightarrow 1.0$ mit $R_{CS} = \text{konst.}$ ist rein viskoelastischer Kontakt gegeben. Für das umgekehrte Szenario $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \rightarrow 0.0$ gilt ein rein elastischer Kontakt (siehe Abbildung 5.9).

Hinsichtlich einer Materialverhaltensanalyse zeigt Abbildung 5.10 Momentauf-

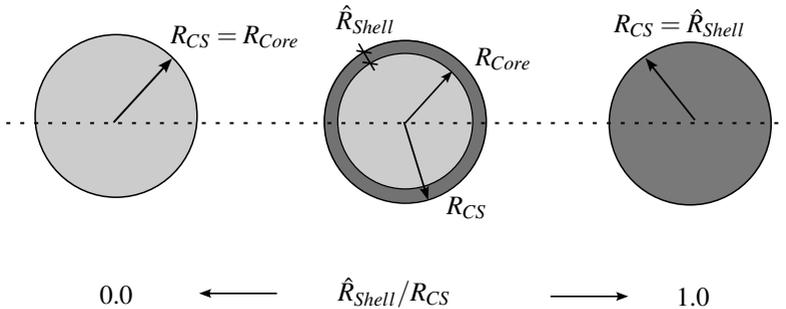


Abbildung 5.9: Grenzfälle des Core-Shell Modells mit $R_{CS} = \text{const.}$: Ein rein elastisches Kontaktverhalten für $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \rightarrow 0.0$: Der Kern nimmt das gesamte Partikel ein, während die Schale verschwindet. Ein rein viskoelastisches Kontaktverhalten für $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \rightarrow 1.0$: Der Kern verschwindet und die Schale nimmt das Partikel ein.

nahmen von Spannungs- sowie Verformungszuständen der drei FEM-Simulationen, dem elastischen, viskoelastischen sowie elastisch-viskoelastischen Kontaktgeschehen. Sie sollen das unterschiedliche Materialverhalten von NMC und

PVDF, in Abhängigkeit von der gewählten Partikelgeometrie, verständlicher werden lassen. Alle FEM-Modelle unterliegen einer verschiebungsgesteuerten Kompression von $u_z = 5.0 \cdot 10^{-5}$ mm in Richtung der starren Ebene. Nach dem Zusammenhang (4.1) entspricht das einer Boxdehnung von $\varepsilon = 0.5\%$ im DEM-Modell. Während die Maximalverschiebung für (a) und (b) identisch ist, unterscheiden sich die Simulationen durch die Wahl der Dehnrate mit $\dot{\varepsilon}^{(a)} = 0.1 \frac{1}{s}$ und $\dot{\varepsilon}^{(b)} = 0.01 \frac{1}{s}$. Die Simulationen des elastischen Verhaltens zeigen erwartungsgemäß den vergleichsweise höchsten Spannungszustand der drei Szenarien. Hier hat die Dehnrate keinen Einfluss. Für ein viskoelastisches Material sind die Spannungs- und Verformungszustände, d.h. die Verschiebungen u_x in x -Richtung, aufgrund der Zeitabhängigkeit des Materials ratenabhängig. Der viskoelastische Deformationszustand (b) mit geringerer Dehnrate zeigt eine höhere maximale Verschiebung in x -Richtung u_x^{max} . Das bedeutet, dass das Material infolge der langsameren Belastung mehr Zeit hat, sich in x -Richtung auszudehnen. Bei schnellerer Belastung reagiert das Material vergleichsweise steifer und hemmt die Verschiebung u_x . Interessant sind die Spannungszustände des Core-Shell Partikels. Sie veranschaulichen, dass sich der Ort der maximalen Spannung nicht im relevanten Kontaktpunkt RF von Partikel zu starrer Ebene befindet, dem Referenzpunkt, sondern im Kontaktpunkt von Schale zu Kern. Bis zur starren Ebene findet eine Art "Pufferung" durch die viskoelastische Schale statt. Dieser Pufferungseffekt steht in Abhängigkeit von der Dicke der Schale \hat{R}_{Shell} . Anhand der Deformationszustände in x -Richtung wird das unterschiedliche Materialverhalten der individuellen Komponenten im Core-Shell Modell deutlich. Die Schale aus dem viskoelastischen Material des Binders reagiert zuerst auf die äußere Einwirkung, indem sie durch vergleichsweise geringe Steifigkeit gegenüber NMC zwischen Kern und Kontaktpunkt RF ausweicht. Ihre Dicke \hat{R}_{Shell} wird an dieser Position geringer. Der Kern verhält sich nahezu starr. Bei genauer Betrachtung der deformierten Zustände von Core-Shell- und viskoelastischem Modell ist ein weiterer wichtiger Unterschied anzumerken: Eine vergleichsweise stärkere Ausprägung des Kontaktradius r_c des Core-Shell Partikels, der sich auf die reale Kontaktfläche zwischen den Partikeln bezieht. Ihr Radius r_c entspricht im Verformungszustand u_x der Länge der Kontaktlinie von Partikel und starrer Ebene. Mit bloßem Auge lässt sich der Unterschied beider Kontaktradien nicht

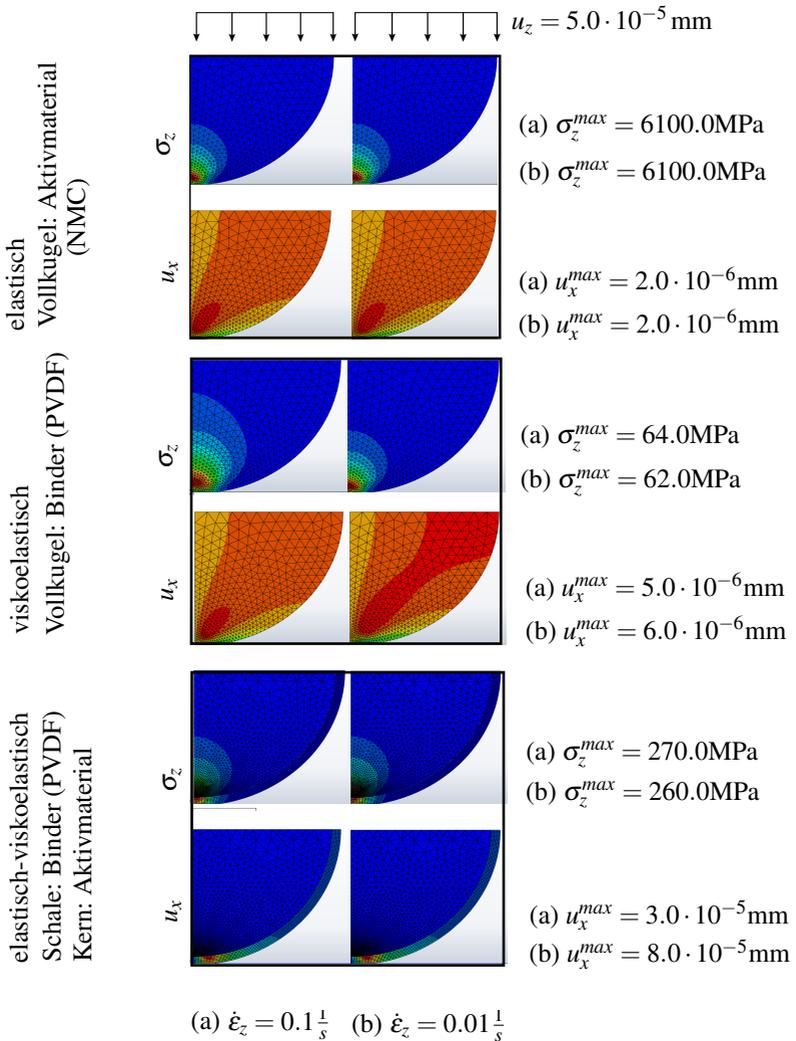


Abbildung 5.10: Gegenüberstellung von elastischen, viskoelastischen und elastisch-viskoelastischen Spannungs- sowie Deformationszuständen, σ_z und u_x , für zwei unterschiedliche Dehnraten in (a) und (b) infolge einer uniaxialen verschiebungsgesteuerten Kompression zum Zeitpunkt maximaler Verschiebung $u_z = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$ in Richtung der starren Ebene. Die FEM dient als Rechenverfahren.

erkennen. Numerische Untersuchungen von quasi-statischen FEM-Simulationen beweisen jedoch die unterschiedliche Entwicklung der Kontaktradien und diese sind in Abbildung 5.11 als $r_{c,FEM}$ über der Verschiebung u_z abgebildet. Alle Kurven kennzeichnen jeweils ein festes Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} . Sie zeigen nicht-lineare, wurzelfunktionsähnliche Anstiege. Je kleiner das Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} mit $R_{CS} = \text{konst.}$, desto höher der Deformationsgrad des Core-Shell Partikels, d.h. desto stärker wächst der entsprechende Verlauf von $r_{c,FEM}$ an. Die zunehmende Ausdehnung des Kontaktradius $r_{c,FEM}$ hängt von der Dicke der Schale \hat{R}_{Shell} ab. Je dünner die Schale ist, desto mehr wird sie bei gleicher z -Verschiebung in z -Richtung gestaucht. Beim Core-Shell Partikel konzentriert sich die gesamte vertikale Deformation auf die viel weichere Schale. Da die Entwicklung des Kontaktradius eines Core-Shell Partikelkontaktes neben anderen Faktoren offensichtlich auf die Geometrie von Schale und Kugel zurückzuführen ist, soll dem Kontaktradius für eine Core-Shell Kontaktbeschreibung in DEM eine geometrische Abhängigkeit über das Verhältnis von Schalendicke \hat{R}_{Shell} zu Radius R_{CS} zugeordnet werden. Grundlage für die Formulierung des Core-Shell-Kontaktradius ist die unterste Kurve in Abbildung 5.11. Sie entspricht dem Kontaktradiusverlauf eines rein viskoelastischen Kugelkontaktes, der über eine Berechnung mit DEM auf der Annahme von Radok [2] aus Gleichung (4.25) beruht.

Die Core-Shell-Kontaktbeschreibung lässt sich darauf aufbauen, dass zunächst ein viskoelastischer Kontakt entsteht, da sich lediglich die viskoelastischen Schalen kontaktieren. Ab einem gewissen Kompressionsgrad, der in Abhängigkeit von dem Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} steht, gewinnen die elastischen Kerne an Einfluss auf das Kontaktgeschehen. Dieser Gedankenansatz wird zur Kontaktformulierung für eine DEM-Core-Shell Kontaktformulierung gewählt. Sie soll den geometrischen Einfluss der Dicke der Schale über den Kontaktradius r_c integrieren, der indirekt das Materialverhalten durch die unterschiedliche Kontaktflächenentwicklung des Core-Shell Kontaktes berücksichtigt. Zusätzlich soll der Einfluss des Kerns eingebunden werden, der ebenfalls in Abhängigkeit von Material und Geometrie der Core-Shell Partikel steht.

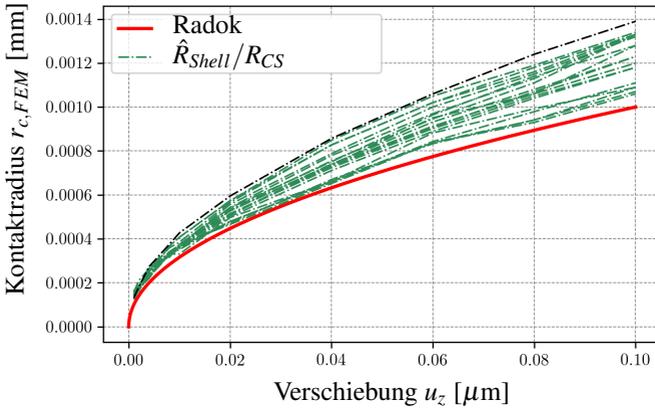


Abbildung 5.11: FE-Analyse der Entwicklung des Kontaktradius $r_{c,FEM}$ mit zunehmender Kompression. Partikelradius $R_{CS} = 0.01 \text{ mm}$ und maximale Verschiebung $u_z = 0.0001 \text{ mm}$ bleiben konstant, während die Dicke der Schale variiert, mit $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = [0.02, 0.01, \dots, 0.5]$. Die Kontaktradienentwicklung des Core-Shell Kontaktverhaltens ist der Lösung von Radok [2] für ein rein viskoelastisches Zwei-Partikel-Kontaktverhalten gegenübergestellt mit dem Material PVDF (siehe Tabelle 4.2). Sie beruht auf einer quasi-statischen Berechnung über die DEM unter Verwendung des Maxwell-Zener Modells. Die oberste schwarze Kurve kennzeichnet das Ergebnis der dünnsten Schale.

5.5 DEM Core-Shell Normalkontaktmodell

In der DEM findet eine Kontaktbeschreibung zwischen zwei Partikeln über die Wahl geeigneter rheologischer Modelle in Abhängigkeit von deren Materialeigenschaften statt. Mit Bezug auf die geometrische Kontaktfläche wird die Kontaktkraft in Normalen- sowie Tangentialrichtung aufgespalten, d.h. es sind demnach zwei rheologische Modelle zu wählen, die das gesamte Kontaktverhalten näherungsweise beschreiben. Die in Abschnitt 4.2 präsentierte Kontaktbeschreibung in tangentialer Richtung von Mindlin und Deresiewicz [28, 44] wird für das Core-Shell Kontaktmodell übernommen. Die Kontaktformulierung in Normalenrichtung wird für dieses Modell neu definiert mit dem Ziel, ein Core-Shell Kontaktverhalten im Ablauf der DEM integrieren zu können.

Das sphärische Core-Shell Partikel entspricht in der DEM einem diskreten Element. Durch die räumliche Unterteilung in Kern und Schale lassen sich ihm zwei Materialeigenschaften zuordnen, die jeweils nur für den zugewiesenen räumlichen Bereich charakteristisch sind. Der Kern besitzt die elastischen Eigenschaften des Aktivmaterials und die Schale die des viskoelastischen Binders. Die DEM arbeitet nach dem Soft Sphere-Ansatz [13] mit geometrischen Überlappungen δ_n^{ij} . Diese Thematik wurde in Kapitel 2 bereits erläutert, worauf hier aufgebaut wird. Für $\delta_n^{ij} > 0$ stehen zwei Partikel i und j miteinander in Kontakt. Im Fall von gleich großen Kontaktpartnern mit $R_{CS}^i = R_{CS}^j$, aber Schalen ungleicher Dicke, gilt für die dünnere $\hat{R}_{Shell}^{min} = \min(\hat{R}_{Shell}^i, \hat{R}_{Shell}^j)$. Daran orientieren sich die Überlappungsszenarien für einen Core-Shell Kontakt, siehe Abbildung 5.12.

Die Größe δ_n^{ij} ist in der numerischen Umsetzung repräsentativ für die tatsächliche Deformation der Partikel (vgl. Kapitel 2). Nach der Theorie von Radok [2] beeinflusst δ_n^{ij} unter anderem den Kontaktradius r_c nach Gleichung (4.25) der mechanischen Kontaktfläche A_c . Diese Formulierung wird für das Core-Shell Kontaktmodell als grundlegende Annahme herangezogen und an späterer Stelle um eine dimensionslose Funktion erweitert. Sie soll den speziellen geometrischen Zusammenbau aus Kern und Schale inklusive variierender Abmessungen beinhalten.

Das stark unterschiedliche Deformationsverhalten von viskoelastischer Schale und elastischem Kern, ersichtlich in Abbildung 5.10, weist darauf hin, dass zwischen Kern und Schale bereits eine partikelinterne Interaktion stattfindet. Aus den FEM-Lösungen in Abbildung 5.6 ist ersichtlich, dass der Kern mit zunehmender Kompression vermehrt an Einfluss gewinnt bis es schließlich in einen Kernkontakt übergeht. Der Binder existiert für diesen Kompressionszustand nicht mehr zwischen den elastischen Kernen und ist nahezu vollständig ausgewichen.

Das stark unterschiedliche Verhalten von Kern und Schale während der Kompression begründet die Idee einer getrennten Normalkontaktformulierung in der DEM und wird zuerst für den Bereich 1) $0 < \delta_n^{ij} < \hat{R}_{Shell}$ der Kontaktszenarien aus Abbildung 5.12 realisiert: Ein Term soll den Anteil der Schale beschreiben, F_{Shell} , und ein zweiter den des Kerns, F_{Core} . Während F_{Shell} hauptsächlich das Deformationsverhalten der Schale berücksichtigt, wird über F_{Core} der

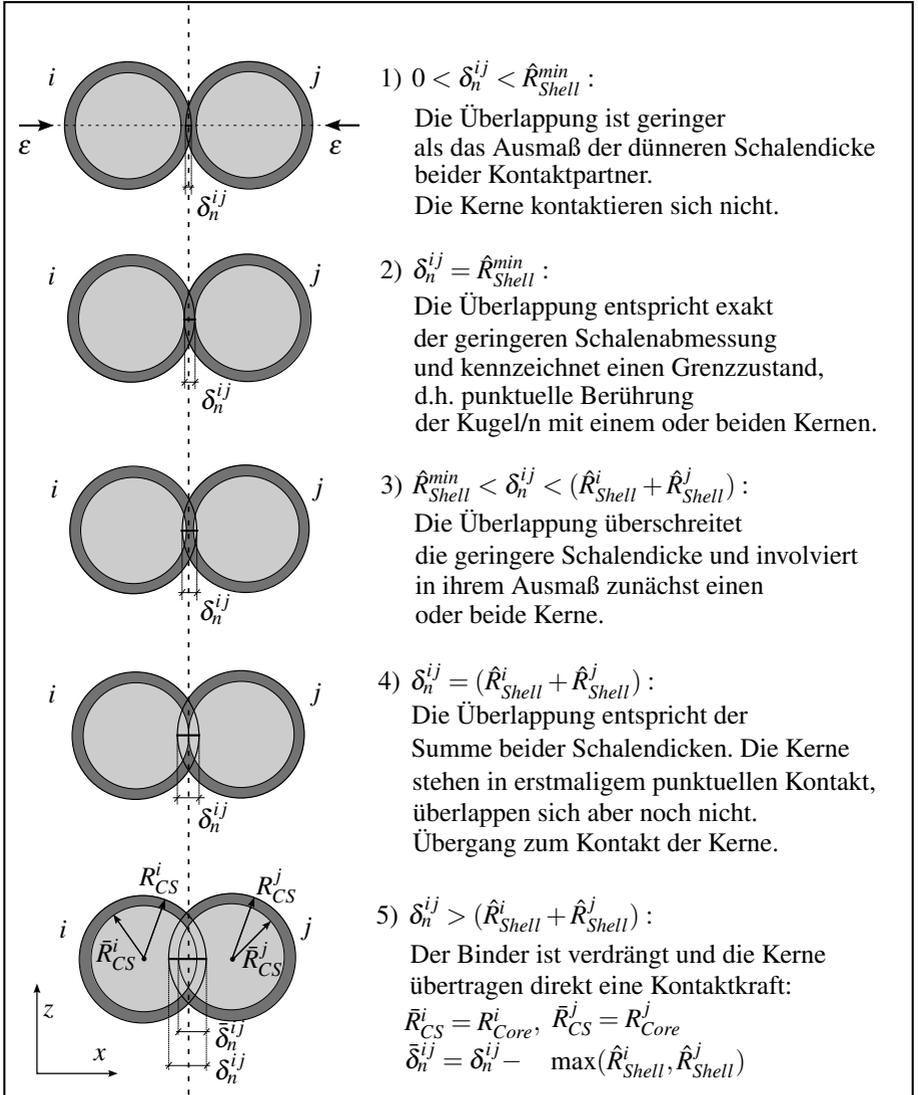


Abbildung 5.12: Kontaktszenarien der DEM-Core-Shell Kontaktformulierung.

massive Krafteinfluss des Kern beschrieben. In der Rheologie entspricht eine Addition beider Spannungs- bzw. Kraftterme der Modellierung einer Parallelschaltung. Die Summe der zueinander parallel geschalteten Modelle beschreibt die Gesamtkraft F_{CS} . Für F_{Shell} wird das nichtlineare Maxwell-Zener-Modell als Grundlage herangezogen und involviert damit die Zeitabhängigkeit des viskoelastischen Materials. Eine Hertz'sche Feder dient der grundlegenden Beschreibung von F_{Core} , dem elastischen Kern. Aufbauend auf den vorangegangenen Überlegungen und Analysen des Hertz'schen Feder-Dämpfer-Modells und des Maxwell-Zener-Modells wird ein modifizierter Ansatz verfolgt, der auf Kräfteaddition, d.h. eine Parallelschaltung, zurückgreift. Der Aspekt der Kräfteaddition erleichtert den Implementierungsaufwand erheblich und das bereits gesammelte Wissen der beiden getrennten rheologischen Modelle aus Kapitel 4 kann hier genutzt werden. Allerdings würde eine Parallelschaltung der bekannten Modelle in ihrer ursprünglichen Form das gewünschte Ergebnis, eine Reproduktion der FEM-Resultate in Abhängigkeit von der Variation der Schalendicke \hat{R}_{Shell} , nicht korrekt beschreiben. Es wäre sogar irreführend. Der Pufferungseffekt, der aus der besonderen Geometrie des viskoelastischen Materials als Schalelement stammt und mit Variation der Schalendicke stärker oder schwächer ausfällt, sowie der dadurch geminderte Einfluss des Kerns, blieben unberücksichtigt. Der Kern hätte von Kompressionsbeginn an einen überhöhten Einfluss auf das gesamte Kontaktgeschehen. Daher werden neue Funktionen integriert, die sich auf die Formulierungen von Hertz [1] und Radok [2] auswirken. Folgender Ansatz wird für die Kontaktkraft des Core-Shell Modells gewählt:

$$F_{CoreShell} = F_{Shell} \left(q \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, t \right) \right) + F_{Core} \left(\hat{\delta}_n \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, \delta_n^{ij} \right) \right). \quad (5.9)$$

Die Funktionen $q \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, t \right)$ und $\hat{\delta}_n \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, \delta_n^{ij} \right)$ sollen die Geometrie des Modells und die unterschiedlichen materiellen Aspekte berücksichtigen. Als deren Einflussgrößen werden das Verhältnis von Schalendicke \hat{R}_{Shell} zu Partikelradius R_{CS} und die Überlappung δ_n^{ij} beider Kontaktpartner genutzt.

5.5.1 Einfluss der linear viskoelastischen Schale

Der Term F_{Shell} wird über die Wahl eines durch eine Funktion $q(\hat{R}_{Shell}/R_{CS})$ modifizierten Maxwell-Zener-Modells beschrieben. Die Funktion soll das Deformationsverhalten der Schale unter Variation der Schalendicke \hat{R}_{Shell} involvieren. Die Idee basiert auf der Analyse der Entwicklung der kreisförmigen mechanischen Kontaktfläche A_c in der FEM-Lösung während zunehmender Kompression für variierende Geometrieverhältnisse \hat{R}_{Shell}/R_{CS} . Eine Veranschaulichung des Deformationsverhaltens ist in Abbildung 5.13 abgebildet. Im Fokus stehen langsame, d.h. quasi-statische Prozesse, die in der neuen Formulierung mit $q_0(\hat{R}_{Shell}/R_{CS})$ beschrieben werden, d.h. der Index $_0$ bezieht sich auf das Langzeitverhalten. Der Kontaktradius r_c entspricht in dem zweidimensionalen Verformungszustand in (b) der Länge der Kontaktlinie zwischen Partikel und starrer Ebene. Der Index FEM kennzeichnet fortlaufend die Ergebnisse, die aus den FEM-Rechnungen in Abaqus CAE resultieren. Der Verlauf des Kontaktradius $r_{c,FEM}$ in Abhängigkeit von unterschiedlichen Schalendicken mit $R_{CS} = \text{konst.}$ wurde bereits in Abbildung 5.11 der Lösung von Radok [2] für eine rein viskoelastische Kontaktformulierung gegenübergestellt. Mit dünner werden der Schale unter gleichen äußeren Einwirkungen deformiert sich ein Core-Shell Partikel stärker, d.h. der Kontaktradius wächst stärker als bei zwei reinen viskoelastischen Partikeln. Inwiefern der Kontaktradius Einfluss auf die Kontaktformulierung nach Radok [2] ausübt, zeigt Gleichung (4.24) über das Integral $\left(\int_0^t \frac{d}{dt'} (r_c(t'))^3 dt'\right)$. An dieser Stelle findet eine Modifizierung von r_c für die DEM-Formulierung statt. Der Kontaktradius r_c für den Core-Shell Ansatz soll in Abhängigkeit von \hat{R}_{Shell}/R_{CS} stehen. Dafür wird die Funktion $q_0(\hat{R}_{Shell}/R_{CS})$ in die Radok'sche Kontaktradiusformulierung (4.25) involviert:

$$r_{c,FEM}\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, t\right) = \sqrt{q_0\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}\right) R_{eff} \delta_n(t)}. \quad (5.10)$$

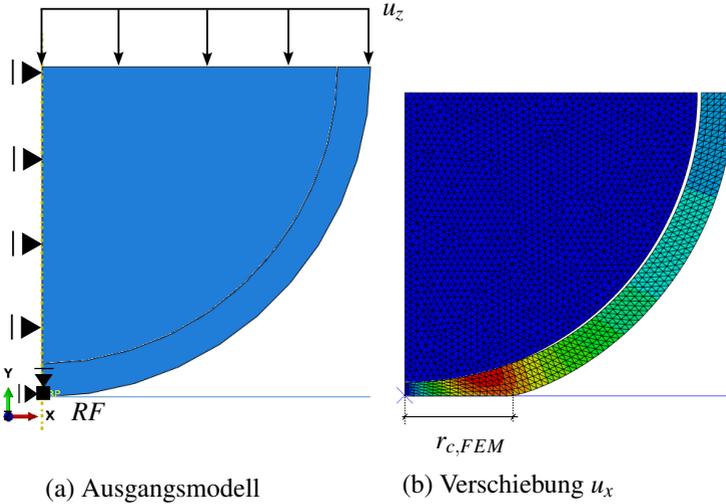


Abbildung 5.13: FEM-Modell des undeformierten und deformierten Zustandes des Core-Shell Partikels infolge zunehmender Kompression. Der Kontaktradius $r_{c,FEM}$ kennzeichnet die sich für ein sphärisches Partikel ausbildende kreisförmige Kontaktfläche A_c .

Das Verhalten von $r_{c,FEM} \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, t \right)$ soll durch q_0 in Abhängigkeit von \hat{R}_{Shell}/R_{CS} widergespiegelt werden. Durch Umformung der Formel (5.10) resultiert

$$q_0 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right) = \frac{r_{c,FEM}^2 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, t \right)}{R_{eff} \delta_n(t)}. \quad (5.11)$$

Die Werte von $q_0(\hat{R}_{Shell}/R_{CS})$ aus den FEM-Studien sind in Abbildung 5.14 abgebildet. Das Programm ORIGINPRO [172] dient der Anpassung und Ermittlung einer exponentiellen Fit-Funktion für $q_0(\hat{R}_{Shell}/R_{CS})$. Für die Funktion gelten folgende Zwangsbedingungen:

- (I) $q_0(\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.0) = 0.0$, (keine Schale, elastische Vollkugel)
- (II) $q_0(\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 1.0) = 1.0$ (kein Kern, viskoelastische Vollkugel).

Bedingung (I) fordert ein, dass für den Fall von 'keiner Schale' ein elastisches Kontaktpaar vorliegt und der Wert von q_0 Null entspricht. Jeglicher Einfluss der Schale wird ausgeschlossen. Das parallel geschaltete Maxwell-Zener-Modell ist inaktiv.

Für das Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} wird eine Toleranzschwelle TOL eingeführt. Unterhalb dieser Grenze ist die Schale so dünn, dass ihr Einfluss in der Kontaktformulierung vernachlässigbar klein wird. Die Schale soll als 'nicht existent' gelten. Mit Hilfe der FEM-Studien wird für den Übergang zum Kernkontakt ein konkreter Wert für TOL in Kapitel 5.5.5 ermittelt.

Bedingung (II) fordert ein, dass $\hat{R}_{Shell} = R_{CS}$ gilt. Es liegt ein rein viskoelastisches Kontaktpaar vor, d.h. ein Kern existiert nicht mehr. Solch ein Kontakt soll ausschließlich über das bekannte Maxwell-Zener-Modell ausgedrückt werden. Als optimale Fitfunktion für q_0 für quasi-statische Prozesse wurde ermittelt:

$$(I) \quad q_0 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \leq TOL \right) = 0, \quad (5.12)$$

$$(II) \quad q_0 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} > TOL \right) = -0.22 \log_{10} \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right) + 1.0. \quad (5.13)$$

Für q_0 wurde ausschließlich die geometrische Abhängigkeit von \hat{R}_{Shell}/R_{CS} ge-

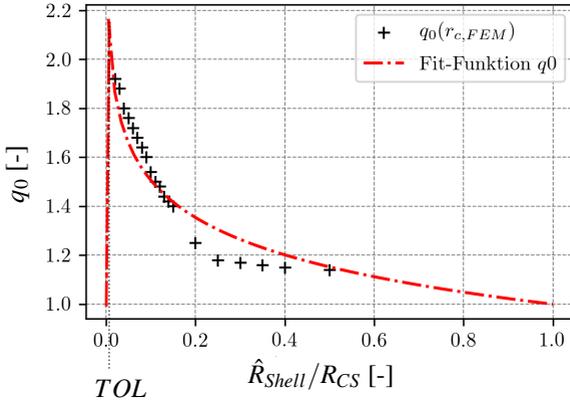


Abbildung 5.14: Ergebnisse für q_0 basierend auf den FEM-Resultaten für $r_{c,FEM}$, über die die exponentielle Fit-Funktion q_0 über ORIGINPRO [172] ermittelt ist.

wählt, da q_0 seinerseits den Kontaktradius r_c beeinflusst, der wiederum von geometrischen Partikelüberlappung δ_n^{ij} abhängig ist und damit indirekt eine Materialabhängigkeit involviert.

Wird Gleichung (5.10) mit (5.12) und (5.13) in (4.24) eingesetzt, resultiert:

$$\begin{aligned}
 \bar{F}_{Shell}(q_0, t) &= \frac{8}{3R_{eff}} \int_0^t \Psi(t-t') \frac{d}{dt'} (r_{c,FEM}(q_0, t'))^3 dt' \\
 &= \frac{4}{R_{eff}} \int_0^t (E_1 e^{(t-t')/\tau} + E_2) \left(R_{eff} q_0 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right) \delta_n(t') \right)^{1/2} \\
 &\quad \left(R_{eff} q_0 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right) \dot{\delta}_n \right) dt' \\
 &= 4 \sqrt{R_{eff}} \left(q_0 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right) \right)^{3/2} \\
 &\quad \int_0^t (E_1 e^{(t-t')/\tau} + E_2) \left(\delta_n(t') \right)^{1/2} \dot{\delta}_n(t') dt'. \tag{5.14}
 \end{aligned}$$

Die Definition für den numerischen Ablauf mit diskreten Zeitschritten Δt lautet entsprechend Gleichung (4.26) für eine Parallelschaltung

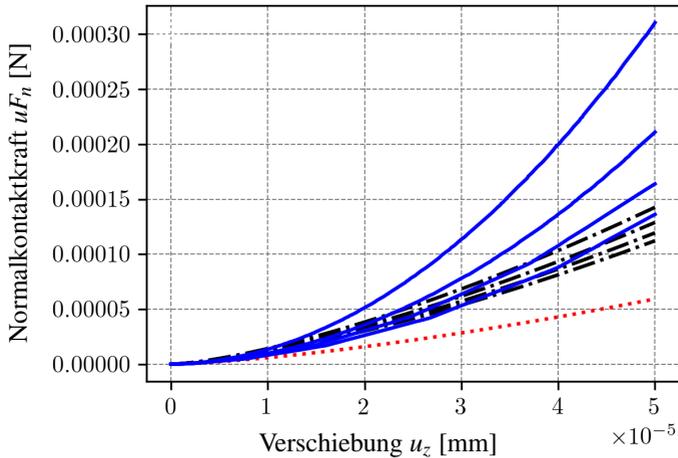
$$F_{Shell}(q_0, t + \Delta t) = \sum_{i=1}^2 F_i(q_0, t + \Delta t) = F_1(q_0, t + \Delta t) + F_2(q_0, t + \Delta t), \quad (5.15)$$

die analog zu den Gleichungen (4.28) und (4.29) für $\frac{1}{v_2} = 0$ mit

$$\begin{aligned} i = 1 : F_1(q_0, t + \Delta t) = & F_1(q_0, t) e^{-\Delta t E_{1,Shell}/\eta} \\ & + \Delta t E_{1,Shell} e^{-\Delta t E_{1,Shell}/(2\eta)} \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n(t + \Delta t/2)} \\ & \dot{\delta}_n(t + \Delta t/2) \left(q_0 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right) \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} i = 2 : F_2(q_0, t + \Delta t) = & F_2(q_0, t) \\ & + \Delta t E_{2,Shell} e^{-\Delta t E_{1,Shell}/(2\eta)} \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n(t + \Delta t/2)} \\ & \dot{\delta}_n(t + \Delta t/2) \left(q_0 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right) \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (5.17)$$

für den folgenden Iterationsschritt ($t + \Delta t$) und der Definition von q_0 in den Gleichungen (5.12) und (5.13) transformiert wurden. Die Gleichungen (5.16) und (5.17) des modifizierten nichtlinearen Maxwell-Zener-Modells wurden in die DEM-Routine in den Code *kitGran* implementiert. Sie liefern für unterschiedliche Schalendicken die in Abbildung 5.15 visualisierten Ergebnisse, welche den FEM-Referenzlösungen sowie der Kontaktbeschreibung zweier viskoelastischer Vollkugeln gegenüber gestellt sind. Offensichtlich ist der modifizierte Term F_{Shell} allein nicht ausreichend, um die Referenzlösungen zu reproduzieren, denn der Einfluss des Kerns ist zwar erkennbar, aber noch nicht ausreichend berücksichtigt.



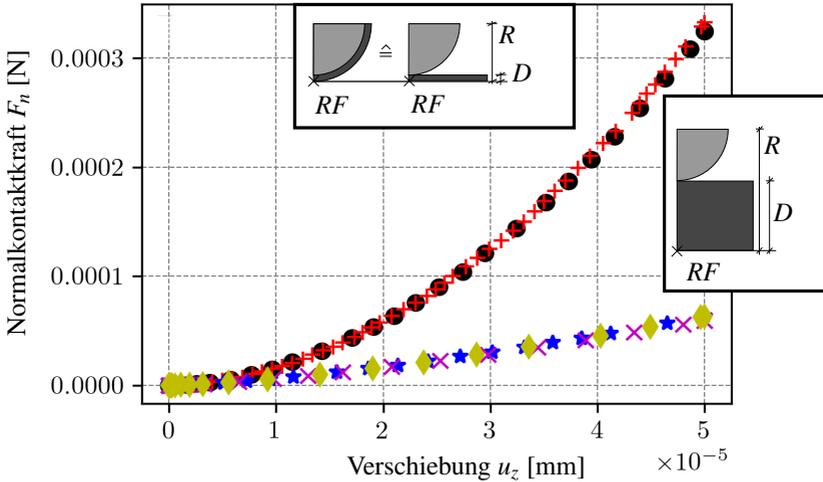
	Modell	Material	\hat{R}_{Shell}/R_{CS}
FEM	— Core-Shell	elastisch-viskoelastisch	[0.04, 0.06, 0.08, 0.1]
DEM	- - Core-Shell	elastisch-viskoelastisch	[0.04, 0.06, 0.08, 0.1]
	... Maxwell-Zener	viskoelastisch	1.0

Abbildung 5.15: Vergleich der FEM-Referenzlösungen des Core-Shell Partikelkontaktes infolge einer uniaxialen Verschiebung u_z mit DEM-Lösungen eines viskoelastischen Kugelkontaktes mit dem Maxwell-Zener Modell (MZ) und eines elastisch-viskoelastischen Kontaktes mit dem Core-Shell Kontaktmodell (CS) mit $F_n = F_{Shell}$. Modellangaben DEM: MZ (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{true}), CS (Tabelle 4.2, Schale: PVDF, ρ^{true} , Kern: NMC, ρ^{scaled}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 5.0\mu\text{m}$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5} \text{s}$, Kompression: $\varepsilon = 0.02\%$. Modellangaben FEM: Tabelle 4.2 - Schale: PVDF, Kern: NMC; Prony-Parameter für PVDF: $g_1 = 0.78$, $\tau_1 = 1.78\text{s}$; Kompression: $u_z = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{mm}$.

5.5.2 Einfluss des elastischen Kerns

Um den Einfluss des Kerns zu studieren, wird ein viskoelastisches Vollpartikel mit $R_{CS} = \text{konst.}$ als Startkonfiguration gewählt. Es gilt $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 1.0$, siehe Abbildung 5.9. Davon ausgehend wird die Schalendicke \hat{R}_{Shell} reduziert und der Kern wächst mit R_{Core} zeitgleich an. Von Interesse ist nun jenes Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} , ab dem der Kern während einer Kompression erstmalig an Einfluss auf das Kontaktgeschehen gewinnt, d.h. eine Änderung in der Kontaktkraft am Punkt RF^4 auftritt. Für diese Untersuchungen wird zunächst ein alternatives FEM-Modell implementiert, bei dem eine elastische Kugel in eine horizontale viskoelastische Schicht der Dicke D gepresst wird, die auf einer starren Ebene aufliegt. Das Szenario ist in Abbildung 5.16 abgebildet, wobei R die Summe aus Kugelradius und Schichtdicke D ist. In Gegenüberstellung zu dem Ursprungsmodell aus Kern und Schale gilt $D = \hat{R}_{Shell}$ und $R = R_{CS}$. Der Referenzpunkt RF entspricht dem Kontaktpunkt von Schicht zu starrer Ebene. Es lässt sich zeigen, dass beide FEM-Modelle - Kugel-Schicht und Kugel-Schale - ansatzweise dieselben Kontaktkraftlösungen produzieren. Diese Aussage gilt beispielsweise für $D/R = 0.1$ aus Abbildung 5.16. Die Modelle sind für $D \rightarrow 0$ und $D \gg 1$ vergleichbar. Die Modellierung Kugel-Schicht bietet gerade für große Werte von $D \gg 1$ Zeitersparnisse in den FEM-Simulationen. Das Kontaktverhalten zweier rein viskoelastischer Partikel \star , berechnet über die DEM mit dem Maxwell-Zener-Modell, ist neben den Ergebnissen der neuen Modellierungsweise in Abbildung 5.16 grafisch abgebildet. Dem kommt das Ergebnis von $D \gg 1$ sehr nahe. Bei hohem Wert von D ist also die Präsenz einer elastischen Kugel für die Kontaktkraft am Referenzpunkt RF ohne Bedeutung. Diese Belastungssituation gleicht einem Fall, bei dem die Verschiebung u_z direkt an einer hinreichend dicken viskoelastischen Schicht angreift, was einem rein viskoelastischen Kontakt

⁴ Am Punkt RF wird die Normalkontaktkraft eines Zweipartikelkontakts in der FEM ausgewertet. Die Kraft entspricht der Summe aller Auflagerreaktionen in vertikaler Richtung an der horizontalen Kante, an der die äußere Verschiebung angreift.



viskoelastische Vollkugel (MZ)		★	
Kugel-Schicht	●	×	◆
Kugel-Schale	+		
D/R	0.1	$\gg 1$	0.5

Abbildung 5.16: Vergleich zweier FEM-Modelle: Kugel-Schicht und Kugel-Schale bei Variation der Schicht- bzw. Schalendicke zur Untersuchung des erstmaligen Kräfteinflusses des Kerns am Referenzpunkt RF . Gegenüberstellung zu viskoelastischem Partikelkontakt berechnet über die dynamische DEM unter Verwendung des nichtlinearen Maxwell-Zener Modells. Modellangaben DEM: MZ (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{true} , ρ^{true} , Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 0.01\text{mm}$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5}\text{s}$, Kompression: $\varepsilon = 0.2\%$), Modellangaben FEM: Tabelle 4.2 - Schale: PVDF, Kern: NMC; Prony-Parameter für PVDF: $g_1 = 0.78$, $\tau_1 = 1.78\text{s}$; Kompression: $u_z = 5.0 \cdot 10^{-2}\mu\text{m}$.

entspricht. Als untere Kraft-Verschiebungs-Kurve eines Core-Shell Kontaktgeschehens gilt demnach das Resultat einer Kompression rein viskoelastischer Kugeln mit $\dot{R}_{Shell}/R_{CS} = 1$. Das zeigt die Gleichheit der Resultate in Abbildung 5.16 für $D \gg 1$ und '★', dem viskoelastischen Vollkugelkontakt.

Um den erstmaligen Einfluss des elastischen Kerns herauszufinden, wird die Schichtdicke weiter reduziert. Bezogen auf das Core-Shell Partikelmodell ergeben die Studien, dass für $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.5$, d.h. $\hat{R}_{Shell} = R_{Core}$, erstmalig eine Kraftinformation des Kerns am Punkt RF ankommt. Für $\hat{R}_{Shell} > R_{Core}$ wird daher die Annahme eines rein viskoelastischen Kontaktes gemacht, ausgedrückt über das nichtlineare Maxwell-Zener-Modell.

Unterhalb dieser Grenze $\hat{R}_{Shell} \leq R_{Core}$, d.h. für dünner werdende Schalendicken nimmt der Einfluss des elastischen Kerns, ausgedrückt durch F_{Core} , stark zu. Mathematisch lässt er sich über den Zusammenhang

$$F_{Core} = F_{CS,FEM} - F_{Shell} \quad (5.18)$$

beschreiben, der Differenz aus der FEM-Lösung $F_{CS,FEM}$ in Abhängigkeit von $\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, \delta_n^{ij}\right)$ und der Formulierung für die Schale F_{Shell} in der DEM in Abhängigkeit von (q_0, t) (siehe Kapitel 5.5.1). Abbildung 5.17 veranschaulicht $F_{Core}\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, \delta_n^{ij}\right)$ nach Gleichung (5.18) als Restterm. Exemplarisch ist hier ein Verhältnis von $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.04$ gewählt. Der Ansatz für F_{Core} basiert auf der Beschreibung des bis zu diesem Zeitpunkt noch unberücksichtigten, parallel geschalteten Hertz'schen Feder-Modells mit der um $\hat{\delta}_n$ erweiterten Formel

$$F_{Core} = \frac{4}{3} E_{Core,eff} \sqrt{R_{CS,eff} (\delta_n^{ij})^3} \hat{\delta}_n. \quad (5.19)$$

Hier kennzeichnet $E_{Core,eff}$ den effektiven Elastizitätsmodul des Kerns. Der effektive Radius $R_{CS,eff}$ mit dem Index CS bezieht sich allerdings auf das Gesamtpartikel. Die neue Funktion $\hat{\delta}_n$ soll in Abhängigkeit von der Überlappung δ_n^{ij} sowie dem Verhältnis von Schalendicke zu Radius \hat{R}_{Shell}/R_{CS} stehen. Um den Einfluss bei Variation von \hat{R}_{Shell}/R_{CS} näher zu analysieren, wird die Beziehung (5.18) herangezogen und dem Ansatz (5.19) gleichgesetzt. Eine Umformung führt zu

$$\hat{\delta}_n \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, \delta_n^{ij} \right) = \frac{3 F_{FEM} \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, \delta_n^{ij} \right) - F_{Shell}(q_0, t)}{E_{Core,eff} \sqrt{R_{CS,eff} (\delta_n^{ij})^3}}. \quad (5.20)$$

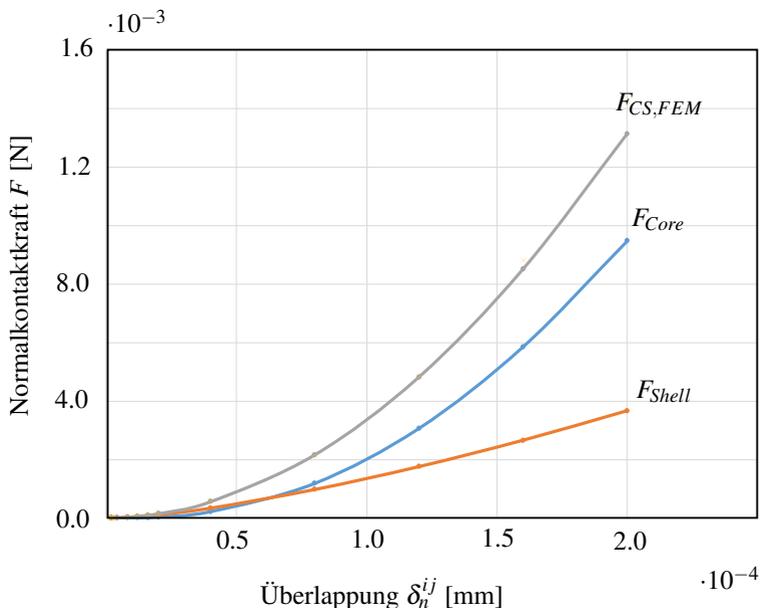


Abbildung 5.17: Visualisierung der Kraftanteile F_{Core} und F_{Shell} der Gesamtkraft $F_{CS,FEM}$ für ein Verhältnis von $\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} = 0.04$ mit $R_{CS} = 0.01$ mm. F_{Core} resultiert aus der Differenz $F_{CS,FEM} - F_{Shell}$.

Gleichung (5.20) liefert einen Einfluss der Überlappung δ_n^{ij} u.a. über $F_{FEM}\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, \delta_n^{ij}\right)$. Zur Verdeutlichung wird $\hat{\delta}_n$ als Resultat der FEM-Studien über δ_n^{ij} , der Partikelüberlappung, in Abbildung 5.18 aufgetragen. Eine Variation von \hat{R}_{Shell}/R_{CS} unterscheidet die Kurven. Die weitere Vorgehensweise ähnelt der Bestimmung von q_0 . Ein markanter Unterschied liegt darin, dass $\hat{\delta}_n$ in Abhängigkeit zweier Variablen δ_n^{ij} und \hat{R}_{Shell}/R_{CS} beschrieben werden soll. Der lineare Fit

$$\hat{\delta}_n = m \cdot \delta_n^{ij} + b, \tag{5.21}$$

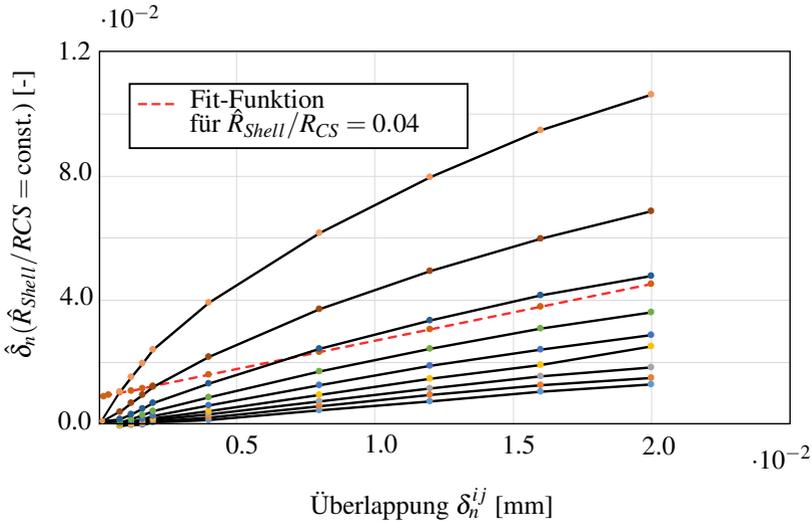


Abbildung 5.18: Kurvenverläufe von $\hat{\delta}_n$ für konstante Werte von $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = [0.1; 0.09; 0.08; 0.07; \dots; 0.02; 0.01]$ (aufsteigende Reihenfolge) in Abhängigkeit von der virtuellen Überlappung δ_n^{ij} . Markierung einer Regressionsgeraden als Fit-Funktion von $\hat{\delta}_n(\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.04)$.

erzielte unter zahlreichen Fit-Funktionen das beste finale Ergebnis einer Core-Shell Kontaktbeschreibung nach dieser Herangehensweise. Den Parametern m [mm^{-1}] und b [-] wird eine Abhängigkeit von \hat{R}_{Shell}/R_{CS} zugewiesen:

$$\hat{\delta}_n\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, \delta_n\right) = m\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}\right) \delta_n + b\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}\right). \quad (5.22)$$

Abbildung 5.19 veranschaulicht die aus den numerischen FEM-Rechnungen resultierenden Verläufe von m_{FEM} und b_{FEM} , aufgetragen über \hat{R}_{Shell}/R_{CS} . Über

einen exponentiellen Fit mit Hilfe von ORIGINPRO [172] lassen sich erneut Fit-Funktionen für m und b finden:

$$m\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}\right) = 0.042\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}\right)^{-1.17294} \quad (5.23)$$

$$b\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}\right) = 0.0006\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}\right)^{-1.60079} \quad (5.24)$$

Beide Fit-Funktionen (5.23) und (5.24) entsprechen Exponentialfunktionen. Für

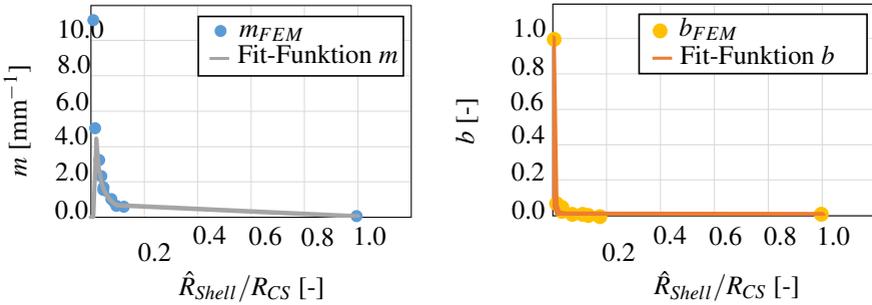


Abbildung 5.19: Kurvenverläufe von m_{FEM} und b_{FEM} in Abhängigkeit von dem Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} zur Ermittlung der Fit-Funktionen m und b , die den Zwangsbedingungen (III) und (IV) unterliegen.

$\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \rightarrow 0$ streben die Funktionen (5.23) und (5.24) gegen einen unendlichen Wert und für $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \rightarrow 1$ jeweils gegen Null. Von Bedeutung sind genau diese Grenzbereiche für das Core-Shell Modell. Für die gesuchte Funktion $\hat{\delta}_n\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}, \delta_n^{ij}\right)$ in Gleichung (5.22) werden folgende Zwangsbedingungen (III) und (IV) auferlegt, die in der Folge Fallunterscheidungen für m und b in den Gleichungen (5.23) und (5.24) mit sich bringen:

$$(III) \quad \hat{\delta}_n(0.0, \delta_n^{ij}) = 1.0 = m(0.0) \delta_n^{ij} + b(0.0), \quad (5.25)$$

$$(IV) \quad \hat{\delta}_n(1.0, \delta_n^{ij}) = 0.0 = m(1.0) \delta_n^{ij} + b(1.0). \quad (5.26)$$

Für den Grenzfall (III), dass die Schale mit $\hat{R}_{Shell} = 0.0$ verschwindet, soll der Wert des neuen Parameters $\hat{\delta}_n(0.0, \delta_n^{ij})$ Eins betragen. Das bedeutet, dass ausschließlich die Hertz'sche Feder mit $F_{Core}(\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.0, \delta_n^{ij} = 1.0)$ aktiv und das modifizierte Maxwell-Zener-Modell mit $q_0 = 0.0$ (vgl. Gleichung (5.12)) deaktiviert ist. Wird der Maxwell-Zener-Arm der gesamten Parallelschaltung vollständig deaktiviert, findet keine Dämpfung mehr statt. Eine Dissipation der kinetischen Energie ist jedoch erforderlich. Daher ist es unbedingt notwendig, einen Dämpfer der Hertz'schen Feder parallel zu schalten, so dass es dem klassischen Hertz'schen Feder-Dämpfer Modell entspricht. Dabei wird ein physikalischer (vgl. Kapitel 4.4.2: das HSD-Modell in der dynamischen DEM-Routine mit $\eta = 250 \text{ GPa s}$) gewählt, da die dynamische DEM-Routine für zeitabhängiges Materialverhalten verwendet wird.

Die Bedingung (IV) beschreibt den Grenzfall eines rein viskoelastischen Kontaktes ohne Kern, mit $\hat{R}_{Shell} = R_{CS}$ und $q_0 = 1.0$ (vgl. Gleichung (5.13)). Ein Verschwinden des Kerns muss mit $\hat{\delta}_n(1.0, \delta_n^{ij}) = 0.0$ eingefordert werden. Aus den vorangehenden Studien gilt ein viskoelastischer Kontakt bereits ab $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.5$. Das Maxwell-Zener-Modell verbleibt in der Parallelschaltung neben einer inaktiven Hertz'schen Feder.

Aus den Zwangsbedingungen (III) und (IV) folgt für die Definition von $m(\hat{R}_{Shell}/R_{CS})$ die Annahme

$$m(0.0) = 0.0 \quad \text{und} \quad m(1.0) = 0.0. \quad (5.27)$$

Das bedeutet, dass $\hat{\delta}_n$ für diese Werte ausschließlich über die jeweilige Konstante $b(0.0)$ und $b(> 0.5)$ beschrieben wird. Für diese Werte der y -Achsenabschnitte b folgt

$$b(0.0) = 1.0 \quad \text{und} \quad b(> 0.5) = 0.0. \quad (5.28)$$

Der zuvor eingeführte, aber noch unbestimmte Wert TOL dient auch hier Fallunterscheidungen für m und b :

$$m\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}\right) = \begin{cases} 0.042\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}\right)^{-1.17294} & \text{für } \frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \geq TOL, \\ 0.0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (5.29)$$

$$b\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}\right) = \begin{cases} 0.0 & \text{für } \frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} > 0.5, \\ 0.0006\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}}\right)^{-1.60079} & \text{für } 0.5 > \frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \geq TOL, \\ 1.0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.30)$$

5.5.3 Interaktion zweier Core-Shell Partikel

Die Kontaktbeschreibung zweier Core-Shell Partikel i und j ist neben dem Ausmaß der jeweiligen Schalendicken $\hat{R}_{Shell}^i > 0$ und $\hat{R}_{Shell}^j > 0$ vor allem abhängig von der Überlappung beider Kontaktpartner δ_n^{ij} . Für den Fall 1) $0 < \delta_n^{ij} < \min(\hat{R}_{Shell}^i, \hat{R}_{Shell}^j)$ (vgl. Abbildung 5.12), treten ausschließlich die Schalen miteinander in Kontakt. Abbildung 5.20 illustriert das Normalkontaktgeschehen für Fall 1). Die vorangehenden Kapitel 5.5.1 und 5.5.2 präsentieren eine mögliche Idee, diesen Core-Shell Kontakt als Parallelschaltung bekannter, aber modifizierter rheologischer Modelle zu beschreiben, dem nichtlinearen Maxwell-Zener-Modell mit einer Hertz'schen Feder. Der Einfluss der Deformation der Schale wird über $q_0(\hat{R}_{Shell}/R_{CS}, t)$ gemäß den Gleichungen (5.12) und (5.13) integriert. Der Einfluss der Kerne wird über $\hat{\delta}_n(\hat{R}_{Shell}/R_{CS}, \delta_n^{ij})$ nach Gleichung (5.22) mit

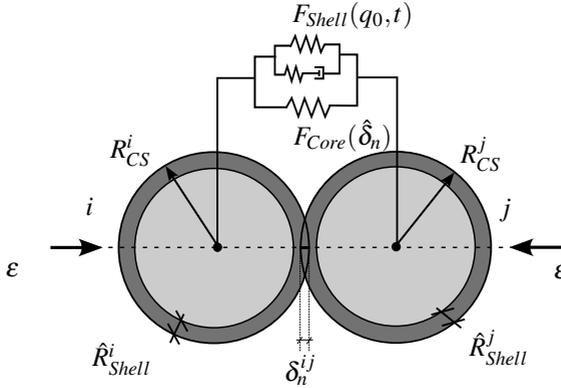


Abbildung 5.20: Abbildung des rheologischen Normalkontaktmodells für einen Core-Shell Kontakt nach Fall 1): $0 < \delta_n^{ij} < \hat{R}_{Shell}^{min}$ (siehe Abbildung 5.12) - Die Überlappung ist geringer als das Ausmaß der dünneren Schalendicke beider Kontaktpartner. Die Kerne kontaktieren sich nicht.

(5.29) und (5.30) für m und b eingebunden. Eine Variation der Geometrieverhältnisse \hat{R}_{Shell}/R_{CS} , die Verschiebung δ_n^{ij} sowie die Zeit t werden in diesem Formulierungsansatz für die DEM berücksichtigt, der sich als Summe der Gleichungen (5.16), (5.17) und (5.19) ergibt:

$$\begin{aligned}
 F_{CS}(t + \Delta t) &= F_{1,Shell}(t)e^{-\Delta t/\tau} + \Delta t E_{1,Shell} e^{-\Delta t/(2\tau)} \\
 &\quad \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n} \dot{\delta}_n \left(q_0 \left(\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right) \right)^{3/2} \\
 &\quad + F_{2,Shell}(t) + \Delta t E_{2,Shell} \\
 &\quad \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n} \dot{\delta}_n \left(q_0 \left(\left(\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right) \right) \right)^{3/2} \quad (5.31)
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{4}{3} E_{Core,eff} \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n^3} \hat{\delta}_n \left(\delta_n, \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right). \quad (5.32)$$

Für die effektiven Werte werden folgende Zusammenhänge angenommen:

$$E_{1,Shell} = 2 \left(\frac{1 - v_{Shell,i}^2}{E_{1,i}} + \frac{1 - v_{Shell,j}^2}{E_{1,j}} \right)^{-1} \quad (5.33)$$

$$E_{2,Shell} = 2 \left(\frac{1 - v_{Shell,i}^2}{E_{2,i}} + \frac{1 - v_{Shell,j}^2}{E_{2,j}} \right)^{-1} \quad (5.34)$$

$$\tau = \frac{\eta}{E_{1,Shell}}$$

$$R_{CS,eff} = \left(\frac{1}{R_{CS,i}} + \frac{1}{R_{CS,j}} \right)^{-1} \quad (5.35)$$

$$\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} = \left(\frac{1}{\frac{\hat{R}_{Shell,i}}{R_{CS,eff}}} + \frac{1}{\frac{\hat{R}_{Shell,j}}{R_{CS,eff}}} \right)^{-1}. \quad (5.36)$$

5.5.4 Validierung des Core-Shell Normalkontaktmodells im Rahmen der DEM für zwei Partikel

Um dem Core-Shell Kontaktmodell Aussagekraft zu verleihen und seine Gültig- bzw. Brauchbarkeit hinsichtlich Simulationen mit der DEM zu validieren, gilt es dessen aktuelle Resultate zunächst mit den FEM-Referenzlösungen abzugleichen und ihnen durch gezielte Studien noch besser anzupassen. Das Modell beruht auf den Annahmen aus Kapitel 5.5.3 für den Fall 1) aus Abbildung 5.12. Eine Gegenüberstellung wird zuerst für einen Kugelkontakt zweier gleich großer Partikel betrachtet und über die FEM-Referenzlösungen validiert. Alternative Schalenmaterialien hinsichtlich des Langzeitverhaltens, unterschiedliche Radiengrößen $R_{CS}^i \neq R_{CS}^j$ sowie hohe Dehnraten $\dot{\varepsilon}$, d.h. die Spontanlösung, werden über die Core-Shell Kontaktformulierung in Normalenrichtung ebenfalls integriert. Die sphärischen Kontaktpartner werden innerhalb einer virtuellen Box und unter Vorgabe periodischer Randbedingungen in allen Raumrichtungen einer einachsigen dehnungsgesteuerten Kompression ε entlang ihrer Kontakttrichtung analog zum Zweipartikelkontakt aus Kapitel 4.1 in Abbildung 4.2 ausgesetzt. Untersucht

wird zunächst lediglich eine **Belastung**.

Gegenüberstellung zum FEM-Referenzmodell Neben den FEM-Referenzlösungen eines Zwei-Partikelkontaktgeschehens wird über die DEM dasselbe Kontaktproblem für den Kompressionsfall 1) nach Abbildung 5.12 $0 < \delta_n^{ij} < \hat{R}_{Shell}$ mit dem Core-Shell Ansatz gelöst. Die Partikel i und j mit $R_{CS}^i = R_{CS}^j = R_{CS}$ sind gleich groß gewählt. Sie besitzen dieselben geometrischen Verhältnisse $\hat{R}_{Shell}^i/R_{CS} = \hat{R}_{Shell}^j/R_{CS}$, d.h. die Schalendicken sind identisch mit $\hat{R}_{Shell} = \hat{R}_{Shell}^i = \hat{R}_{Shell}^j$. Das Intervall für \hat{R}_{Shell}/R_{CS} greift auf die Vorgabe (5.8) aus Kapitel 5.2.1 zurück. Der Unterschied beider Diagramme (a) und (b) aus Abbildung 5.21 beruht auf den Größen der Radien der Kontaktpartner: (a) $R_{CS} = 10\mu\text{m}$ und (b) $R_{CS} = 5\mu\text{m}$. Die bisher vorgestellte Formulierung zur Beschreibung der Normalkontaktkraft von \mathbf{F}_{CS} und die Anpassung der Fitfunktionen wurden für $R_{CS} = 10\mu\text{m}$ durchgeführt, der gewählten Obergrenze eines Sekundärpartikelradius aus Kapitel 2.1.3. Anhand der SEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 5.1) können die Sekundärpartikel des Aktivmaterials dem Größenbereich bis $10\mu\text{m}$ Radiusgröße zugeordnet werden. Reale NMC-Partikel haben unter Annahme einer Kugelgeometrie typischerweise einen Radius von $\sim 4,675\mu\text{m}$ [170], der hier auf $\sim 5\mu\text{m}$ gerundet wurde, um u.a. den Schalenanteil zu berücksichtigen. Eine Anpassung an die FEM-Ergebnisse von $R_{CS} = 5\mu\text{m}$ erfolgt über einen Faktor α . Damit ist es möglich, speziell NMC abzubilden. Ohne diesen Faktor würden die FEM-Ergebnisse bei einer Radiusänderung auf $5\mu\text{m}$ unterschätzt. Die Analyse zur Bestimmung von α beruht auf einem erneuten Fit-Prozess: FEM-Rechnungen mit einer Partikelgröße von $R_{CS} = 5\mu\text{m}$ werden den aktuellen DEM-Core-Shell Ergebnissen gegenübergestellt. Der Faktor lautet $\alpha = \sqrt{10\mu\text{m}/R_{CS}}$. Der Wert wirkt sich über die Funktion $\hat{\delta}_n = \alpha(m\delta_n^{ij} + b)$ (vgl. Gleichung 5.22) auf F_{Core} aus und ist in die Gleichungen (5.23) und (5.24) für m und b im Code *kitGran* integriert.

Allgemein befinden sich die Abweichungen von DEM- zu FEM-Lösungen in Abbildung 5.21 (a) in einem niedrigen Prozentbereich von maximal 2%. Ein

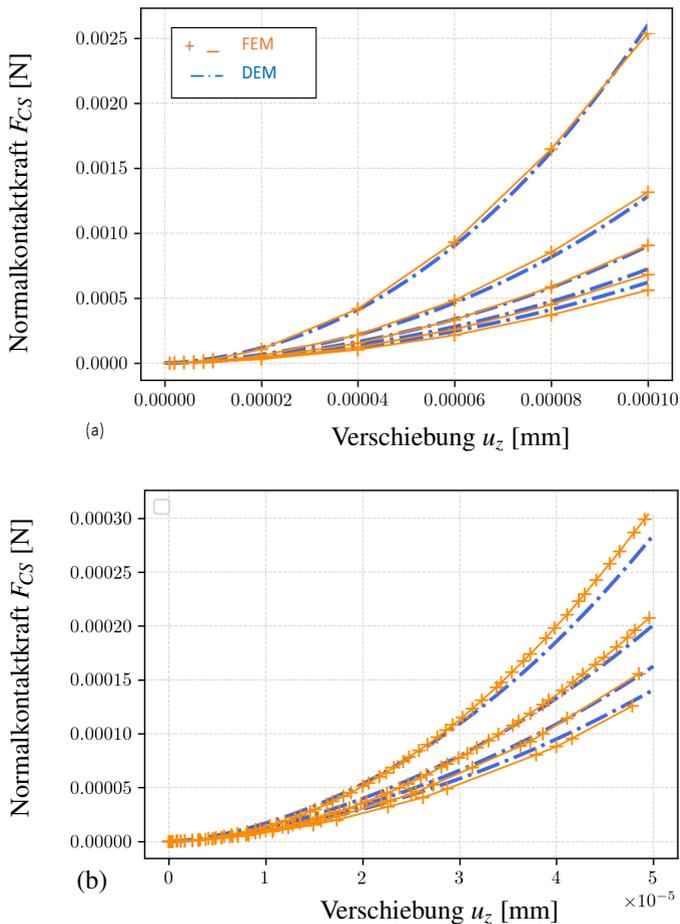


Abbildung 5.21: Gegenüberstellung von FEM- und DEM-Core-Shell Kontaktmodell in Normalenrichtung. Betrachtung gleich großer Core-Shell Partikel mit dem Radius $R_{CS} = \text{konst.}$ für (a) $R_{CS} = 0.01$ mm und (b) $R_{CS} = 0.005$ mm mit jeweils gleichem geometrischen Verhältnis $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = [\text{nur (a):}0.02, \text{sonst:}0.04, 0.06, 0.08, 0.1]$ in absteigender Reihenfolge der Kurven.

Verhältnis von $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.06$ zeigt die beste Übereinstimmung beider Verfahren. Für 0.02 und 0.04 sind die Abweichungen ebenfalls niedrig. Für (b) existiert eine bessere Übereinstimmung von DEM- und FEM-Resultaten für einen

Verhältnissbereich von $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = [0.08, 0.1]$. Darüber hinaus ist anzumerken, dass ein Verhältnis von 0.02 mit der FEM für $R_{CS} = 0.005$ mm nicht abgebildet werden kann. Die Dimension des FEM-Modells in (b) ist in Verbindung mit einer geeigneten Diskretisierung zu klein, um nichtlineare Effekte berücksichtigen zu können. Die Berechnung ist instabil und ungenau. Diese Problematik besteht bei der DEM-Modellierung nicht.

Die Ergebnisse in Abbildung 5.21 (b) beweisen einen angemessenen Anpassungsgrad bei einer maximalen Abweichung von $\sim 3\%$. Die Einbindung von α zeigt, dass die Resultate für höhere Verhältniswerte von $[0.08, 0.1]$ besser approximiert werden können.

Variation des Schalenmaterials In diesem Abschnitt wird die Möglichkeit vorgestellt, neben PVDF, der viskoelastischen Elektrodenkomponente einer LIB, alternative Schalenmaterialien für quasi-statische Prozesse mit dem Core-Shell Modell mit der DEM abzubilden. Die im Kapitel 5.5.3 definierte DEM-Core-Shell-Kontaktbeschreibung wurde an das Verhalten von reinem PVDF als Schalenmaterial in Kombination mit NMC als Material des elastischen Kerns angepasst, um das Kalandrieren während der Herstellung einer LIB-Elektrode simulieren zu können. Die Werte der Modellparameter für das Maxwell-Zener-Modell zur Beschreibung des viskoelastischen Schalenmaterials sind der Literatur [157] entnommen und in der Tabelle 5.1 in der Reihe 'PVDF^{Literatur}' aufgelistet. Diesen Werten werden dort die experimentell ermittelten Modellparameterwerte aus Kapitel 4.1.2.2 in der Reihe 'PVDF^{Experiment}' gegenübergestellt. Die Werte von E_1 , E_2 und η liegen nahe beieinander. An dieser Stelle wird überprüft, ob die experimentell ermittelten Modellparameter von 'PVDF^{Experiment}' als Schalenmaterial im Core-Shell-Modell die zugehörigen FEM-Ergebnisse sowie DEM- und FEM-Ergebnisse mit 'PVDF^{Literatur}' gut approximieren. Für eine FEM-Berechnung in Abaqus CAE [156] sind die notwendigen Parameter G_0 , g_1 und τ_1 (siehe Kapitel 4.11) ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Ergebnisse von DEM und FEM in Abbildung 5.22 zeigen eine maximale Abweichung von $\sim 1\%$. Es ist zu beachten, dass das FEM-Ergebnis für das Verhältnis $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.02$, welches

Tabelle 5.1: Maxwell-Zener Parameter für unterschiedliche Schalenmaterialien mit $x = 1, 2, 3, 4$.

	E_1 [MPa]	E_2^x [MPa]	η [MPa.s]	G_0 [MPa]	g_1 [-]	τ_1 [s]
PVDF ^{Literatur} [157]	404.6	1365.9	728.28	618	0.78	1.78
PVDF ^{Experiment}	500	1300	758	629	0.73	1.47
Schalenmaterial 1	240	200	140	148	0.46	0.54
Schalenmaterial 2	240	500	195	248	0.68	0.81
Schalenmaterial 3	240	1000	232	416	0.81	0.96
Schalenmaterial 4	240	2000	257	752	0.89	1.07

die höchste Spannungskurve erzeugt, nur geringe Kompressionsbereiche abbilden kann. Ab einer Verschiebung von knapp $0.05\mu\text{m}$ bricht die Berechnung ab. Aufgrund der geringen Schalendicke ist eine feinere Diskretisierung notwendig, die aber ab einem gewissen Kompressionsgrad numerische Probleme wie Hour-Glassing nicht mehr lösen kann. Die Ergebnisse werden unbrauchbar. Abgesehen davon zeigen die Ergebnisse erwartungsgemäß eine gute Übereinstimmung und bestätigen die Wahl von 'PVDF^{Experiment}' als Parameterwerte für das Core-Shell Kontaktmodell.

Der Grundgedanke für die Wahl von reinem PVDF als Schalenmaterial ist die Simulation der Kalandrierung. Von Interesse ist auch das mechanische Verhalten der Elektrode während des Betriebs einer LIB. Hier befindet sich jedoch der Elektrolyt im Porenraum der Elektrodenstruktur und übt während des Zyklirens einen mechanischen Einfluss aus. Der Parametersatz von 'Schalenmaterial 1' in Tabelle 5.1 ist das Ergebnis von Experimenten an einer nassen PVDF-Folie, ähnlich den Experimenten aus Kapitel 4.1.2.2. Der Versuch ist im Anhang A-A.1 ausführlich beschrieben. Anstelle des Elektrolyten wurde das Lösungsmittel Polycarbonat (PC) verwendet, d.h. es handelt sich um PVDF in Lösungsmittel. Für den Nasszustand liegt eine Homogenisierung bezüglich der ermittelten Modellparameter vor. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel

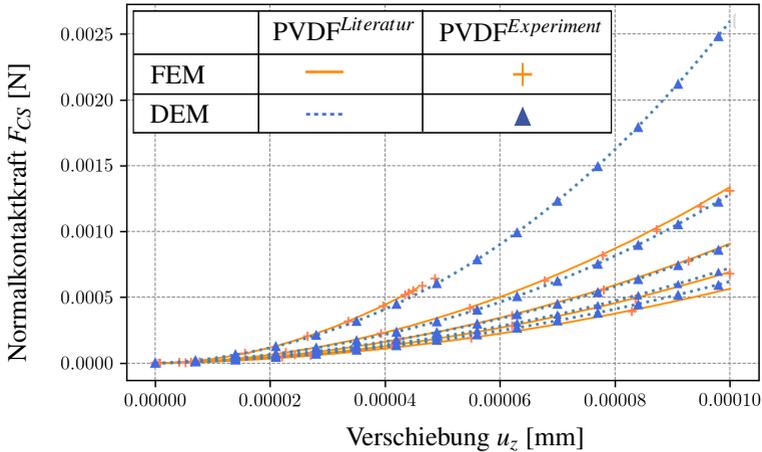


Abbildung 5.22: Validierung von reinem Binder (PVDF) als Schalenmaterial: Vergleich von FEM- und DEM-Lösungen unter Verwendung von Materialdaten aus Literatur [157] und Experiment (siehe Tabelle 5.1) infolge quasistatischer einachsiger Kompression zweier gleich großer Core-Shell Partikel mit $R_{CS} = 0.01$ mm unter Variation des Verhältnisses $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = [0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1]$ für beide Partikel.

und Bindemittel in den Materialparametern enthalten ist. Die Querkontraktionszahl $\nu = 0.49$ kennzeichnet ein nahezu inkompressibles Materialverhalten. Mit den Werten von 'PVDF^{Literatur}' und 'Schalenmaterial 1', d.h. trockenem und nassem PVDF, werden zunächst quasi-statische Kompressionen in der FEM durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Der Vergleich zeigt ein deutlich weiches Verhalten des nassen Materials. Der Wert E_2^1 für 'Schalenmaterial 1' ist etwa $\frac{1}{6}$ der Steifigkeit $E_2^{PVDF,Literatur}$. Sie entsprechen den Gleichgewichtselastizitätsmoduln für die FEM-Berechnungen und beeinflussen jeweils die in Abaqus CAE relevante Größe G_0 . Eine DEM-Simulation unter Verwendung beider Schalenmaterialien zeigt, dass die DEM-Ergebnisse für 'Schalenmaterial 1' (nasses PVDF) von den entsprechenden FEM-Ergebnissen abweichen, während das Schalenmaterial 'PVDF^{Literatur}' eine gute Annäherung zwischen FEM- und DEM-Berechnungen zeigt. Das DEM-Ergebnis mit 'Schalenmaterial 1' verdeutlicht, dass das DEM-Core-Shell Kontaktmodell nach aktuellem Stand nicht in der Lage ist, eine Variation des Schalenmaterials für

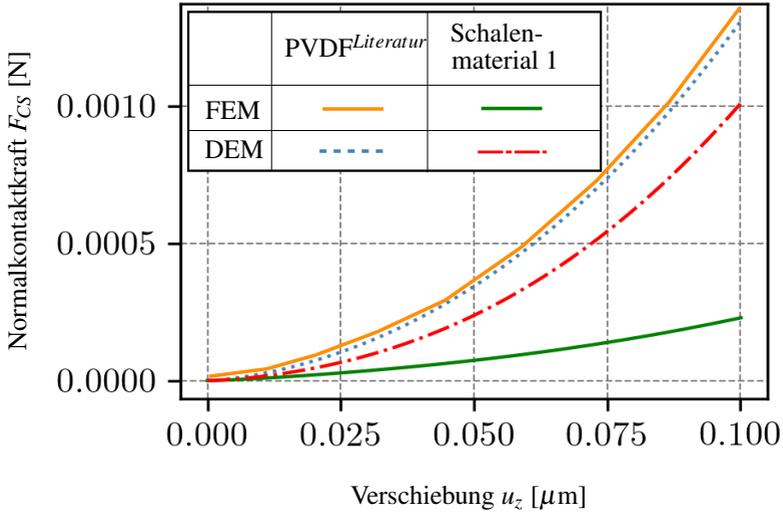


Abbildung 5.23: Gegenüberstellung von FEM- und DEM-Ergebnissen einer einachsigen Kompression zweier gleich großer Core-Shell Partikel mit $R_{CS} = 0.01$ mm und Verhältnis $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.04$ unter erstmaliger Verwendung unterschiedlicher Schalenmaterialien: 'PVDF^{Literatur}' und 'Schalenmaterial 1' aus Tabelle 5.1. Verwendung von Core-Shell Kontaktformulierung aus Kapitel 5.5.3.

quasi-statische Prozesse abzubilden. Aus einer Kurvenanpassung resultiert der Fit-Faktor

$$\kappa[-] = \frac{E_2^x}{E_2}. \quad (5.37)$$

Der Nenner wird auf den Wert für PVDF gesetzt: $E_2^{PVDF,Literatur} = 1365.9 \text{ MPa}$, das Material, auf dem unter anderem die Annahmen für die Schale des Core-Shell Modells für die Kalandrierung beruhen. Der Wert κ geht als Faktor in die Formulierung (5.32) ein:

$$F_{core} = \frac{4}{3} \kappa E_{Core,eff} \sqrt{R_{CS,eff} (\hat{\delta}_n^{ij})^3 \hat{\delta}_n}. \quad (5.38)$$

Der Term F_{Core} beinhaltet den Pufferungseffekt der Schale mit der Funktion $\hat{\delta}_n$, womit schließlich das weichere Verhalten von 'Schalenmaterial 1', d.h. eine Veränderung des Pufferungseffekts, über die DEM integriert werden kann. Abbildung 5.24 zeigt das DEM-Ergebnis mit $E_2^x = E_2^l = 200 \text{ MPa}$ für 'Schalenmaterial 1' (nasses PVDF) als untere Kurve. Die gute Übereinstimmung mit den entsprechenden FEM-Langzeitergebnissen bestätigt die gewünschte Variation des Bindermaterials in Abhängigkeit von κ für nasses PVDF.

Ob eine generelle Änderung des Schalenmaterials hinsichtlich langsamer Prozesse mit κ durchführbar ist, wird durch eine Variation von E_2^x getestet. Die möglichen Schalenmaterialien 2, 3 und 4 sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Für E_1 , $\rho = 1.74 \text{ g/cm}^3$ und $\nu = 0.49$ werden die Werte von 'Schalenmaterial 1' übernommen (siehe Anhang A-A.1). Das Relaxationsverhalten aller Schalenmaterialien wird durch FEM-Simulationen berechnet. Das Material wird innerhalb von 1 s schlagartig belastet. Die maximale Verschiebung oder Dehnung wird konstant gehalten. Das Material relaxiert und die Spannung bzw. Kraft nimmt ab. Es strebt der Gleichgewichtslösung zu. Dem gegenüber stehen DEM-Gleichgewichtslösungen unter Berücksichtigung des Faktors κ . Die DEM-Berechnung wird jeweils als quasi-statischer Kompressionsvorgang innerhalb von 10 s bei gleicher maximaler Dehnung simuliert. Das Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} variiert in allen Simulationen. Die Simulationen mit FEM und DEM tendieren in Abhängigkeit vom Langzeit-E-Modul zur jeweiligen Gleichgewichtslösung und zeigen dafür eine gute Übereinstimmung. Damit ist die Möglichkeit der Einbeziehung alternativer Schalenmaterialien in die DEM-Core-Shell Kontaktformulierung für langsame Prozessabläufe durch den Faktor κ aus Gleichung

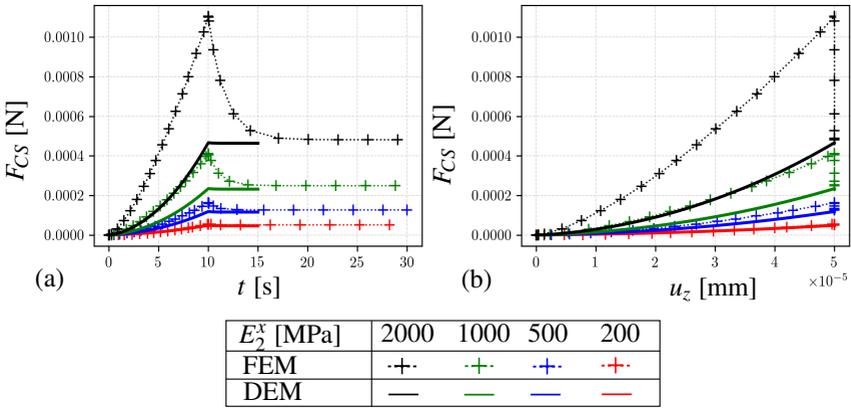


Abbildung 5.24: Validierung von nassem Binder als Schalenmaterial unter Einbezug des Faktors κ in die DEM-Core-Shell Kontaktformulierung. Relaxationsverhalten berechnet über FEM und DEM unter Verwendung unterschiedlicher Langezeit- E -Moduln E_2 des Schalenmaterials zweier gleich großer Core-Shell Partikel mit $R_{CS} = 0.01\text{mm}$ mit festem Verhältnis $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.04$ für beide Partikel.

(5.37) nachgewiesen. Gleichung (5.38) ersetzt damit den Term (5.32) im Core-Shell Ansatz aus Kapitel 5.5.3.

Kontakt unterschiedlich großer Core-Shell Partikel Auch ein Kontakt unterschiedlich großer Core-Shell Partikel i und j soll über das neue DEM-Modell reproduzierbar sein. Die Radien R_{CS}^i und R_{CS}^j gelten als variabel, während die Schalendicke für diese Untersuchungen gleich bleibt: $\hat{R}_{Shell}^i = \hat{R}_{Shell}^j$. Abbildung 5.25 zeigt unter anderem eine Skizze des Modells, wie es in Abaqus CAE implementiert ist. Um das Kontaktverhalten zweier Core-Shell Partikel unterschiedlicher Größe zu modellieren, kann nur Rotationssymmetrie genutzt werden. Zwei Halbkugeln werden in Lastrichtung positioniert. Die untere Halbkugel i liegt auf einer starren Ebene auf und ist gegen Verschiebung/Verdrehung fixiert. Der Verschiebungsbetrag $|u_z^j|$ wird auf das obere Teilchen j aufgebracht und entspricht dem doppelten Wert der Verschiebung des ursprünglichen Modells. Der Grund dafür ist, dass die Modellierung mit zwei Halbkugeln im Vergleich zur Modellierung mit einer Halbkugel und einer starren Ebene das nachgiebigere

System darstellt. Die Steifigkeit entspricht der Hälfte. Dies lässt sich für den vereinfachten Fall zweier rein elastischer Teilchen mit gleichem Materialverhalten erklären, dass zwei Federn in Reihe geschaltet werden. Sie haben jeweils die gleiche Federsteifigkeit. Die Gesamtsteifigkeit einer Reihenschaltung ist gleich dem Kehrwert der Summe aller Einzelkehrwerte der Federsteifigkeiten. Um den gleichen Verformungszustand gegenüber dem Ausgangsmodell darzustellen, ist daher für die Verschiebung der doppelte Wert zu wählen.

Das Kontaktproblem wird zunächst über die FEM gelöst. Für eine erste Analyse gilt $R_{CS}^i = R_{CS}^j$, um den neuen Modellaufbau zu verifizieren. Die Kontaktkraft am Punkt RF entspricht der des ursprünglichen FEM-Modells. Mit zunehmendem Radienunterschied $R_{CS}^i > R_{CS}^j$, d.h. Partikel j schrumpft mit gleichbleibender Schalendicken, nimmt die Spannungsantwort ab. Die Änderung fließt über den effektiven Radius $R_{CS,eff}$ aus Gleichung (5.35) ein, der mit R_{CS}^j sinkt. Die Kurven in Abbildung 5.25 verdeutlichen eine angemessene Übereinstimmung von FEM- mit DEM-Ergebnissen, die maximal um $\sim 3\%$ voneinander abweichen. Der Grund dafür ist auf die Fit- Ungenauigkeiten aus der Herleitung des Core-Shell Kontaktmodells zurückzuführen. Für den Fall des maximalen Radienunterschieds wird auf einen Vorteil der DEM-Simulation aufmerksam gemacht: Es entstehen bei der FEM Konvergenz- sowie Stabilitätsprobleme während der Kompressionssimulation, wo nur eine maximale Verschiebung von $|0.5 \mu\text{m}|$ produzierbar ist. Mit der DEM lassen sich ohne Probleme höhere Kompressionen berechnen. Dennoch stößt auch die DEM für kleine Werte von R_{CS}^j/R_{CS}^i und $R_{CS}^i = \text{konst.}$ an ihre Grenzen. Der zunehmende Größenunterschied verstößt außerdem gegen die Theorie von Hertz [43], die auf dem Ausmaß kleiner virtueller Überlappungen beruht. Folglich sind nur kleine Werte der Deformationen der Partikel im Kontaktzonenbereich zulässig.

Einfluss der Dehnratenabhängigkeit Für den Fall 1) aller Kontaktszenarien aus Abbildung 5.12, d.h. $0 < \delta_n^{ij} < \min(\hat{R}_{Shell}^i, \hat{R}_{Shell}^j)$, gilt die Modellierung einer Parallelschaltung von modifiziertem Maxwell-Zener Modell und Hertz'scher Feder. Diese Kontaktformulierung berücksichtigt in dem Term für die Schale F_{Shell} gemäß dem Term (5.31) eine Dehnraten- und damit Zeitabhängigkeit. Der

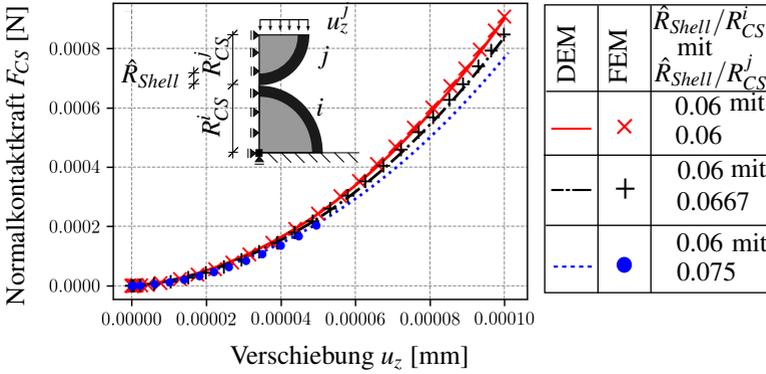


Abbildung 5.25: Symmetrisiertes Zwei-Partikelmodell zweier unterschiedlich großer Core-Shell Partikel i und j mit derselben Schalendicke \hat{R}_{Shell} . Validierung einer Kompression zweier ungleich großer Core-Shell Partikel im Rahmen der DEM anhand von FEM-Referenzlösungen. Variation der Radien der einzelnen Kontaktpartner i und j , mit $R_{CS}^i = 0.01\text{mm}$ und $R_{CS}^j = [0.01, 0.009, 0.008]\text{mm}$, konstanter Schalendicke $\hat{R}_{Shell} = 0.0006\text{mm}$ und Variation des Verhältnisses von Schalendicke zu Radius mit $\hat{R}_{Shell}/R_{CS}^i = 0.06$ und $\hat{R}_{Shell}/R_{CS}^j = [0.06, 0.0667, 0.075]$. Die Verschiebung, die am oberen Partikel aufgebracht wird, entspricht $|u_z^j|$ und beträgt der doppelten Verschiebung u_z des zweifach symmetrisierten/ursprünglichen FEM-Modells.

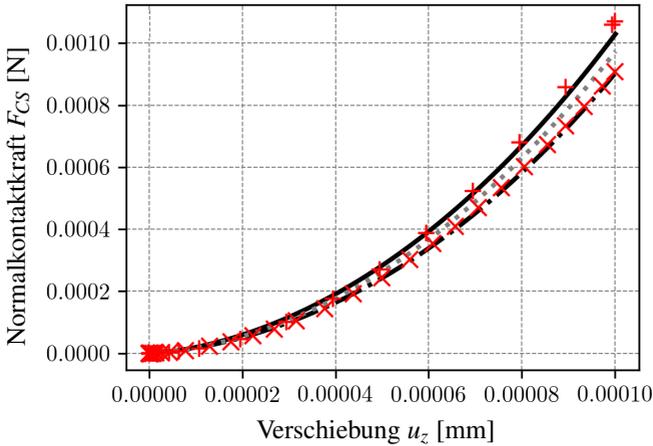
Term F_{Core} gemäß (5.32) ist zeitunabhängig. Bisher galt der Fokus ausschließlich quasi-statischen Bewegungsabläufen. Die spontane Antwort eines Core-Shell Zwei-Partikelkontaktes infolge einer schnellen äußeren Beanspruchung gilt es nun zu untersuchen: Neben quasi-statischen Ergebnissen aus FEM und DEM zeigen schnelle Szenarien eines Core-Shell Zwei-Partikelkontaktes in Abbildung 5.26 deutliche Unterschiede in der Kraftantwort. Mit dem DEM-Core-Shell Modell, dessen Kontaktkraftformulierung den Gleichungen (5.31) und (5.32) folgt, ist ein Einfluss der Dehnrates zwar erkennbar. Die spontane FEM-Lösung wird jedoch mit dem DEM-Ansatz unterschätzt und somit nicht ausreichend approximiert.

In der DEM-Formulierung der Core-Shell-Kontaktkraft enthält der Term (5.31) $F_{Shell}(q_0, t) = F_{1,Shell}(q_0, t) + F_{2,Shell}(q_0, t)$ mit dem Summand $F_{1,Shell}(q_0, t)$ aus Gleichung (5.16) den zeitabhängigen Anteil über den Maxwell-Arm. Die dimensionslose Funktion $q_0(\hat{R}_{Shell}/R_{CS})$ folgt den Gleichungen (5.12) und (5.13) und

integriert die Änderung des Kontaktradius in Abhängigkeit von \hat{R}_{Shell}/R_{CS} und damit indirekt einen Materialeinfluss in Form von Deformationen der Kontaktzone. Da die Ableitung des DEM-Core-Shell Modells auf quasi-statischen Prozessen beruht, wurde für $q_0(\hat{R}_{Shell}/R_{CS})$ keine Zeitabhängigkeit berücksichtigt. Bei Gleichgewichtssimulationen ist der Einfluss von $F_{1,Shell}(q_0, t)$ nach Gleichung (5.16) aufgrund der geringen Geschwindigkeit sehr gering und fällt bei der Beschreibung der Kontaktkraft nicht ins Gewicht. Bei hohen Dehnraten gewinnt dieser Term zunehmend an Bedeutung für das Kontaktverhalten. Das viskoelastische Material in Form einer Schale reagiert steifer. Es gibt jedoch eine Abweichung zur spontanen FEM-Lösung bei schneller Belastung. Zwei mögliche Ursachen werden angenommen: 1) das steifere zeitabhängige Verhalten ist auf eine Änderung des Kontaktradiusverlaufs r_c zurückzuführen, 2) das steifere Verhalten ist auf einen zusätzlichen Einfluss des Kerns zurückzuführen.

Aussage 1) kann widerlegt werden: Eine Kompressionsanalyse von Core-Shell Partikeln mit $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.06$ erfolgt zunächst durch schnelle Belastungen mittels FEM in Abaqus CAE. Der Kontaktradius $r_{c,FEM}$ wird erneut manuell ausgewertet. Abbildung 5.27 zeigt exemplarisch drei Kontaktradienverläufe $r_{c,FEM}$, die über der Überlappung aufgetragen sind⁵. Ein Vergleich des Kontaktradiusverlaufs eines rein viskoelastischen Vollpartikelkontakts $r_{c,Radok}^{visko}$ nach Gleichung (4.25) mit dem eines Core-Shell-Partikels infolge schneller (*spontan*) und sehr langsamer (*ggw*) Belastung, $r_{c,FEM}^{spontan}$ und $r_{c,FEM}^{ggw}$, wird gezeigt. Die Dehnraten betragen $0.1 s^{-1}$ und $10.0 s^{-1}$. Das Antwortverhalten von $r_{c,FEM}^{spontan}$ und $r_{c,FEM}^{ggw}$ ist nahezu identisch. Das spontane Ergebnis liegt nur geringfügig unter dem Langzeitverhalten. Aufgrund der verschiebungsgesteuerten Kompression ist das Verformungsverhalten nach schneller und langsamer Belastung sehr ähnlich und trägt nicht zur steiferen Spontanantwort des Core-Shell-Modells gemäß FEM-Berechnung bei. Die Hypothese 2) eines Einflusses von E_{Core} , der Steifigkeit des Kerns, auf den spontanen Elastizitätsmodul ($E_{1,Shell} + E_{2,Shell}$) der viskoelastischen PVDF-Schale wird als Ursache angenommen. Die fehlende Komponente zur steiferen, spontanen FEM-Lösung soll durch eine neue Funktion q_1 definiert

⁵ Die Überlappung δ_n^{ij} ist für diesen speziellen Kontaktfall gleich dem doppelten Wert der äußeren Verschiebung u_z , d.h. $\delta_n^{ij} = 2u_z$ gemäß Gleichung (4.1).



	Gleichgewichtslösung	Spontane Lösung
FEM	×	+
DEM (q_0)	---	----
DEM (q_1)		—

Abbildung 5.26: Vergleich von spontaner und Gleichgewichtslösung des Core-Shell Partikelkontaktes errechnet über DEM und FEM. Einfluss von q_0 und q_1 auf das DEM-Kontaktkraftresultat infolge hoher Dehnraten. Modellangaben DEM: CS (Tabelle 4.2, Schale: PVDF, ρ^{true} , Kern: NMC, ρ^{scaled}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 5.0\mu\text{m}$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5} \text{s}$, Dehnraten: $\dot{\epsilon} = [0.1, 10.0] \text{s}^{-1}$, Modellangaben FEM: Tabelle 4.2 - Schale: PVDF, Kern: NMC; Prony-Parameter für PVDF: $g_1 = 0.78$, $\tau_1 = 1.78 \text{s}$; Kompression: $u_z = 0.1\mu\text{m}$.

werden, die q_0 in Gleichung (5.16) für $F_{1,shell}$ ersetzt, dem Term des Maxwell-Arms, der die Dehnratenabhängigkeit integriert:

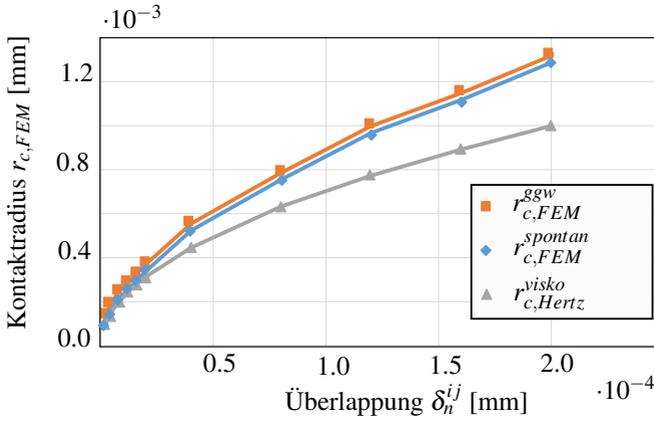


Abbildung 5.27: Verlauf der Kontaktradien $r_{c,FEM}^{spontan}$ und $r_{c,FEM}^{ggw}$ für $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.06$, während zunehmender Kompression bis 0.0002mm, die innerhalb 0.1sec_{FEM} (Spontan) und 10.0s (ggw) stattfinden. Gegenüberstellung zu der Hertz'schen Lösung $r_{c,Hertz}^{visko}$ für linear viskoelastisches Materialverhalten.

$$\begin{aligned}
 F_{CS}(t + \Delta t) &= F_{1,Shell}(q_1, t + \Delta t) + F_{2,Shell}(q_0, t + \Delta t) + F_{Core} \\
 &= F_{1,Shell}(t) e^{-\Delta t/\tau} + \Delta t E_{1,Shell} e^{-\Delta t/(2\tau)} \\
 &\quad \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n^{ij} \dot{\delta}_n^{ij}} \quad q_1 \left(\left(\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \right)_{,eff} \right)^{3/2} \\
 &\quad + F_{2,Shell}(t) + \Delta t E_{2,Shell} \\
 &\quad \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n^{ij} \dot{\delta}_n^{ij}} \quad q_0 \left(\left(\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \right)_{,eff} \right)^{3/2} \\
 &\quad + \frac{4}{3} \kappa E_{Core,eff} \sqrt{R_{CS,eff} (\delta_n^{ij})^3 \hat{\delta}_n} \left(\delta_n^{ij}, \left(\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \right)_{,eff} \right). \quad (5.39)
 \end{aligned}$$

Das Langzeitverhalten, ausgedrückt durch Gleichung (5.17), bleibt dadurch asymptotisch unverändert. Damit übernimmt q_1 die Bedeutung eines Einflusses auf die Steifigkeit $E_{1,Shell}$, der auf die Steifigkeit des Kerns in Kombination mit der Schale mit viskoelastischem Materialverhalten zurückzuführen ist.

Zur Bestimmung von q_1 wird der Extremfall, d.h. das spontane Antwortverhal-

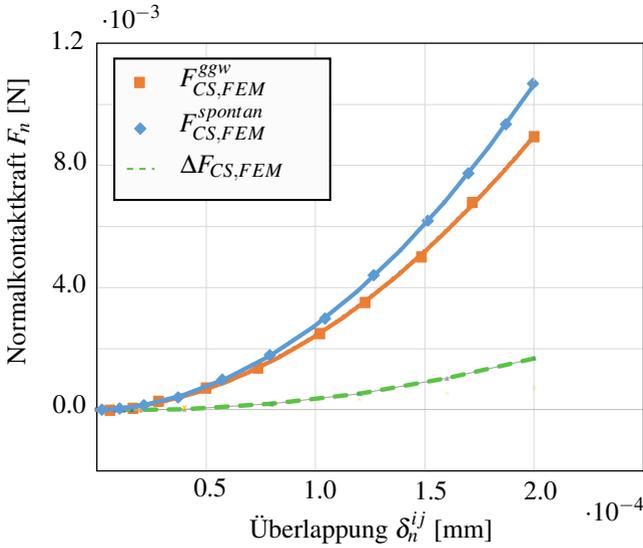


Abbildung 5.28: Differenzierung der FEM-Kontaktkraftresultate: $\Delta F_{CS,FEM}$ als Restterm von spontaner und Gleichgewichtslösung $F_{CS,FEM}^{spontan}$ und $F_{CS,FEM}^{ggw}$, welches die zeitliche Abhängigkeit des Core-Shell Modells von einer abrupten Belastung beinhaltet. Die Information soll über eine neue Funktion q_1 in der neuen Formulierung ausgedrückt werden. Gegenüberstellung zu Kraftergebnis des Maxwell Modells $F_{Maxwell}$ mit $q_1 = 1$, um den Zusammenhang zum spontanen Verhalten des Core-Shell Kontaktes infolge hoher Dehnraten herleiten zu können.

ten mit Hilfe von FEM-Berechnungen untersucht. Dies ist in Bild 5.28 in einem Kraft-Verschiebungs-Diagramm dargestellt. Der Spontanlösung $F_{CS,FEM}^{spontan}$ ist die Gleichgewichtslösung $F_{CS,FEM}^{ggw}$ gegenübergestellt. Ihre Differenz

$$\Delta F_{CS,FEM} = F_{CS,FEM}^{spontan} - F_{CS,FEM}^{ggw} \quad (5.40)$$

ist daneben grafisch veranschaulicht. Die Gleichung (5.40) enthält die Kontaktkraftinformation, die notwendig ist, um aus der Gleichgewichtslösung $F_{CS,FEM}^{ggw}$ die spontane Lösung $F_{CS,FEM}^{spontan}$ zu erzeugen und damit q_1 für DEM-Rechnungen

zu bestimmen. Es wird folgende Annahme unter Einbezug von Gleichung (5.16) für den Maxwell-Arm getroffen:

$$\begin{aligned} \Delta F_{CS,FEM}(\hat{R}_{Shell}/R_{CS}, t + \Delta t) &\stackrel{!}{=} F_{1,Shell}(q_1, t + \Delta t) \\ &= F_{1,Shell}(t) e^{-\Delta t/\tau} + \Delta t E_{1,Shell} e^{-\Delta t/(2\tau)} \\ &\quad \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n^{ij} \delta_n^{ij}} \quad q_1 \left(\left(\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \right)_{,eff} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Gleichung (5.41) besagt, dass die Differenz $\Delta F_{CS,FEM}$ nach Gleichung (5.40) gleich dem Term des Maxwell-Arms aus Gleichung (5.16) für eine schnelle Belastung sein muss, d.h. $\hat{\delta}_n^{ij} \gg 1$. Eine Umformung von Gleichung (5.41) bezogen auf den Simulationsstart, d.h. $t = 0$ und $F_{1,Shell}(0) = 0N$, ergibt für einen Iterationsschritt:

$$q_1(\hat{R}_{Shell}/R_{CS}) = \left(\frac{\Delta F_{CS,FEM}(\hat{R}_{Shell}/R_{CS}, \Delta t)}{\Delta t E_{1,Shell} e^{-\Delta t/(2\tau)} \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n^{ij} \delta_n^{ij}}} \right)^{2/3}. \quad (5.42)$$

Der Kurvenverlauf von q_1 in Abhängigkeit von den FEM-Ergebnissen $\Delta F_{CS,FEM}$ ist über dem Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} in Abbildung 5.29 dargestellt. Ein exponentieller Fit beruht auf der Verwendung von ORIGINPRO [172] und folgt der Formulierung

$$q_1 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right) = 1.1 + 3.4 \cdot (3.5 \cdot 10^{-13})^{\hat{R}_{Shell}/R_{CS}}. \quad (5.43)$$

Die neue Funktion q_1 für schnelle Belastungen ist wie q_0 für langsame Prozesse zeitunabhängig. Sie wird nur durch das geometrische Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} beeinflusst. Über die Funktion q_1 ist die Core-Shell-Kontaktformulierung in der

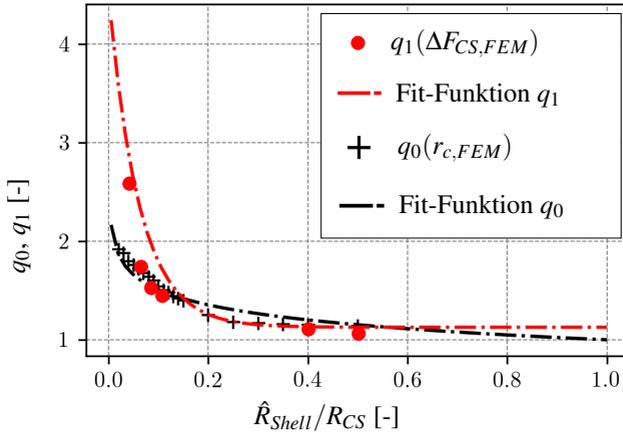


Abbildung 5.29: FEM-Analyse des spontanen Spannungsantwortverhaltens eines Core-Shell Kontaktes infolge schneller Belastung mit exponentieller Kurvenanpassung ausgedrückt über die Funktion q_1 . Gegenüberstellung zu dem Verlauf von q_0 zur Reproduktion des Langzeitverhaltens eines Core-Shell Kontaktes aus FEM-Studien und der zugehörigen Fit-Funktion.

Lage, die Spontanantwort zu reproduzieren. Allerdings ist eine konkrete Dehnratenabhängigkeit für die DEM-Core-Shell Kontaktformulierung in weiteren Studien zu untersuchen.

Für quasi-statische Belastungsszenarien wird der um q_1 modifizierte Term

$$F_{1,Shell}(q_1, t + \Delta t) = F_{1,Shell}(t)e^{-\Delta t/\tau} + \Delta t E_{1,Shell} e^{-\Delta t/(2\tau)} \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n \dot{\delta}_n} q_1 \left(\left(\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \right)_{,eff} \right)^{3/2} \quad (5.44)$$

derart gering, dass der Einfluss von q_1 aus Gleichung (5.43) verschwindend klein wird.

Aktuelles DEM-Core-Shell-Kontaktmodell Das zu diesem Zeitpunkt aktuelle DEM-Core-Shell Modell lässt sich über die Kontaktkraftformulierung (5.39) ausdrücken. Es involviert die Fähigkeiten

- Partikelradien der betroffenen Struktur über den Faktor α auf den für Aktivmaterial relevanten Partikelradius zu skalieren.
- unterschiedliche Schalenmaterialien über den Faktor κ zu wählen, wobei der Kern die elastischen Eigenschaften beibehält. Dabei konzentriert sich das Materialverhalten auf das Langzeitverhalten, d.h. die Feder, die die Gleichgewichtslösung beschreibt kann beliebig variiert werden.
- sich in der Größe unterscheidende Partikel miteinander in Kontakt treten zu lassen, d.h. $R^i \neq R^j$.
- durch Einbindung der Funktion $q_1(\hat{R}_{Shell}/R_{CS})$ schnelle Prozesse produzieren zu können.

5.5.5 Limitierungen des Core-Shell Modells: Minimale Schalendicke TOL und Kernkontakt

Während bisher der Kontaktfall 1) aus Abbildung 5.12 diskutiert wurde, werden hier die weiteren Überlagerungsszenarien behandelt. Ab Kontaktfall 2) werden ein oder beide Kerne mit fortschreitender Kompression in die geometrische Überlappung δ_n^{ij} einbezogen. Der Einfluss der beiden fast 100-mal steiferen elastischen Kerne im Falle von NMC als Kern- und PVDF als Schalenmaterial (vgl. Tabelle 4.2 der Materialdaten) nimmt mit steigendem Wert von δ_n^{ij} immer stärker zu. Aus den in Kapitel 5.3 dargestellten FEM-Ergebnissen ist über das unterschiedliche Verformungsverhalten von Kern und Schale bei den Materialien NMC und PVDF bekannt, dass sich vor allem die Schale verformt und in den Freiraum ausweicht. Direkt zwischen den Kernen ist ihre Dicke stark reduziert. Da FEM-Simulationen den Fall des Übergangs zum Kernkontakt methodisch bedingt nicht abbilden können (siehe Diskussion in Zusammenhang mit Abbildung 5.21), werden alternative Betrachtungen und Untersuchungen durchgeführt. Die beschriebene zunehmende Verformung der Schale wird im Ablauf der DEM dem Übergangsbereich zugeordnet, d.h. den Fällen 2) bis einschließlich 4) (siehe

Kontaktszenarien in Abbildung 5.12). Bei vollständiger Verdrängung der Schalen, was Fall 5) entspricht, gilt der Kernkontakt. Es ist fraglich, ob die bis zum Eintritt in die Übergangszone bereits verformten und verdünnten Schalen ab diesem Zustand und bis zum Erreichen des Falles 5), dem Kernkontakt, noch eine Pufferwirkung erzeugen, d.h. ob die Fälle 2) bis 4) die Pufferwirkung überhaupt berücksichtigen. Die Core-Shell-Kontaktbeschreibung, die die Pufferwirkung im Fall 1) berücksichtigt, wird über Gleichung (5.39) beschrieben, was mit dem rheologischen Modell der Parallelschaltung von modifiziertem Maxwell-Zener-Modell und Hertz'scher Feder ausgedrückt wird. Um der Frage nachzugehen, ob der Übergangsbereich eine explizite Kontaktkraftbeschreibung erfordert, die eine Pufferwirkung berücksichtigt, wird die Kontaktkraftentwicklung zweier monoskaliger Core-Shell-Kontaktpartner i und j untersucht, die eine solche explizite Kontaktkraftbeschreibung für den Übergangsbereich 2) bis einschließlich 4) in der Core-Shell-Kontaktkraftformulierung ausschließt. Dies bedeutet, dass für die folgenden Berechnungen von einem Kernkontakt bereits ab Fall 2) ausgegangen wird. In der Realität sind jedoch zwischen den Kernen noch stark verformte Schalen vorhanden, deren Wirkung als zu gering angesehen wird, um einen Einfluss auf die Kontaktkraftformulierung zu haben.

Abbildung 5.30 zeigt den resultierenden Kurvenverlauf der Kontaktkraft zweier Partikel mit einem Verhältnis von $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.06$. Diese Relation liegt in dem für eine LIB-Elektrode realistischen Bereich einer Schalendicke von 2% bis 10% des Radius R_{CS} . Für Fall 1) folgt die Kontaktformulierung Gleichung (5.39), die die Pufferwirkung integriert. Ab Fall 2), dem 'neuen' Kernkontakt, unterliegt die Berechnung der Gleichung (4.29), die nur noch durch eine Hertz'sche Feder ausgedrückt wird. Aus numerischen Gründen wird sie parallel zu einem physikalischen Dämpfer geschaltet. Dieser unterstützt die dynamische Berechnung hinsichtlich Stabilität und Konvergenz, weshalb der in Tabelle 4.2 entnommene Viskositätswert mit $\eta = 250 \text{ GPa s}$ gewählt wird. Eine zusätzliche Dichteskalierung unterstützt die numerische Berechnung.

Der Übergang von Fall 1) zu Fall 2) tritt bei einer Verschiebung von $u_z \approx 0.21 \text{ mm}$ auf und wird durch einen Kreis symbolisiert. Abbildung 5.30 zeigt dort einen glatten Kurvenübergang zwischen den beiden Fällen 1) und 2). Dies spricht

für die Vernachlässigung einer konkreten Kontaktformulierung im Übergangsbereich 2) bis 4) beim DEM-Core-Shell Ansatz, die eine Pufferwirkung berücksichtigt. Das bedeutet, dass ein Kernkontakt ab dem ursprünglichen Fall 2) gilt. Für die generelle Kontakterkennung der Core-Shell Partikel nutzt die DEM-Routine die geometrischen Überlappungen δ_n^{ij} der Core-Shell-Partikel mit den Radien R_{CS} . Wird ein Kontakt als Kernkontakt identifiziert, d.h. es gilt Fall 2), so arbeitet die Kontaktformulierung mit der geometrischen Überlappung $\bar{\delta}_n^{ij} = \delta_n^{ij} - \max(\hat{R}_{Shell}^i, \hat{R}_{Shell}^j)$. Die Kernkontaktformulierung ab Fall 2) nach den Szenarien 5.12 lautet:

$$F_{CS} \left(\delta_n^{ij} \geq \max(\hat{R}_{Shell}^i, \hat{R}_{Shell}^j) \right) = \frac{4}{3} E_{Core,eff} \sqrt{R_{Core,eff} \left(\bar{\delta}_n^{ij} \right)^3}. \quad (5.45)$$

Die Gleichung (5.45) bezieht sich auf die geometrischen und stofflichen Eigenschaften nur der kugelförmigen Kerne. In Wirklichkeit ist das Bindemittel noch nicht vollständig verdrängt. Es ist jedoch soweit verdrängt, dass ein mechanischer Einfluss auf das Kontaktgeschehen vernachlässigt wird bis Kontaktfall 5) eintritt, bei dem sich die Kerne schließlich kontaktieren. Es ist zu beachten, dass $\bar{\delta}_n^{ij}$ immer die jeweils dünnere Schalendicke integriert, da so beim Übergang von Fall 4) zu Fall 5) ein Sprung in der Größe der geometrischen Überlappung vermieden wird, der entstehen würde, wenn ab Fall 5) nur noch die Überlappung der beiden Kerne gelten würde. Die Berücksichtigung nur einer Schalendicke in $\bar{\delta}_n^{ij}$ hat aufgrund der ohnehin geringen Dicke der Schalen keinen verfälschenden Einfluss auf die Berechnung.

Den Übergangsbereich, d.h. die Kontaktfälle 2) bis einschließlich 4), der DEM-Core-Shell-Kernkontaktformulierung zuzuweisen, wird durch die folgende Studie unterstützt: Der Übergangsbereich beschreibt den Vorgang der Verformung der Schale bis zur vollständigen Verdrängung der Schale, was Fall 5) entspricht. Fall 2) bis 4) wird hier mit einer Kompression zweier Core-Shell Kontaktpartikel gleichgesetzt, die bereits extrem dünne Schalen $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \rightarrow 0$ besitzen, d.h. dafür soll jeweils $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = TOL$ gelten. Für ein Core-Shell Partikel mit $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = TOL$ ist die Schale so dünn, dass eine Pufferwirkung nicht mehr

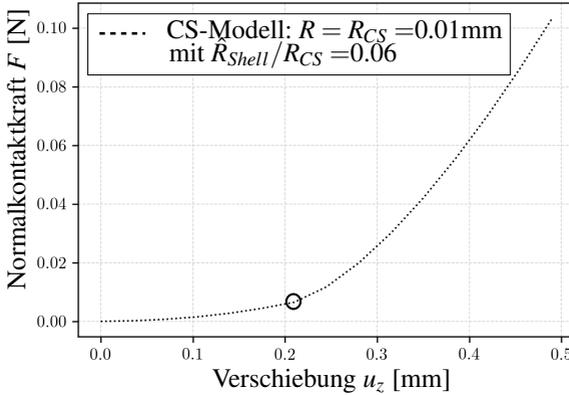


Abbildung 5.30: Kontaktkraftverlauf infolge einer einachsigen Kompression zweier Core-Shell Partikel, die einen Kernkontakt ab $u_z \approx 0.2$ mm beschreibt. Direkter Übergang von Kontaktfall 1) zu 5) der Kontaktszenarien aus Abbildung 5.12. Modellangaben: CS (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{true} , NMC, ρ^{scaled}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 0.01$ mm, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5}$ s, Dehnrate $\dot{\epsilon} = 0.001$ s $^{-1}$.

gegeben ist. Dieser noch unbestimmten Grenze TOL , die bereits in den Gleichungen (5.12), (5.13), (5.29) und (5.30) für die Funktionen q_0 , m und b eingeführt wurde (vgl. Kapitel 5.5.3), wird hier ein konkreter Wert zugewiesen⁶.

Abbildung 5.31 zeigt DEM-Kompressionsstudien für dünne Schalen, bei denen das Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} kleiner als 0.02 gewählt wurde. $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.02$ wird als untere Grenze des Schalenbereichs betrachtet, der als repräsentativ für LIB-Elektroden gemäß Definition (5.8) gewählt wurde.

Zwei gleich große Core-Shell Partikel i und j mit $R_{CS} = \text{konst.}$ stehen in Kontakt. Ihre Schalendicken $\hat{R}_{Shell}^i = \hat{R}_{Shell}^j$ werden für jedes Szenario 5.31.1) bis 5.31.5) reduziert. Dem gegenüber steht Kurve 5.31.1), die das elastische Kontaktverhalten von elastischen Vollkugeln mit der Radienwahl $R = R_{CS}$ beschreibt. Sie stellt für diese Untersuchung die obere Kontaktkraftgrenze dar, d.h. damit wird ein reines Aktivmaterialpartikel ohne Schale beschrieben. Ausgehend von Kurve

⁶ Ohne Einschränkung durch TOL würden die Funktionen gegen unendlich streben. Die Kontaktkraft würde stark überschätzt und wäre physikalisch nicht interpretierbar. Der Schwellenwert TOL definiert einen Grenzwert, um den Verlauf der Fit-Funktionen zu begrenzen.

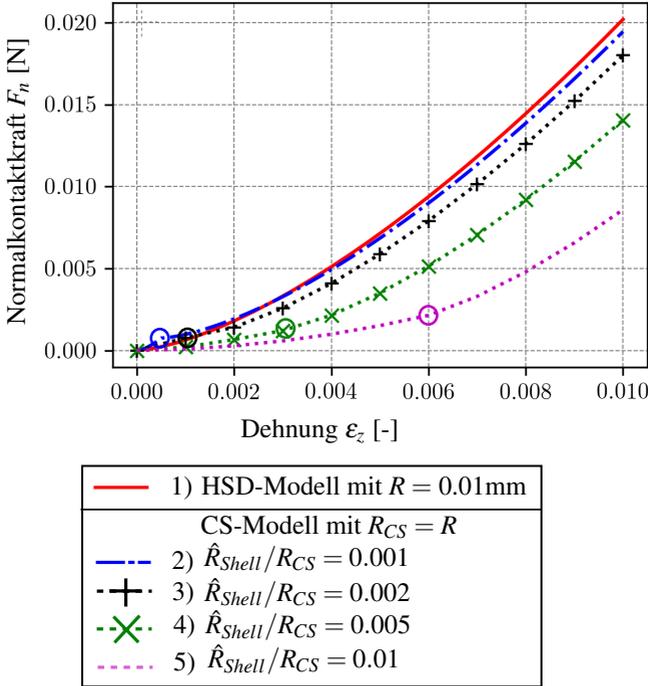


Abbildung 5.31: Gegenüberstellung von elastischem (HSD, Radius R) und elastisch-viskoelastischen (CS, Radius $R_{CS} = R$) Partikelkontakten, die jeweils einen Übergang zur Kernkontaktbeschreibung einbinden, um die Grenze $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = TOL$, unterhalb der eine Schale als zu dünn angenommen und von der Kontaktbeschreibung ausgeschlossen wird, zu untersuchen. Die Verhältnisse \hat{R}_{Shell}/R_{CS} sind den Lösungskurven des CS-Modells mit abnehmender Höhe zuzuordnen.

5.31.5) mit einem Verhältnis von $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.01$ wird eine Reduzierung der Schalendicken der Core-Shell Kontaktpartner vorgenommen. Dabei wird untersucht, mit welcher Schalendicke noch ein glatter, d.h. physikalischer Übergang der Kurvenverläufe der Kontaktkraft, zwischen Kontaktfall 1) und 2) bezogen auf die Szenarien aus Abbildung 5.12 darstellbar ist, der gleichzeitig die elastische Lösung 5.31.1) ausreichend genau approximiert. Die Schalendicke, die diese Kriterien erfüllt, bestimmt das Verhältnis TOL . Für kleiner werdende Verhältnisse

wird eine Pufferwirkung, d.h. ein Einfluss der Schale auf die Kontaktkraftformulierung nicht mehr angenommen.

Die Berechnung der elastischen Lösung 5.31.1) innerhalb der DEM basiert auf der quasi-statischen DEM-Routine unter Verwendung des Hertz'schen Feder-Modells nach Gleichung (4.29) und parallel geschaltetem Dämpfer. Für die Berechnungen mit dem Core-Shell Modellansatz wird für Kontaktfall 1) (vgl. Abbildung 5.12) auf das modifizierte Maxwell-Zener Modell mit parallel geschalteter Hertz'scher Feder in der dynamischen DEM-Routine zurückgegriffen. Ab Kontaktfall 2) wirkt ausschließlich die Hertz'sche Feder mit dem Dämpfer und $\bar{\delta}_n^{ij} = \delta_n^{ij} - \max(\hat{R}_{Shell}^i, \hat{R}_{Shell}^j)$ gemäß Gleichung (5.45). Das Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} wird von Kurve 5.31.5) zu Kurve 5.31.2) auf die Werte [0.01, 0.005, 0.002, 0.001] reduziert. Ziel ist es, die elastische Lösung über den Core-Shell Ansatz mit dünner werdender Schale und größer werdendem Kern immer besser zu approximieren. Die puffernde Wirkung der Schale des Core-Shell-Ansatzes führt insbesondere bei den Kurven 5.31.5) und 5.31.4) zu einer deutlichen Abweichung in den Ergebnissen. Die Schalen sind noch zu dick, so dass der Wert TOL kleiner als 0.005 gewählt werden muss. Während der Übergang von Kontaktfall 1) zum Kernkontaktfall 2) (jeweils mit Kreisen markiert) nahezu knickfrei verläuft, weisen insbesondere die Kurven 5.31.3) und 5.31.2) im Bereich geringer Dehnungen von ~ 0.0005 bzw. ~ 0.001 jeweils Knicke im Kurvenverlauf auf. Diese Knicke sind physikalisch nicht interpretierbar und resultieren aus der mathematischen Formulierung des Core-Shell-Ansatzes, dem direkten Übergang zum Kernkontakt. Hierfür wurde eine abrupte Änderung in der Wahl der rheologischen Modelle definiert. Da jedoch die Kurven 5.31.3) und 5.31.2) eine bessere Tendenz zum elastischen Kontakt in Kurve 5.31.1) zeigen, wird Kurve 5.31.3) als Toleranzkurve gewählt. Obwohl Kurve 5.31.2) die elastische Grenzkurve 5.31.1) besser approximiert, ist der unphysikalische Knick stärker ausgeprägt. Kurve 5.31.3) zeigt eine ausreichende Annäherung an die elastische Kontaktkraft, zumal das Verhältnis $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.002$ bereits außerhalb des Definitionsbereichs (5.8)

der Schalendicken für LIB-Elektroden liegt. Damit wird die Toleranzschwelle, unterhalb derer die Pufferung einer Schale ausgeschlossen werden kann, auf einen Wert von

$$TOL = 0.002 \quad (5.46)$$

festgelegt. Das bedeutet, dass für $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} < 0.002$ ein Schalenanteil nicht mehr in die Kontaktkraftformulierung integriert wird. Das Kernpartikel wird als elastisches Vollpartikel angenommen und folgt Gleichung (5.45).

5.5.6 Finale Kontaktbeschreibung des DEM Core-Shell Modells

Dieser Abschnitt fasst die zuvor beschriebenen Studien und Ergebnisse als Kontaktkraft F_{CS} zweier Core-Shell Partikel für die unterschiedlichen Fälle 1) bis 5) aus (5.12) zusammen:

Fall 1):

$$\begin{aligned}
 F_{CS}(t + \Delta t) = & F_{1,Shell}(t)e^{-\Delta t/\tau} + \Delta t E_{1,Shell} e^{-\Delta t/(2\tau)} \\
 & \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n \dot{\delta}_n} \left(q_1 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right)^{3/2} \\
 & + F_{2,Shell}(t) + \Delta t E_{2,Shell} \\
 & \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n \dot{\delta}_n} \left(q_0 \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right)^{3/2} \\
 & + \frac{4}{3} \kappa E_{Core,eff} \sqrt{R_{CS,eff} \delta_n^3 \dot{\delta}_n} \left(\delta_n, \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right) \quad (5.47)
 \end{aligned}$$

mit

$$r_c = \sqrt{q_0 R_{CS,eff} \delta_n^{ij}} \quad (5.48)$$

$$\kappa = \frac{E_2}{1365.9 \text{ MPa}} \quad (5.49)$$

$$q_0 \left(\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right) = \begin{cases} 0.0 & \text{für } \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \geq 0.002, \\ -0.22 \log_{10} \left(\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right) + 1.0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (5.50)$$

$$q_1 \left(\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right) = 1.1 + 3.4 (3.5 \cdot 10^{-13}) \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff}, \quad (5.51)$$

$$\hat{\delta}_n \left(\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff}, \delta_n \right) = m \left(\alpha, \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right) \delta_n + b \left(\alpha, \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right), \quad (5.52)$$

mit

$$\alpha = \sqrt{\frac{0.01 \text{ mm}}{R_{CS}}}, \quad (5.53)$$

$$m \left(\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right) = \begin{cases} 0.042 \left(\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right)^{-1.17294} & \text{für } \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \geq 0.002, \\ 0.0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (5.54)$$

$$b \left(\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right) = \begin{cases} 0.0 & \text{für } \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} > 0.5, \\ 0.0006 \left(\left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \right)^{-1.60079} & \text{für } 0.5 > \left(\frac{\hat{R}_{Shell}}{R_{CS}} \right)_{eff} \geq 0.002, \\ 1.0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.55)$$

Ab Fall 2), dem Kernkontakt mit $\bar{\delta}_n^{ij} = \delta_n^{ij} - \max(\hat{R}_{Shell}^i, \hat{R}_{Shell}^j)$:

$$F_{CS}(\delta_n^{ij} \geq (\hat{R}_{Shell}^i + \hat{R}_{Shell}^j)) = \frac{4}{3} E_{Core,eff} \sqrt{R_{Core,eff}} (\bar{\delta}_n^{ij})^3. \quad (5.56)$$

mit

$$r_c = \sqrt{R_{Core,eff} \bar{\delta}_n^{ij}}. \quad (5.57)$$

5.5.7 Entlastungsverhalten - Analyse der Hysterese

Abbildung 5.32 zeigt Kräfteergebnisse von schnellen und langsamen Be- und Entlastungen zweier Core-Shell Partikel, d.h. jeweils die Spontan- und die Gleichgewichtslösung, für zwei unterschiedlich gewählte Verhältnisse $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = [0.02, 0.08]$, die einen Kernkontakt nicht involvieren. Wie zu erwarten, zeigen Be- und Entlastungspfade keinen deckungsgleichen Verlauf, sondern eine Hysterese. Ein Kurvenvergleich zeigt den Einfluss der Schalendicke auf den Spannungsverlauf der Core-Shell Partikelkontaktszenarien. Die Partikel mit dem Verhältnis $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.08$ (dickere Schale) beschreiben einen insgesamt niedrigeren Spannungszustand bei maximaler Kompression. Außerdem ist der Bereich zwischen der spontanen Lösung und der Langzeitlösung kleiner als für den Fall $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.02$ der dünneren Schale. Der Einfluss des Kerns ist für $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.08$ weniger ausgeprägt. In diesem Fall hat die Schale aufgrund ihrer Dicke eine größere Pufferwirkung. Das bedeutet für den Verlauf während der Entlastung ebenfalls eine geringere Abweichung zum Belastungspfad, denn die Schale wird unter gleichen Vorgaben von dehnungsgesteuerter Be- und Entlastungsperiode, gleicher maximaler Kompression und gleichen Dehnraten für $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.08$ weniger stark deformiert. Das lässt sich beim Kontaktradiusverlauf in Abbildung 5.11 wiederfinden. Dünnere Schalen deformieren sich unter gleichen Bedingungen stärker als dicke Schalen. Mathematisch ist das auf den Wert des Kontaktradius zurückzuführen, der sich nach Gleichung (5.10)

berechnet. Über die Funktion q_0 involviert die Größe r_c die geometrischen Gegebenheiten der Core-Shell Partikel, d.h. unter anderem die Schalendicke \hat{R}_{Shell} . Der Verlauf von q_0 nach Gleichung (5.50) nimmt für dünner werdende Schalen bis zum Wert TOL exponentiell zu, siehe Abbildung 5.14.

Während der Entlastung wird zuerst der viskose zeitabhängige Spannungsanteil über das Maxwell-Zener-Modell abgebaut (vgl. Entlastung in Kapitel 4.4.1), was dem Intervall $\Delta\hat{\epsilon}_z$ zuzuordnen ist. Das Ende dieses Dehnungsbereichs kennzeichnet den Übergang zum Gleichgewichtspfad. Das Materialverhalten wird anschließend durch die elastischen rheologischen Modellkomponenten, d.h. die Hertz'sche Feder und die Gleichgewichtsfeder des Maxwell-Zener-Modells beschrieben. Auffällig ist jedoch, dass der Übergang zum Gleichgewichtspfad bei den Spontan- und Langzeitsimulationen für beide Verhältnisse $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = [0.02, 0.08]$ jeweils das gleiche Intervall $\Delta\hat{\epsilon}_z$ einnimmt. Dieses Phänomen lässt sich dadurch erklären, dass die Funktionen q_0 nach Gleichung (5.50) und q_1 nach Gleichung (5.51), die das Spontan- und Langzeitverhalten beeinflussen, beide zeitunabhängig sind. Sie beinhalten jeweils das Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} und damit den geometrischen Aspekt der Core-Shell-Modellierung. Die Herleitung von q_0 hängt von der Entwicklung des Kontaktradius $r_{c,FEM}$ quasi-statischer FEM-Simulationen ab. Damit ist zwar ein Materialeinfluss in Form einer Deformation der Kontaktzone integriert, nicht aber der Zeiteffekt bei viskoelastischem Material. Für q_1 wurde mit Hilfe der Abbildung 5.27 festgestellt, dass sich der Kontaktradius infolge dehnungsgesteuerter Kompression für ein festes Verhältnis \hat{R}_{Shell}/R_{CS} bei hohen und niedrigen Dehnraten praktisch nicht unterscheidet. Nur für variierende Schalendicken ändert sich der Wert von r_c . Der Anpassungsprozess von q_1 an die FEM-Lösungen folgt der Gleichung (5.42) und basiert auf der Annahme, dass das spontane Antwortverhalten eines Core-Shell-Partikelkontakts durch einen Anteil der Kernsteifigkeit beeinflusst wird. Ein Einfluss des Kontaktradius wurde für q_1 nicht berücksichtigt. Dies bedeutet, dass die für einen Core-Shell Kontakt charakteristischen Effekte durch den Einfluss der viskoelastischen Schale während der Belastung für Spontan- und Langzeitprozesse durch das mit q_0 und q_1 modifizierte Maxwell-Zener-Modell korrekt berücksichtigt werden, da sie die FEM-Referenzlösungen in guter Näherung approximieren (vgl. Abbildung 5.26). Ein zeitabhängiger Effekt während der Entlastung wird zwar über

das Maxwell-Zener-Modell in die Kontaktformulierung integriert, erfordert aber für die Analyse dehnratenabhängiger Prozesse mit $\dot{\varepsilon} > 0$ weitere Untersuchungen, um eine korrekte Korrelation von Schalendicke und Zeit bzw. q_0 und q_1 mit der Zeit zu berücksichtigen. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf quasi-statischen Prozessen liegt, die eine Zeitabhängigkeit ausschließen, werden diese Untersuchungen hier nicht durchgeführt.

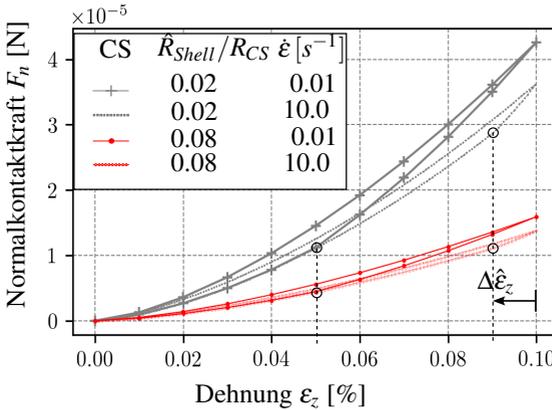


Abbildung 5.32: Vergleich vom Kompressionsverhalten und anschließender Entlastung von Core-Shell Partikeln gleicher Größe R_{CS} . Die Kontaktpaare unterscheiden sich durch die Verhältnisse von \hat{R}_{Shell}/R_{CS} und den aufgetragenen Dehnraten $\dot{\varepsilon}$, die für Be- und Entlastung identisch sind. Modellangaben: CS (Tabelle 4.2, NMC, ρ^{scaled} , PVDF, ρ^{scaled}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R_{CS} = 0.01\text{mm}$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 1.0 \cdot 10^{-5}\text{s}$, Dehnrate $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}^{Belastung} = \dot{\varepsilon}^{Entlastung}$.

5.6 Analyse quasi-statischer Be- und Entlastungsprozesse von Core-Shell Partikelansammlungen

Das Core-Shell-Normalkontaktkraftmodell wurde auf der Basis eines Zwei-Partikel-Kontaktes hergeleitet und mit einem kontinuumsmechanischen FEM-Modell validiert. Von Interesse ist die Anwendung dieses Modelltyps auf große Partikelansammlungen, die einen Ausschnitt einer realen Elektrodenstruktur einer Lithium-Ionen-Batterie repräsentieren sollen. Ziel ist es, die Kalandrierung mit Hilfe von DEM-Simulationen abzubilden, die das mechanische Spannungsverhalten der granularen Struktur unter Berücksichtigung der elastischen und viskoelastischen Materialkomponenten sowie der räumlichen Umordnung wiedergeben. Das Hauptaugenmerk liegt bei den folgenden Untersuchungen auf der Variation der Schalendicke \hat{R}_{Shell} der Partikel, um die experimentell nachgebildete Kalandrierung über die DEM möglichst gut zu reproduzieren. Der im Kapitel 5.2.1 festgelegte Bereich von $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = [0.02, 0.1]$ dient als realistisches Intervall für die Wahl der Schalendicke. Der Wert von $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.045$ gilt als erster Anhaltspunkt aus den Rückrechnungen aus dem Experiment nach Gleichung (5.7).

Als Ausgangsstruktur wird ein repräsentatives Volumenelement (RVE) gewählt, das mit dem Random Close Packing (RCP) Algorithmus [17, 18] erzeugt wird. Es besteht aus 250 Partikeln. Die Partikelradien haben den konstanten Wert $R = 5.0 \mu\text{m}$. Es ist zu beachten, dass für einen Vergleich mit einer realen Elektrodenstruktur die Packungsdichte des Aktivmaterialsystems, d.h. nur die Kerne des Core-Shell-Partikelsystems, relevant ist. Das vorliegende Core-Shell-Partikelsystem hat vor der Kompaktierung eine Packungsdichte von $pf = 0.632$, d.h. hier sind die Schalen berücksichtigt. Basierend auf den Untersuchungen in Kapitel 4.4.2 überschreitet dieser Packungsfaktor die dort festgelegte minimale Packungsdichte von $pf = 0.61$ und ist somit für dynamische DEM-Berechnungen verwendbar. Zur Kontrolle der Bewegungsfreiheit ist der Verlauf der mittleren Koordinationszahl, der Anzahl der Kontaktpartner pro Partikel

bei fortschreitender Kompression ε_z sowie das Spannungsverhalten in Abbildung 5.33 dargestellt. Zum einen werden die Partikel im System als Core-Shell-

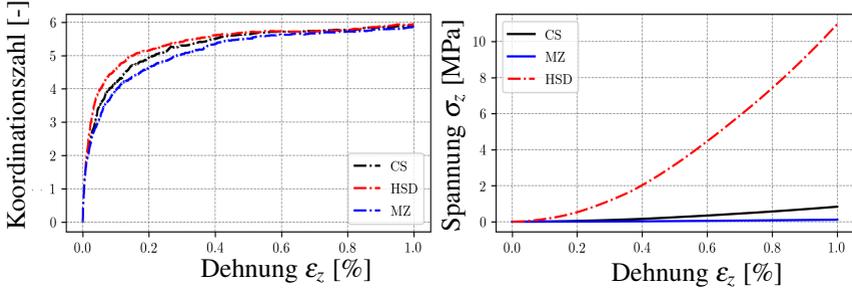


Abbildung 5.33: Linear dehnungsgesteuerte DEM-Kompaktierung einer zu Beginn bereits dicht gepackten 250 Partikelstruktur, mit $pf = 0.635$, unter Annahme von rein elastischem Verhalten von NMC-Partikeln mit dem Hertz'schen Feder-Dämpfer Modell (HSD), rein viskoelastischem Verhalten von PVDF mit dem Maxwell-Zener Modell (MZ) und elastisch-viskoelastischem Verhalten von Aktivmaterial (NMC) und Binder (PVDF) mit dem Core-Shell Modell (CS). Gegenüberstellung der Koordinationen sowie dem Spannungsverhalten σ_z unter wachsender Dehnung ε_z . Modellangaben: CS (Tabelle 4.2, NMC, ρ^{scaled} , PVDF, ρ^{scaled}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R_{CS} = 0.005\text{mm}$, $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.04$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 1.0 \cdot 10^{-5}\text{s}$, Dehnrate $\dot{\varepsilon} = 0.01\text{s}^{-1}$.

Partikel modelliert, zum anderen als rein elastische sowie linear viskoelastische Vollpartikel mit gleichem Radius R . Dazu werden das Core-Shell-Modell, das Hertz'sche Feder-Dämpfer-Modell und das nichtlineare Maxwell-Zener-Modell verwendet. Zu Beginn der Kompression steigt die Koordinationenanzahl rapide an, d.h. die Teilchen kommen zunehmend miteinander in Kontakt. Das System verdichtet sich. Die Spannung steigt dagegen zunächst langsam an, da die Teilchen noch mehr Bewegungsfreiheit haben. Ab einem Verdichtungsgrad von $\sim 0.5\%$ steigt der Verlauf der mittleren Koordinationenanzahl nur noch geringfügig an. Die Anzahl der Kontakte pro Partikel bleibt nahezu konstant und liegt bei knapp 6 Kontaktpartnern pro Partikel. Das System ist so dicht gepackt, dass die Spannung im Gesamtsystem ab diesem Kompressionsgrad stärker ansteigt als zu Beginn. Die hohen Spannungen des rein elastischen Materials in Abbildung 5.33 (rechts) unterscheiden sich deutlich von den Ergebnissen der Core-Shell

(elastisch-viskoelastisch) und der Maxwell-Zener (rein viskoelastisch) Kontaktbeschreibung, was aus der 100-fach höheren Steifigkeit von NMC im Vergleich zu PVDF resultiert (vgl. Tabelle 4.2).

Abbildung 5.34 zeigt nur noch das Spannungsverhalten von viskoelastischen und elastisch-viskoelastischen Partikelstrukturen, diesmal Be- und Entlastung. Neben der Annahme von $\hat{R}_{shell}/R_{CS} = \text{konst.}$ mit 0.04 und 0.08 werden Mischkombinationen von Partikeln unterschiedlicher Schalendicke von [0.04 mit 0.08] und [0.04 mit 0.1] betrachtet. Die Verteilung der Schalendicke beider Mischkombinationen ist zufällig, d.h. die beiden vorgegebenen Schalendicken sind innerhalb der Partikelkonfigurationen zufällig verteilt. Alle Simulationen zeigen das Antwortverhalten quasi-statischer Prozesse auf Basis der dynamischen DEM-Routine. Eine Gegenüberstellung aller Kurven verdeutlicht das Spannungsverhalten in Abhängigkeit von der Schalendicke: Je dicker die Schale für die Simulation quasi-statischer Prozesse, desto weicher ist das Spannungsverhalten infolge Kompression und desto geringer ist die Abweichung zwischen Entlastungs- und Belastungspfad. Die nachgiebigere viskoelastische Materialkomponente eines Core-Shell-Partikels nimmt mit zunehmender Schalendicke zu und bestimmt das Antwortverhalten für eine Core-Shell-Kontaktformulierung. Eine Hysterese, die sich bei der Annahme einer rein elastischen Struktur unter Verwendung des Hertz'schen Feder-Dämpfer-Modells ausbildet (vgl. Kapitel 4.4.2), resultiert ausschließlich aus einer Umlagerung der Partikel. Das in Abbildung 5.34 dargestellte Spannungsverhalten unter Berücksichtigung des viskoelastischen Materialverhaltens mit Hilfe des Core-Shell- und des Maxwell-Zener-Ansatzes beruht auf einer Kombination von Partikelumlagerungen und zeitabhängigen Effekten. Ab dem Zeitpunkt der Entlastung, d.h. bei der maximalen Dehnung $\epsilon_z = 1.0\%$, ist davon auszugehen, dass eine Bewegungsfreiheit der Partikel durch die starke Verdichtung des Systems ausgeschlossen ist.

Bei maximaler Kompression ist das System maximal komprimiert, so dass sich das System zu Beginn der Entlastung nur schwer umordnen kann. Bei der Entlastung reagieren zunächst die elastischen Federn der rheologischen Modelle, was zu einem Spannungsabbau und anschließender Relaxation führt. Die Relaxation wird bei jedem Kontakt durch das Erreichen der einzelnen Gleichgewichtszustände beendet. Ab diesem Punkt setzt sich die Entlastung durch eine Kombination

aus elastischem Verhalten und Teilchenumlagerung im System fort, bis der vollständig entlastete Zustand erreicht ist und die Simulation abgebrochen wird. Eine Grenze, d.h. der Übergang zu rein elastischem Verhalten, ist nicht eindeutig. Basierend auf dem Systemverhalten unter dem Einfluss variierender Schalendi-

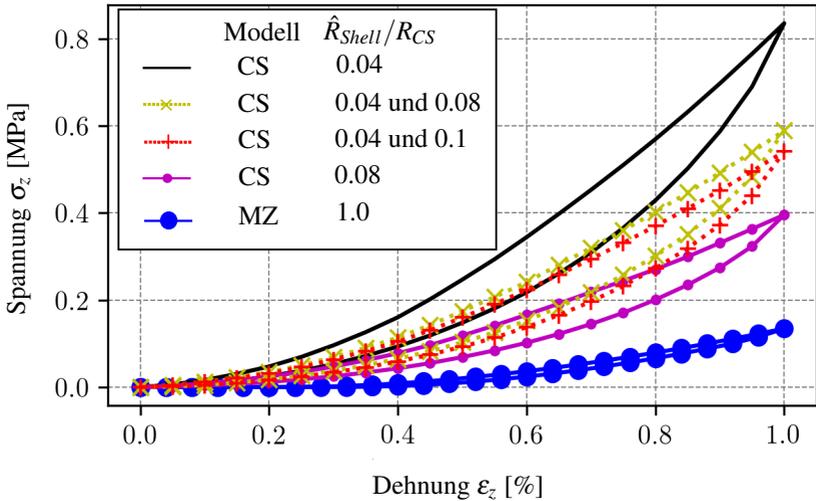
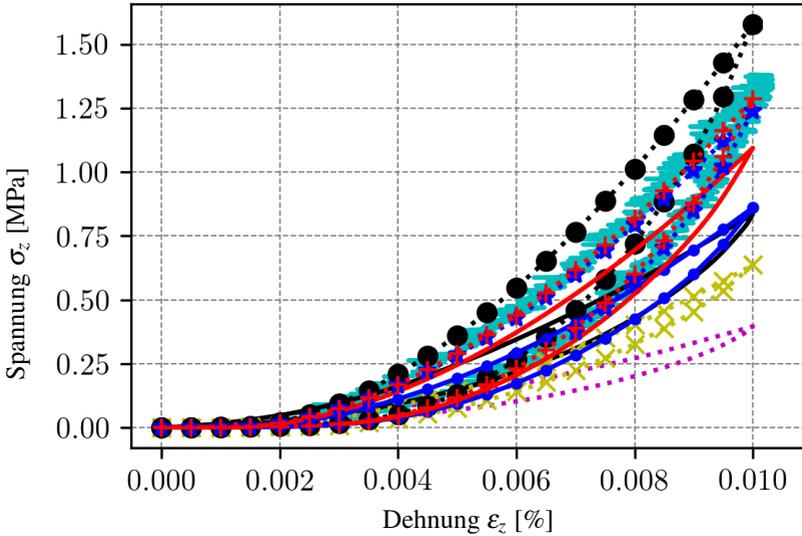


Abbildung 5.34: Gegenüberstellung von makroskopischen Spannungsergebnissen einer 250 Partikelstruktur während dehnungsgesteuerter Be- und Entlastung, die elastisch-viskoelastischen (Core-Shell Modell) sowie rein viskoelastischen (Maxwell-Zener Modell) Materialverhalten beschreiben. Variation der Verhältnisse \hat{R}_{Shell}/R_{CS} für den Core-Shell Ansatz. Modellangaben: MZ (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled}), CS (Tabelle 4.2, PVDF, ρ^{scaled} , NMC, ρ^{scaled}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R = 0.005\text{mm}$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 10 \cdot 10^{-5}\text{s}$, Dehnrate für Be- und Entlastung $\dot{\epsilon} = 0.01\text{s}^{-1}$.

cken wird ein Fit-Prozess, wie in Abbildung 5.35 dargestellt, durchgeführt, um die Schalendicke so zu wählen, dass das Ergebnis der experimentellen Kompression mit dem DEM Core-Shell-Modell reproduziert werden kann. Der Anpassungsprozess beginnt mit einer Schalendicke von 8% des Partikelradius für die

250 Partikelansammlung. Diese Annahme der Schalendicke zeigt noch starke Abweichungen vom experimentellen Ergebnis, während eine Reduktion auf 4% einen verbesserten Trend zeigt. Da das Experiment hierüber nicht ausreichend angenähert werden kann, wird die Partikelanzahl auf 500 Core-Shell-Partikel erhöht und ebenfalls mit 4% Schalendicke gerechnet. Die Idee dahinter ist, die aktive Oberfläche zu vergrößern und zu untersuchen, ob eine Erhöhung der Anzahl der Kontakte, die mit einer Erhöhung der Partikelzahl einhergeht, einen Einfluss auf den Spannungsverlauf innerhalb des Systems hat. Das Ergebnis zeigt ein ähnliches Spannungsergebnis wie bei der Struktur mit 250 Partikeln. Der Verlauf der Lastkurve unterscheidet sich jedoch in der Steigung im mittleren Dehnungsbereich. Der Grund für das nachgiebigere Verhalten liegt in der geringeren Anfangspackungsdichte von 0.621 der Ausgangsstruktur mit 500 Partikeln. Eine Variation des Verhältnisses $\hat{R}_{shell}/R_{CS} = [0.02, 0.03, 0.04, 0.06]$ sowie eine gemischte Kombination von 0.02 mit 0.04, die zufällig zugeordnet wurden, zeigen alle bis auf 0.06 eine Verbesserung, d.h. die Spannungsantwort nimmt mit dünner werdenden Schalen zu. Das Verhältnis 0.06 führt zu einer größeren Abweichung vom realen makroskopischen Spannungsverhalten aus dem Experiment. Das Verhältnis von 0.025 liefert in diesem Fall die beste Annäherung. Die Kombination von 0.02 mit 0.04 zeigt ebenfalls eine gute Annäherung und integriert gleichzeitig das Verhältnis, das der Rückrechnung des Experiments aus Kapitel 5.2.1 mit dem Wert von 0.045 sehr nahe kommt. Eine Variation der Verteilung der Verhältniswerte ermöglicht damit eine immer bessere Annäherung an das experimentelle Ergebnis. Auf diese Weise kann der Modellierungsansatz der Core-Shell-Kontaktformulierung immer besser an die Realität der ungleichmäßigen Verteilung des Binder-Leitruß-Gemischs im Porenraum und auf dem Aktivmaterial einer realen LIB-Elektrodenstruktur angepasst werden. Die Anwendung des Core-Shell-Modells zur Nachbildung des mechanischen Elektrodenverhaltens während des Kalandrierens wird durch diese Ergebnisse bestätigt und zeigt, dass die Idee einer Modellierung des Binder-Leitruß-Gemischs in Form einer Schale für das mechanische Verhalten gerechtfertigt ist.



	Partikelanzahl	\hat{R}_{Shell}/R_{CS}	Packungsfaktor (CS)	Packungsfaktor (AM)
Experiment	5.7 Mio. —			
Core-Shell Modell	250 —	0.04	0.632	0.564
		0.08		0.496
	500 ●	0.02	0.621	0.595
		0.025		0.586
		0.02 und 0.04		0.578
		0.03		0.578
		0.04		0.560
	0.06		0.526	

Abbildung 5.35: Nachahmung einer Kalandrierung über eine kraftgesteuerte experimentelle Kompression einer Elektrode sowie über eine DEM-Simulation unter Verwendung der dynamischen Routine mit dem Core-Shell Modellansatz. DEM-Modellangaben: CS (Tabelle 4.2, NMC, ρ^{scaled} , PVDF, ρ^{scaled}), Belastungstyp: (II)-BCT, Radius $R_{CS} = 0.005\text{mm}$, Zeitschrittweite: $\Delta t \approx 1.0 \cdot 10^{-5}\text{s}$, Dehnrates $\dot{\epsilon} = 0.1\text{s}^{-1}$, Variation \hat{R}_{Shell}/R_{CS} , pf CS: Packungsfaktor Core-Shell Partikel, pf AM: Packungsfaktor Aktivmaterial-Partikel (Kern).

6 Effektive Transporteigenschaften unter Einbindung eines Binder-Leitruß-Gemischs

Zu den effektiven Transporteigenschaften der positiven Elektrode einer Lithium-Ionen-Batterie (LIB) zählen die elektronische und ionische Leitfähigkeit entlang der Festphase und der Porenphase. Sie folgen beide dem Gesetz der Ladungserhaltung, welches zu den physikalischen Erhaltungssätzen gehört. Es besagt, dass in einem geschlossenen System die Ladung konstant bleibt. Unter Einfluss eines äußeren Potentialunterschieds fließt intern ein elektrischer Strom. Für eine Berechnung der jeweiligen effektiven Leitfähigkeiten für Elektronen und Ionen werden die feste Phase, d.h. das Aktivmaterial und das Binder-Leitruß-Gemisch einerseits, und die Porenphase andererseits getrennt betrachtet. Die Substanzen der jeweiligen Phase gelten als das leitende Medium von Elektronen e^- und Lithium-Ionen Li^+ . Die geometrische Struktur der Festphase bestimmt die Windung der Porenphase. Einen verstärkten Einfluss hat das Kalandrieren bei der Herstellung der positiven Elektrode. Während der mechanischen Verdichtung der Festphase verbessert sich zwar deren elektronische Leitfähigkeit durch die Zunahme der perkolierten Pfade und der Verbesserung der Kontaktbedingungen, gleichzeitig verkleinert sich aber der Porenraum, wodurch der Ionenfluss beeinträchtigt wird. Zusätzlich hat das Kalandrieren Auswirkungen auf die Größe der aktiven Oberfläche, der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial. Hier findet der wesentliche elektrochemische Prozess statt: die (De-)Interkalation von Lithium in Form von Atomen bzw. Ionen, wodurch der Stromkreis in der Batterie geschlossen wird. Leistung, Lebensdauer und Energie einer LIB hängen von den Prozessen auf der Mikroebene ab [173–176]. Es ist daher unbedingt erforderlich,

ein gemeinsames Optimum für beide Leitfähigkeiten mittels der Verdichtung anzustreben, d.h. ein "Gleichgewicht" der Perkolationspfade in der Festphase und in der Porenphase.

Zur Berechnung der effektiven Transporteigenschaften wird die Widerstands-Netzwerk Methode nach [3] herangezogen. Der Verfahrensablauf ist in [177] im Detail niedergeschrieben. An dieser Stelle wird ein allgemeiner Überblick gegeben.

6.1 Widerstands-Netzwerk Methode

Ein in der Physik essentielles Konzept ist das der Erhaltungsgrößen. Zu ihnen zählen u.a. die Energie, der (Dreh-) Impuls sowie die Ladung. Sie werden durch sogenannte Zustandsgrößen beschrieben, die von Ort und Zeit abhängig sind. Für den Fall der Ladungserhaltung muss die entsprechende Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} q + \nabla \mathbf{i} = 0 \quad (6.1)$$

erfüllt werden. Sie ist über die Ladungsdichte q und Stromdichte \mathbf{i} definiert. Für ein stationäres Problem ist die vorliegende Gleichung (6.1) zeitunabhängig und es folgt

$$\nabla \mathbf{i} = 0. \quad (6.2)$$

Die Stromdichte \mathbf{i} lässt sich über das Ohm'sche Gesetz [130], einem linearen Zusammenhang zwischen Flussdichte und antreibender thermodynamischer Kraft, schreiben als

$$\mathbf{i} = \kappa_{el} \mathbf{E}, \quad (6.3)$$

das in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit $\kappa_{el} = 1/\rho_R$, mit ρ_R als spezifischem Widerstand, und der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} steht. In der Elektrostatik lässt sich letztere Größe über den Potentialgradienten $\nabla\varphi$ ausdrücken, mit

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi. \quad (6.4)$$

Wird Gleichung (6.4) in (6.3) eingesetzt, folgt daraus die Materialgleichung

$$\mathbf{i} = -\kappa_{el}\nabla\varphi, \quad (6.5)$$

mit der der Transportvorgang, hier für den elektronischen Transport, beschrieben werden kann. Aus der Kontinuumsformulierung (6.5) folgt mit Übergang vom Kehrwert der spezifischen Leitfähigkeit κ_{el} das Ohm'sche Gesetz für den Widerstand R eines Leiters:

$$U = R \cdot I. \quad (6.6)$$

Hier ist I der elektrische Strom im Leiter und U die über ihn abfallende elektrische Spannung.

Die **Widerstands-Netzwerk Methode** beschreibt ein Netzwerk aus Potentialknoten und Widerständen [177]. Unter Anschluss eines äußeren Potentials entsteht innerhalb des Systems ein elektrischer Strom, der einen Ausgleich des Potentialunterschieds anstrebt. Es lässt sich ein effektiver Widerstand R_{eff} des Gesamtsystems ermitteln, worüber ebenfalls die effektive Leitfähigkeit κ_{eff}

$$\kappa_{eff} = \frac{1}{R_{eff}} \frac{L_{dom}}{A_{dom}}, \quad (6.7)$$

hier für ein rechteckiges Gebiet¹ mit der Länge L_{dom} und Querschnittsfläche A_{dom} , berechnet werden kann. Die Einheit ist [$S \text{ m}^{-1}$]. In der Form (6.7) kann

¹ Das Gebiet entspricht in dieser Arbeit der virtuellen Box, die ebenfalls in der DEM als Rechenraum angenommen wird.

das Ohm'sche Gesetz für ein Netzwerk aus Knoten und Widerständen verwendet werden. Das Netzwerk baut sich aus Potentialknoten $N \in \mathbb{N}$ auf, die untereinander über Widerstandskanten R vernetzt sind. Der Widerstand $R^{i,j}$ verbindet die Knoten N^i und N^j miteinander. Jedem Potentialknoten N^i des Systems ist ein Potential φ^i zugeordnet. Zwischen zwei Knoten N^i und N^j existiert ein Potentialunterschied, der sich über die vorhandene elektrische Spannung $U^{i,j}$ zwischen diesen Knoten ausdrücken lässt, $\varphi^i - \varphi^j = U^{i,j}$. Der Potentialunterschied ruft einen elektrischen Strom $I^{i,j}$ hervor, der das Ziel eines Ladungsausgleichs verfolgt. Nach dem Ohm'schen Gesetz aus Gleichung (6.6) gilt folgender Zusammenhang für zwei beliebige Knotenpunkte N^i und N^j :

$$I^{i,j} = \frac{U^{i,j}}{R^{i,j}} = \frac{\varphi^i - \varphi^j}{R^{i,j}}. \quad (6.8)$$

Das Kirchhoff'sche Gesetz besagt, dass die Summe aller an einem Knotenpunkt hinein- und hinausfließenden Ströme:

$$I^i = \sum_{j=1}^{M_i} I^{i,j} = 0 \quad (6.9)$$

gleich dem Wert Null ist. Der Knotenpunkt N^i hat $M_i \in \mathbb{N}$ Nachbarknoten, die es in Bezug auf das gesamte Netzwerk zu berücksichtigen gilt. Daraus folgt

$$I^i = \sum_{j=1}^{M_i} I^{i,j} = \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\varphi^i - \varphi^j}{R^{i,j}}, \quad (6.10)$$

woraus ein lineares, zu lösendes Gleichungssystem resultiert. Die mathematische Prozedur ist [177] zu entnehmen.

Für jeden leitfähigen Rand wird jeweils ein Randknoten angenommen. Hier werden N^0 und N^1 für das Gesamtsystem gewählt. Aufgrund eines vorgegebenen Potentialunterschieds ($\varphi^0 - \varphi^1$) fließt zwischen diesen Knotenpunkten innerhalb

des Systems ein Gesamtstrom, den es zu bestimmen gilt. Dafür sind zunächst alle Knotenpunktpotentiale φ^i zu ermitteln. Daraus ergibt sich der effektive Strom I_{eff} als Summe aller Ströme, die in den Randknoten N^0 fließen:

$$I_{eff} = \sum_{j=1}^{M_i} I^{0,j} = \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\varphi^0 - \varphi^j}{R^{0,j}}. \quad (6.11)$$

Nach dem Ohm'schen Zusammenhang aus Gleichung (6.6) lässt sich der effektive Widerstand durch

$$R_{eff} = \frac{U^{0,1}}{I_{eff}} \quad (6.12)$$

bestimmen und das liefert die notwendigen Informationen zur Berechnung der effektiven Leitfähigkeit κ_{eff} nach Gleichung (6.7).

Das geschilderte allgemeine Prinzip der Widerstands-Netzwerk Methode ist in

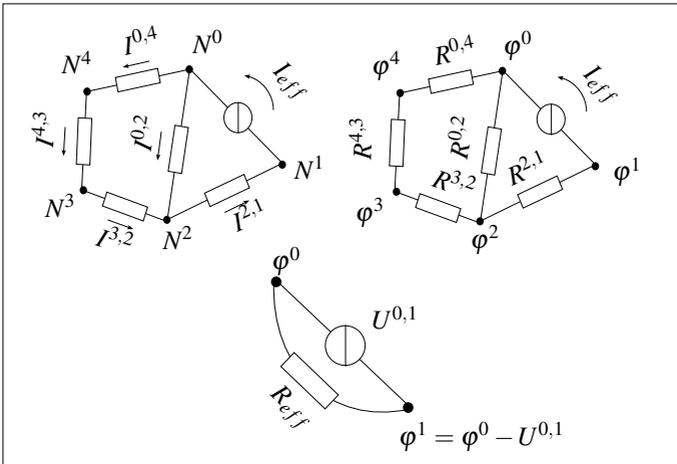


Abbildung 6.1: Prinzip der Widerstands-Netzwerk Methode [4].

Abbildung 6.1 visualisiert. Sie lässt sich auf das System einer LIB-Elektrode

während dem Kalandrieren anwenden, d.h. zu festgelegten Kompressionszuständen. Die effektive elektronische sowie ionische Leitfähigkeit über die Festphase und den Porenraum lassen sich auf diese Weise bestimmen. Die vorhandene Struktur wird dafür in zwei Widerstands-Netzwerke verwandelt, die sich jeweils an der geometrischen Konfiguration des leitenden Mediums, Aktivmaterial und/oder Binder-Leitruß-Gemisch oder Elektrolyt, orientieren.

Widerstands-Netzwerk der Festphase In bisherigen Arbeiten [4, 14] entsprechen die Partikel im numerischen Modell ausschließlich dem Aktivmaterial. Die Transformation in ein Widerstands-Netzwerk beruht darauf, dass der Zentrumspunkt der sphärischen Partikel als Knotenpotentialpunkt N^i gekennzeichnet wird. Ihm wird ein noch unbekanntes Potential φ^i zugewiesen. Im Kontaktfall zweier Partikel i und j bildet sich eine mechanische Kontaktfläche aus. Für Kugeln ist sie kreisförmig und lässt sich über den Kontaktradius r_c charakterisieren. Die Kontaktzone beeinträchtigt den Transportwiderstand der Elektronen, was in der Widerstands-Netzwerk Methode über die dortige Widerstandskante $R^{i,j}$ berücksichtigt wird. Für den elektronischen Widerstand $R^{i,j}$ zweier Partikel i und j folgt nach [15]

$$R^{i,j} = \frac{1/\kappa^i + 1/\kappa^j}{4r_c}. \quad (6.13)$$

Je kleiner die Kontaktfläche, desto höher der Widerstand, der dem Elektronenfluss entgegenwirkt. Die mechanische Kontaktfläche orientiert sich am jeweiligen Kontaktmodell. Die Hertz'sche Theorie beschreibt den Kontaktradius über Gleichung (4.2) und berücksichtigt auf diese Weise die Partikeldeformationen im Bereich der Kontaktzone.

Nach diesem Vorgehen erfolgt der Aufbau des zugehörigen Widerstands-Netzwerks, der das System der Festphase kennzeichnet. Dieser ist in Abbildung 6.2 visualisiert. Jegliche Randknoten gilt es zu identifizieren. Die Richtung des gesuchten Elektronenflusses ist im Vorfeld festzulegen und die Randbedingungen von äußeren Potentialen φ^0 und φ^1 sind zu wählen. Mit Hilfe des Hoshen-Kopelman-Algorithmus [178–181] lassen sich perkolierte, durchgängige Pfade

und Partikelcluster ausfindig machen. Gleichung (6.10) wird für jeden Partikelkontakt aufgestellt, woraus ein lineares Gleichungssystem resultiert. Dieses gilt es zu lösen, um die Knotenpotentiale zu berechnen und schlussendlich die effektive Leitfähigkeit κ_{eff} des Systems zu erhalten. In [4, 14] wird die Methode mittels der Analogie des vorliegenden stationären Problems der Ladungserhaltung zu der des stationären Temperaturproblems verifiziert.

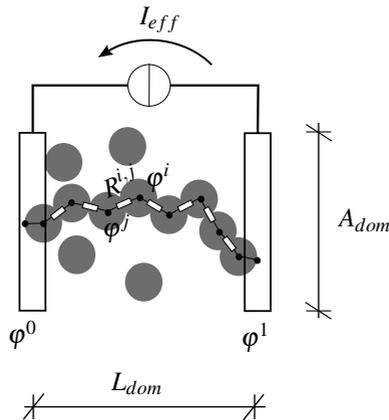


Abbildung 6.2: Perkoliertes Netzwerk der Festphase mit Knotenpotentialen φ^i, φ^j und Widerstandskante $R^{i,j}$ in der vorgegebenen Domäne [4].

Widerstands-Netzwerk der Porenphase Der Porenraum der Elektrode wird durch den Aufbau der Festphase vorgegeben. Unter der Annahme von sphärischen Partikeln, die eine konvexe Körperform besitzen, ist der verbleibende Hohlraum mit Verengungen oder sogenannten Flaschenhälsen versehen. Sie besitzen an den Stellen, an denen der direkte Abstand zweier benachbarter Teilchen am kürzesten ist, ihre geringste Querschnittsfläche. Sie beeinflusst wesentlich den zu passierenden Weg der Ionen. Unter Einfluss fortschreitender Kompression nimmt die Gewundenheit der Struktur zu und erschwert den Ladungsfluss zusätzlich. Anhand der Kenntnis der einzelnen Partikelzentrumspositionen im Raum und deren Radien lässt sich auf den verbleibenden Porenraum schließen. Dieser verzweigte Raum kann mit einer Laguerre-Tessellation zerlegt werden,

einer Verallgemeinerung der Voronoi-Zerlegung [15, 182]. Das Vorgehen ist in [4, 177] beschrieben. Die Voronoi-Tessellation entspricht einer geometrischen Diskretisierung des Porenraums, d.h. einer Unterteilung des Raums in Zellen, den Voronoizellen (siehe Abbildung 6.3). Die räumlichen Zellen I werden isolierten

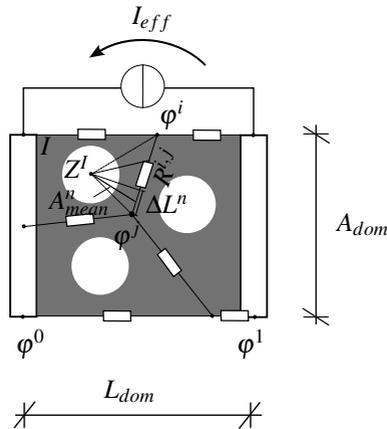


Abbildung 6.3: Voronoi-Tessellation der Porenphase mit Knotenpotentialen φ^i, φ^j und Widerstandskante $R^{i,j}$ in der vorgegebenen Domäne. Kennzeichnung der geometrischen Unterteilung in Sub-Elemente [4].

Punkten Z^l zugewiesen, welche mit den Zentrumscentren der einzelnen Partikel zusammenfallen. Das Zentrum einer Zelle ist damit gekennzeichnet. Ein beliebiger Punkt, der sich zwischen Z^l und Z^j befindet, wird der Zelle zugeordnet, zu deren Zentrum er den kürzesten direkten Abstand hat. Ein konvexes Polyeder entspricht der Form einer Zelle im dreidimensionalen Raum. Für eine Porenzelle wird der Raum, den die Partikel einnehmen, abgezogen. In Summe ergeben alle Porenzellen den Porenraum. Die Kanten und Seiten der benachbarten Polyeder liegen aufeinander und befinden sich in einem optimalen, ausgewogenen Abstand zu den Zentren Z . Die gemeinsamen Polyedereckpunkte kennzeichnen die Voronoi-knoten und repräsentieren das Zentrum einer Pore, das, unter Anwendung der Widerstands-Netzwerk Methode, einem Potentialknoten N entspricht. Ihm wird jeweils ein Potential φ zugewiesen. Zwei Porenzentren N^i und N^j sind über eine Widerstandskante $R^{i,j}$ miteinander verbunden. Nach diesem Vorgehen resultiert

ein Widerstands-Netzwerk für den Porenraum. Die Implementierung im insituts-internen Code *kitGran* greift auf die Open-Source Bibliothek VORO++ [183] zurück.

Der geometrische Einfluss der Struktur, hier speziell der Flaschenhalse, fließt über die Definition einer Widerstandskante $R^{i,j}$ ein. Die Flaschenhalse oder Verengungen werden jeweils durch die Polyederkanten zerlegt. Der zu einer Voronoizelle zugehörige Bereich des Flaschenhalses wird in Sub-Elemente unterteilt. Das Vorgehen folgt [4]. Die Berechnung von Teilwiderständen der einzelnen Sub-Elemente ist erforderlich, die letztlich den Gesamtwiderstand der Widerstandskante $R^{i,j}$ zwischen den Knoten N^i und N^j als Parallelschaltung der einzelnen Sub-Element-Teilwiderstände beschreibt. Die Ermittlung der Teilwiderstände erfolgt über eine erneute Zerlegung der Sub-Elemente in n Inkremente der Länge ΔL^n mit zugehöriger mittlerer Schnittfläche A_{mean}^n . Für einen inkrementellen Widerstand gilt

$$\Delta R_p^n = \rho_R \frac{\Delta L^n}{A_{mean}^n} \quad (6.14)$$

mit dem spezifischen Widerstand ρ_R . Über eine Serienschaltung der inkrementellen Widerstände errechnet sich der Teilwiderstand eines Sub-Elements

$$\Delta R_p^{i,j} = \sum_{k=1}^n \Delta R_p^k. \quad (6.15)$$

Für den Gesamtwiderstand aus $m \in \mathbb{N}$ Sub-Elementen folgt

$$R^{i,j} = \left(\sum_{p=1}^m \frac{1}{\Delta R_p^{i,j}} \right)^{-1}, \quad (6.16)$$

der damit die räumliche Beschaffenheit der einzelnen Verengungen des Porenraums berücksichtigt.

Der weitere Ablauf gleicht dem des Festphasennetzwerks. Randknoten auf einander gegenüberliegenden Seiten werden ausfindig gemacht und die Randbedingungen, unter der Vorgabe äußerer Potentiale φ^0 und φ^1 , werden auferlegt. Für jede Widerstandskante $R^{i,j}$ existiert eine Gleichung (6.10), woraus in Summe ein

lineares Gleichungssystem resultiert, das es zu lösen gilt. Final resultiert daraus die effektive Leitfähigkeit κ_{eff} des Porenraums.

6.1.1 Berechnung der effektiven Transporteigenschaften unter Einbindung des Binder-Leitruß-Gemischs

Die genaue Lage und Form des Binder-Leitruß-Gemischs ist bis heute Gegenstand der Forschung. Der Einfluss von fein verteiltem, nanoskaligem Leitruß ist für die Mechanik weitgehend unbekannt, weshalb in dieser Arbeit nur das viskoelastische mechanische Materialverhalten des Bindemittels stellvertretend für die Binder-Leitruß-Phase in der mechanischen Verdichtung betrachtet wird. Der Leitruß ist jedoch für die elektronische Leitfähigkeit der Kathode relevant und verbessert diese deutlich. Das Aktivmaterial ist im Vergleich zum Leitruß nur mäßig elektrisch leitfähig [184–186]. Aus diesen Gründen wird für die Berechnung der elektronischen Transporteigenschaften in diesem Kapitel die Gegenwart von Leitruß im Binder durchaus berücksichtigt.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die effektiven Transporteigenschaften des Binder-Leitruß-Gemischs während einer mechanischen Verdichtung mit Hilfe der Widerstands-Netzwerk Methode zu bestimmen und an experimentelle Daten anzupassen. Zwei Modellierungsansätze werden dabei miteinander verglichen:

Abbildung 6.4 zeigt die Initialstrukturen vor einer Berechnung mit der DEM als Ansammlung von Core-Shell Partikeln in (a) und Aktivmaterialpartikeln in (b). In (a) wird das Aktivmaterial durch die Kerne abgebildet und das Binder-Leitruß-Gemisch liegt als Schalen vor. In (b) wird eine Konfiguration bestehend aus reinen Aktivmaterialteilchen gezeigt, deren Abmessungen denen der Kerne aus (a) entsprechen. Das Volumen $V_{Core} = V_{AM}$, das die elastischen Aktivmaterialpartikel einnehmen, ist in (a) und (b) identisch. Das Binder-Leitruß-Gemisch ist in (b) als zusätzliche Phase c im Porenraum V_{Pore} abgebildet und belegt einen

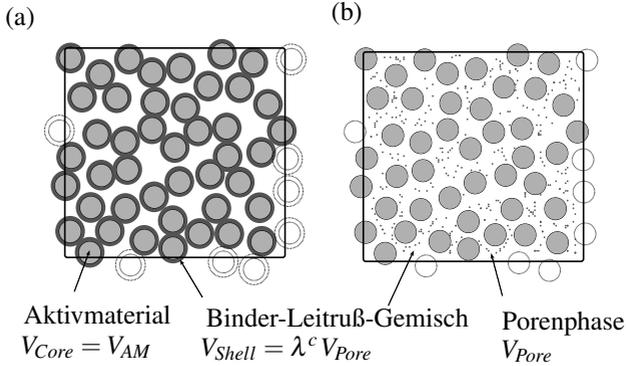


Abbildung 6.4: Darstellung der volumetrischen Verteilung der beiden Modellansätze: (a) Core-Shell Partikelmodell. Die Kerne repräsentieren das Aktivmaterial und die Schalen das Binder-Leitruß-Gemisch. (b) Aktivmaterial-Partikelkonfiguration. Die kugelförmigen Partikel repräsentieren das Aktivmaterial. Im Porenraum wird das Binder-Leitruß-Gemisch als zusätzliche Phase angenommen. Es wird als volumetrischer Anteil des Porenraums einbezogen.

Volumenanteil λ^c von V_{Pore} . Dies bedeutet, dass es keinen Einfluss auf die Gewundenheit der Porenphase hat, aber das für den Ionentransport verfügbare Volumen um den Anteil λ^c reduziert. Das Volumen der Schalen V_{Shell} in (a) steht in folgender Beziehung zu dem Volumenanteil λ^c des Porenraums V_{Pore} in (b):

$$\lambda^c = V_{Shell}/V_{Pore}. \quad (6.17)$$

Der Porenraum

$$V_{Pore} = V_{Box} - V_{Core} \quad (6.18)$$

ist der verbleibende Raum des betrachteten Volumenelements V_{Box} in (b), der neben dem Raum, den die Aktivmaterialteilchen besetzen, verbleibt. Werden (a) und (b) miteinander in Verbindung gebracht, ist

$$V_{Shell} = V_{CS} - V_{Core} \quad (6.19)$$

in V_{Pore} enthalten.

Die in Abbildung 6.4 gezeigten Modellansätze werden für Kompressionsberechnungen mit der DEM herangezogen. Der Core-Shell Ansatz (a) nutzt das Core-Shell Normalkontaktmodell zur mechanischen Berechnung. Die Konfiguration aus Aktivmaterialteilchen in (b) greift auf das Hertz'sche Feder-Dämpfer Modell zur Beschreibung von rein elastischem Materialverhalten zurück. Für den Fall (b) ist unbedingt darauf zu achten, dass die quasi-statische DEM-Routine gewählt wird, da diese Ansammlungen von Aktivmaterialpartikeln mit hoher Wahrscheinlichkeit eine initiale Packungsdichte von weniger als 0.61 aufweisen (wie in den folgenden Untersuchungen gezeigt wird), dem minimalen Packungsfaktor einer initialen Struktur, die für die dynamische DEM-Routine relevant ist (siehe Kapitel 4.4.2). Während fortschreitender Kompression werden die schrittweise verdichteten Strukturen aus (a) und (b) der RN-Methode bereitgestellt: Für (a) wird ein Oberflächenleitfähigkeitsmodell [4] als Erweiterung der RN-Methode verwendet. Damit kann die elektronische Leitfähigkeit des Binder-Leitruß-Gemischs entlang der Oberfläche/Schale der Aktivmaterialpartikel berechnet werden. Aufgrund der hier betrachteten mechanischen Verdichtung ist für die DEM- und RN-Berechnungen die mechanische Kontaktfläche bzw. der Kontaktradius relevant, der für den Core-Shell-Ansatz gemäß Gleichung (5.48) berechnet wird. Für (b) basiert das Ergebnis der elektronischen Leitfähigkeit des Binder-Leitruß-Gemischs auf der Annahme einer zusätzlichen elektronisch leitfähigen Phase c im Porenraum [4] und wird durch die Flaschenhalse im Porenraum beeinflusst.

Beide Berechnungsvarianten als Erweiterungen der Widerstands-Netzwerk Methode zur Ermittlung der effektiven Transporteigenschaften von Oberfläche und Phase im Porenraum werden hier in ihrer Theorie allgemein dargestellt.

6.1.1.1 Einbindung des Binder-Leitruß-Gemischs in der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel

Für mechanische Verdichtungssimulationen, die im Rahmen der DEM stattfinden, stellt die Schale im Core-Shell Modellierungsansatz das Binder-Leitruß-Gemisch dar. Während hier lediglich die viskoelastischen Materialeigenschaften des Bindemittels für das mechanische Problem betrachtet werden, liefern die Rußpartikel einen wesentlichen Beitrag zur Berechnung der effektiven Leitfähigkeit. Das Oberflächenleitfähigkeitsmodell der RN-Methode aus [4] wird verwendet, um die effektive Leitfähigkeit der Binder-Leitruß-Phase in den Schalen zu berechnen.

Effektive Oberflächenleitfähigkeit zweier sphärischer Partikel in Kontakt

Von Interesse ist die effektive Leitfähigkeit entlang der Oberfläche zweier sich kontaktierender Partikel i und j . Infolge einer mechanischen Verdichtung mit der DEM, wird ein Kontakt durch eine geometrische Überlappung δ_n^{ij} beschrieben. In [4, 187] wird das Transportproblem entlang der Partikeloberflächen untersucht. Veranschaulicht ist die Geometrie für ein sich überlappendes Kontaktpaar nach dem Vorgehen in der DEM in Abbildung 6.5. Abgebildet ist demnach der geometrische Kontaktradius r_c^{geo} infolge der geometrischen Überlappung.

Der zugehörige Oberflächenwiderstand zweier sich überlappendender Partikel ist

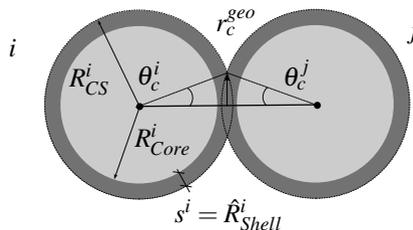


Abbildung 6.5: Visualisierung der geometrischen Verhältnisse für einen Core-Shell Partikelkontakt. Darstellung des Kontaktwinkels θ_c als Funktion der Kontaktfläche. Die geometrische Betrachtung kann in die mechanische Kontaktfläche transformiert werden.

definiert als

$$R_{surf} = \frac{\rho_{surf}}{2\pi} \ln\left(\frac{\tan(\theta_t/2)}{\tan(\theta_c/2)}\right). \quad (6.20)$$

Dabei steht ρ_{surf} für den elektrischen spezifischen Oberflächenwiderstand und θ_t und θ_c für den Transport- bzw. Kontaktwinkel. Für den Kontaktwinkel gilt $\theta_c^i = \sin^{-1}(r_c/R^i)$ für Partikel i , wobei für den Core-Shell Ansatz Gleichung (5.10) den Kontaktradius r_c beschreibt. Zur Berechnung von θ_t wird auf [4] verwiesen. Er resultiert aus den Lagebeziehungen aller mit Partikel i in Kontakt stehenden Nachbarpartikeln. Die Winkelabhängigkeit beschreibt den Widerstand R_{surf} aus Gleichung (6.20), dass die Elektronen vollständig über die Oberfläche der Teilchen fließen, was durch die Winkel θ_t und θ_c mit $\theta_t = (\theta_c, 90^\circ]$ ausgedrückt wird. Der spezifische Oberflächenwiderstand folgt der Vorschrift [4, 187]

$$\rho_{surf} = \frac{1}{\kappa_{surf} \cdot s}, \quad (6.21)$$

wobei κ_{surf} die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche und s die Dicke der Oberfläche bzw. Schale ist. Die Beziehung zwischen dem Core-Shell DEM-Modell und dem RN-Modell lautet: $s = \hat{R}_{Shell}$. Der resultierende Oberflächenwiderstand zweier sich kontaktierender Partikel i und j wird durch eine Reihenschaltung der einzelnen Oberflächenwiderstände beider Partikel definiert:

$$\begin{aligned} R_{surf}^{i,j} &= R_{surf}^i + R_{surf}^j \\ &= \frac{1/(\kappa_{surf}^i s^i)}{2\pi} \ln\left(\frac{\tan(\theta_t^{i,j}/2)}{\tan(\theta_c^i/2)}\right) + \frac{1/(\kappa_{surf}^j s^j)}{2\pi} \ln\left(\frac{\tan(\theta_t^{i,j}/2)}{\tan(\theta_c^j/2)}\right). \end{aligned} \quad (6.22)$$

Bei einer Partikelansammlung ist es möglich, dass ein Partikel i mit mehreren benachbarten Partikeln j, k, m in Kontakt steht. Die Berechnung des Ladungsflusses zwischen i und j wird durch die zusätzlichen Kontakte dahingehend beeinflusst, dass der 'rechte' und der 'linke' Winkel eines Kontaktes im Allgemeinen nicht mehr gleich sind. Dies wird durch eine Mittelung der Transportwinkel von i und j berücksichtigt [4].

Der Aufbau dieses Widerstands-Netzwerkes ist analog zum Aufbau des Widerstands-Netzwerkes der festen Phase und ist in Abbildung 6.6 schematisch dargestellt. Details sind in [4] zu finden.

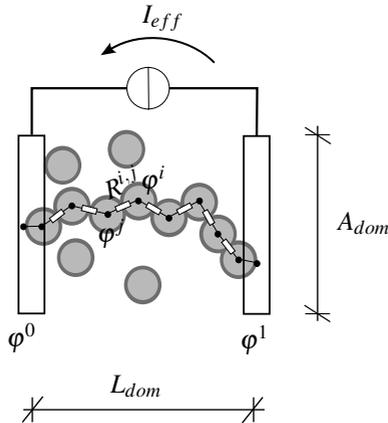


Abbildung 6.6: Perkoliertes Netzwerk speziell der Binder-Leitruß-Phase entlang der Partikeloberflächen mit Knotenpotentialen φ^i, φ^j und Widerstandskante $R^{i,j}$ in der vorgegebenen Domäne [4].

6.1.1.2 Einbindung des Binder-Leitruß-Gemischs als prozentualer Anteil der Porenphase der Aktivmaterialpartikel

Eine alternative Einbindung des Binder-Leitruß-Gemischs wird in [4] als zusätzliche Phase c im Porenraum vorgestellt. Gesucht ist der effektive Widerstand der Porenphase unter der Annahme eines gemischten Mediums, dessen unterschiedliche Phasen nicht miteinander interagieren. Das Vorgehen gleicht dem der herkömmlichen Berechnung der effektiven Transporteigenschaften in der Porenphase (vgl. Abschnitt 6.1). Der Unterschied liegt in der Berücksichtigung der Phase

c. Dies geschieht durch Modifikation der Gleichung (6.14) für den Widerstand eines Inkrements der Länge ΔL^n zu

$$\Delta R_m^{n,c} = \frac{\rho_R^c}{\lambda^c} \frac{\Delta L^n}{A_{mean}^n}, \quad (6.23)$$

mit dem spezifischen Widerstand ρ_R^c der Phase c . Der Faktor λ^c steht für den Volumenanteil der Phase c innerhalb eines Sub-Elements. Die Teilwiderstände der Sub-Elemente errechnen sich analog zu Gleichung (6.15)

$$R_{m,c}^{i,j} = \sum_{k=1}^n \Delta R_m^{k,c}. \quad (6.24)$$

Final lässt sich wie in Gleichung (6.16) der Widerstand des Flaschenhalses als Parallelschaltung aller Teilwiderstände der Sub-Elemente ausdrücken

$$R_{mix,c}^{i,j} = \left(\sum_{p=1}^m \frac{1}{R_{p,c}^{i,j}} \right)^{-1}. \quad (6.25)$$

Der Wert von $R_{mix,c}^{i,j}$ bezieht sich ausschließlich auf die Phase c , die dem Binder-Leitruß-Gemisch entspricht. Das relevante Netzwerk ist in Abbildung 6.7 illustriert.

6.1.1.3 Gegenüberstellung der Modellierungsansätze

Das Oberflächenleitfähigkeitsmodell der RN-Methode konzentriert sich auf das Widerstandsnetzwerk der festen Phase, d.h. hier aller Core-Shell-Partikel im System. Der Widerstand entlang der Oberfläche/Schale, die das Binder-Leitruß-Gemisch darstellt, wird nach der Gleichung (6.22) berechnet. Bei Annahme, dass die Binder-Leitruß-Phase homogen im Porenraum verteilt ist, stellt ein Partikelsystem aus reinem Aktivmaterial die Festphase dar. Für das zugehörige RN-Modell muss das Widerstandsnetzwerk für den Porenraum der Aktivmaterialpartikel aufgebaut werden.

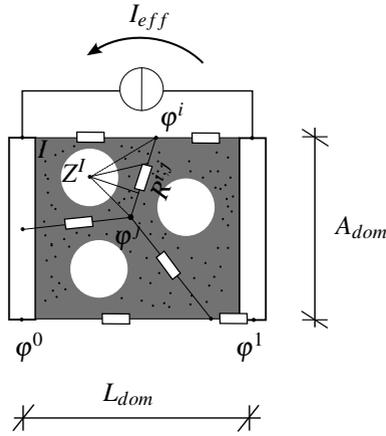


Abbildung 6.7: Voronoi-Tessellation der Porenphase mit homogen verteilter Binder-Leitruß-Phase im Porenraum mit Knotenpotentialen φ^i, φ^j und Widerstandskante $R^{i,j}$ in der vorgegebenen Domäne. Kennzeichnung der geometrischen Unterteilung in Sub-Elemente [4].

Um die Ergebnisse dieser beiden Modellansätze miteinander vergleichen zu können, gilt für die Radien der monodispersen Konfigurationen $R_{Core}^{(a)} = R^{(b)}$ mit Bezug auf Abbildung 6.4. Die materialspezifischen Kennwerte, d.h. die Leitfähigkeiten κ_{surf} nach Gleichung (6.21) und κ^c nach Gleichung (6.23), mit $\kappa^c = 1/\rho_R^c$, sind gleich zu wählen. Für reinen Ruß werden sie nach den Vorgaben der Autoren von [188] zu 1000.0 Sm^{-1} gewählt. In einer realen Elektrodenstruktur besteht jedoch die Möglichkeit, dass der Binder die Perkolationspfade der dispergierten Rußpartikel beeinflusst. Dies würde den Wert der Leitfähigkeit verringern. Für erste Annäherungen an reale Messwerte des Widerstandes einer Elektrodenstruktur dient die Vorgabe $\kappa_{CBD} = 1000.0 \text{ Sm}^{-1}$ aus [188] als grobe Orientierung. Ausgangspunkt der folgenden Simulationen ist jeweils eine Core-Shell Partikelkonfiguration als Initialstruktur. Daraus kann der Volumenanteil des Binder-Leitruß-Gemischs in beiden Modellansätzen aus Abbildung 6.4 ermittelt werden. Für das Core-Shell-Modell entspricht dieser Volumenanteil dem Packungsfaktor $pf_{Shell} = V_{Shell}/V_{Box}$, den die Schalen vom gesamten Boxvolumen einnehmen. Für die Modellierung mit einer Phase im Porenraum wird der Volumenanteil der Phase $\lambda^c = V_c/V_{Pore}$ dementsprechend als Anteil vom Porenraum ausgedrückt.

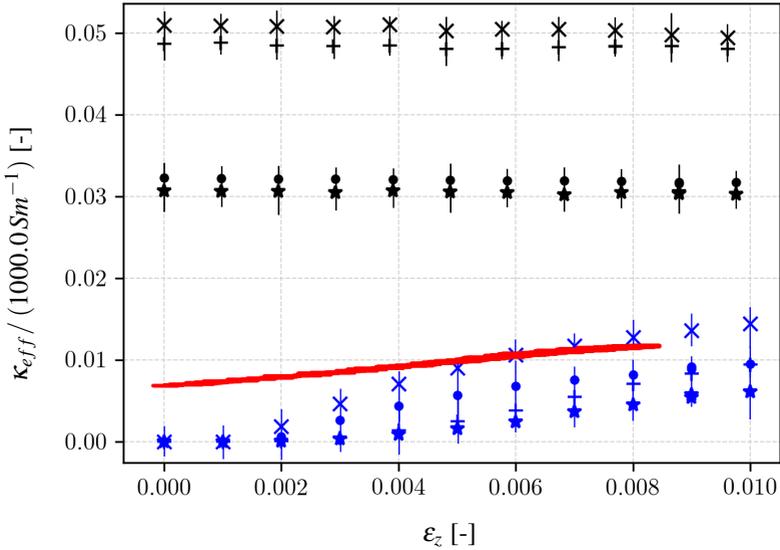
Die Beziehung zwischen den beiden Modellansätzen ist durch die Gleichung (6.17) definiert und besagt, dass der Volumenanteil, den alle Schalen in der Core-Shell-Konfiguration am Boxvolumen einnehmen, gleich dem Volumenanteil der Phase c des Porenraums der Kern-, d.h. Aktivteilchenkonfiguration ist. Dieser Volumenanteil λ^c nach Gleichung (6.17) kann in Abhängigkeit von der Core-Shell-Konfiguration wie folgt beschrieben werden:

$$\lambda^c = \frac{pf_{Shell}}{pf_{Pore}} = \frac{\left(1 - (R_{Core}/R_{CS})^3\right) pf_{CS}}{1 - (R_{Core}/R_{CS})^3 pf_{CS}}. \quad (6.26)$$

Für die detaillierte Herleitung von Gleichung (6.26) wird auf Anhang A-A.2 verwiesen. Der Wert λ_c steht in Abhängigkeit von Größen, die sich auf die Core-Shell Konfiguration konzentrieren, dem Packungsfaktor der Core-Shell-Konfiguration pf_{CS} und den bekannten Radien R_{CS} und R_{Core} mit $R_{CS} = R_{Core} + \hat{R}_{Shell}$.

Die Untersuchungen zur Analyse der effektiven Transporteigenschaften bauen auf der Auswertung der mechanischen Ergebnisse aus Experiment und Simulation in Kapitel 5 auf. Eine Rückrechnung der realen Struktur auf eine Core-Shell Modellkonfiguration aus Kapitel 5.2.1 ergab ein Verhältnis von $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} \approx 0.045$ pro Core-Shell Partikel. Durch DEM-Simulationen einer Struktur aus 500 Core-Shell Partikeln mit der initialen Packungsdichte von 0.621 und den Verhältnissen $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = 0.025$ und $\hat{R}_{Shell}/R_{CS} = [0.02 \text{ mit } 0.04]$ konnte das mechanische Experiment in guter Näherung am besten reproduziert werden (siehe Abbildung 5.35). Diese Ergebnisse dienen als Orientierung für die Transporteigenschaftsanalyse.

Abbildung 6.8 zeigt die Ergebnisse der effektiven Leitfähigkeit aus Experiment und Simulation bei fortschreitender Dehnung. Gemessen wurde beim Experiment der zum Leitwert inverse Widerstand der Gesamtstruktur bei mechanischer Kompression. Unter Berücksichtigung der Dicke d der Elektrodenschicht kann die effektive Leitfähigkeit κ_{eff} berechnet werden. Die Messergebnisse werden mit Hilfe des Leitwertes für reinen Ruß nach den Autoren von [188] dimensionslos gemacht: $\kappa_{eff}^{exp}[-] = (R[1/S] d[m] \cdot 1000.0[S/m])^{-1}$ mit $d \approx 0.3193 \cdot 10^{-3}$ m. Die Messergebnisse liegen in einem Größenbereich von 0.005 bis 0.015. Die



— Experimentelle Messdaten					
RN-Modellansätze 500 Partikelsystem	pf_{CS}	I) 0.621		II) 0.6	
	\hat{R}_{Shell}/R_{CS}	a) 0.025	b) 0.04	a) 0.025	b) 0.04
	Core-Shell/ Oberflächen- leitfähigkeits- Modell	●	×	★	+
	Modell mit Binder-Leitruß- Phase c im im Porenraum	●	×	★	+

Abbildung 6.8: Gegenüberstellung der Messdaten der effektiven Leitfähigkeit infolge eines Experiments zu den Ergebnissen der zwei Simulationsansätze: (a) dem Core-Shell Ansatz mit Core-Shell Kontaktmodell (DEM) und Oberflächenleitfähigkeitsmodell (RN), (b) dem Ansatz Aktivmaterialteilchenkonfiguration, mit Hertz'schem Feder-Dämpfer Kontaktmodell (DEM) und zusätzlicher Phase im Porenraum (RN).

effektive Leitfähigkeit $\kappa_{eff}/(1000\text{S/m})$ steigt mit zunehmender Kompression zunächst nahezu linear an. Gegen Ende der Kompression ist eine leichte Abnahme im Anstieg des Kurvenverlaufs zu erkennen.

Die DEM- sowie RN-Simulationen basieren auf der Variation der Packungsfaktoren pf_{CS} und \hat{R}_{Shell}/R_{CS} , wodurch der Wert von λ^c gemäß Gleichung (6.26) variiert. Damit sollen die Ergebnisse der effektiven Leitfähigkeit aus den RN-Berechnungen beider Modellansätze denen aus dem Experiment angenähert werden.

Zwei Core-Shell-Strukturen mit anfänglicher Packungsdichte $pf_{CS} = 0.621$ in I) und 0.6 in II) (siehe Abbildung 6.8) werden für die Simulationen mit der DEM- und der RN-Methode generiert. Der Packungsfaktor I) entspricht dem des mechanischen Simulationsmodells, das im Vergleich zum Experiment die besten mechanischen Ergebnisse lieferte. Der Wert von II) kennzeichnet eine weniger dichte Struktur, um den Einfluss eines größeren Porenraums zu verdeutlichen. Der Partikelradius $R_{CS} = 0.005\text{mm}$ der monoskaligen Struktur und die Partikelanzahl $N = 500$ werden für beide Konfigurationen I) und II) gleich gewählt. Für jede Struktur werden zwei Verhältnisse \hat{R}_{Shell}/R_{CS} mit a) 0.025 bzw. b) 0.04 gewählt, deren Werte sich an den mechanischen Ergebnissen aus Abbildung 5.35 orientieren. a) 0.025 kommt den experimentellen mechanischen Ergebnissen am nächsten und b) 0.04 entspricht näherungsweise dem Wert 0.045 aus den Rückrechnungen einer realen Elektrodenstruktur. Mit der Beziehung (5.1) und Gleichung (6.26) ergeben sich jeweils die Werte für λ^c , die Tabelle 6.9 zu entnehmen sind. Durch die Vorgabe von a) und b) für zwei Packungsdichten bzw. Konfigurationen der Core-Shell Ansammlung, d.h. zwei Verhältnissen für jeweils I) und II), resultieren jeweils zwei Konfigurationen aus reinem Aktivmaterial mit den Radien a) $R_{Core} = 4.875\mu\text{m}$ und b) $4.8\mu\text{m}$ und den initialen Packungsfaktoren von $pf_{Core} = 0.576$ und 0.549 für I) und $pf_{Core} = 0.556$ und 0.531 für II). Sie stehen dem RN-Modell mit Binder-Leitruß-Phasen zur Verfügung. Mit diesem Vorgehen werden jeweils zehn Strukturen erzeugt, d.h. es stehen insgesamt 60 Konfigurationen für DEM- und RN-Simulationen bereit, um die effektiven Transporteigenschaften aller Strukturen über beide RN-Modellansätze zu berechnen. Abbildung 6.8 zeigt die gemittelten Resultate der Berechnungen.

Sie greifen u.a. auf die Werte in Tabelle 6.9 als Eingabeparameter für DEM und

RN zurück. Die eingetragenen Werte charakterisieren die anfängliche, überlappungsfreie Partikelstruktur, die sich im Laufe der mechanischen Verdichtungssimulation mit der DEM verändert. Die Packungsfaktoren pf_{Shell} , pf_{Core} und pf_{Pore} sind in der Tabelle gemäß den Gleichungen (A.1), (A.7) und (A.4) angegeben. Sie beziehen sich auf die Core-Shell-Strukturen für Ia) und b) und IIa) und b). Von a) nach b), d.h. mit dickerer Schale ist der Packungsfaktor pf_{Shell} gemäß Gleichung (A.6) größer. Infolge dessen ist der Radius des Kerns R_{Core} und pf_{Core} kleiner. Der Porenraum der Kerne pf_{Pore} fällt dagegen größer aus. Daneben steht der Wert λ^c . Er wird nach der Gleichung (6.17) berechnet und ermöglicht einen Vergleich der RN-Modelle, der Core-Shell-Konfiguration mit dem Oberflächenleitfähigkeitsmodell und der Kernkonfiguration mit dem Modell des Phasenanteils c . Durch Variation der Schalendicke \hat{R}_{Shell} , d.h. von a) nach b), ist der Volumenanteil λ^c nach Gleichung (6.17) mit dickerer Schalen höher. Ein Übergang von I) nach II) zeigt, dass für die Partikelansammlung mit kleinerem Packungsfaktor alle Werte in der Tabelle niedriger sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei konstanter Partikelzahl N und konstantem Radius R_{CS} das Boxvolumen größer ist.

Startet die Kompression, entstehen jeweils aus der gleichen Ausgangsstruktur Ia) und Ib) bzw. IIa) und IIb) Endkonfigurationen, die während der Verdichtung nicht mehr identisch sind. Dies ist auf das jeweils elastische und elastisch-viskoelastische Materialverhalten und die jeweilige DEM-Routine im iterativen Simulationsprozess zurückzuführen. Die numerischen Ergebnisse werden enddimensioniert: $\kappa_{eff}^{sim}[-] = \kappa_{eff}^{RN}[S/m]/(1000.0 [S/m])$.

Abbildung 6.8 zeigt, dass die Messergebnisse von den Simulationsergebnissen beider RN-Modelle eingegrenzt werden. Das Modell, das die Binder-Leitruß-Phase als prozentualen, gleichmäßig verteilten Anteil des Porenraums berücksichtigt, zeigt eine überschätzte Annäherung an das Experiment, während die des Oberflächenleitfähigkeitsmodells unterhalb der Messergebnisse liegt. Zunächst wird der resultierende Kurvenverlauf der Simulation mit dem RN-Phasenmodell analysiert (Überschätzung), der mit zunehmender Verdichtung leicht abnimmt. Der Wert von λ^c nach Gleichung (6.17), d.h. der Volumenanteil im schrumpfenden Porenraum, steigt mit zunehmender Kompression langsam an. Um diesen Effekt zu begründen, wird ein Bezug zur entsprechenden Core-Shell Konfiguration

		I)				II)				
\hat{R}_{Shell}/R_{CS}	$R_{Core} [\mu m]$	pf_{CS}								
		0.621				0.6				
		pf_{Shell}	λ^c	pf_{Core}	pf_{Pore}	pf_{Shell}	λ^c	pf_{Core}	pf_{Pore}	
a)	0.025	4.875	0.045	0.107	0.576	0.424	0.044	0.098	0.556	0.444
b)	0.04	4.8	0.072	0.159	0.549	0.451	0.069	0.147	0.531	0.469

Abbildung 6.9: Eingabeparameter überlappungsfreier Strukturen zur Berechnung der effektiven Leitfähigkeit mit dem Modell der Oberflächenleitfähigkeit und der zusätzlichen Phase c im Porenraum als Erweiterungen der RN-Methode.

durchgeführt. Während des mechanischen Verdichtungsprozesses des Core-Shell Systems nimmt die Packungsdichte pf_{CS} nach Gleichung (A.5) zu, da das Volumen der Box reduziert wird. Damit steigt auch der Wert des Packungsfaktors der Schalen pf_{Shell} nach Gleichung (A.6), da das Volumen aller Schalen konstant bleibt, nicht aber das Boxvolumen. Ebenso schrumpft das Porenvolumen V_{Pore} . Der Widerstand im Porenraum nach Gleichung (6.23) steigt mit der Verdichtung und die effektive Leitfähigkeit wird reduziert. Der Kurvenverlauf der effektiven Leitfähigkeit in Abbildung 6.8 des RN-Modells mit Phase c im Porenraum zeigt diese Reduktion durch eine leichte Abnahme. Da das Volumen der Binder-Leitruß-Phase gleich bleibt, kann die Abnahme physikalisch nur durch einer Erhöhung der Tortuosität des Porenraums erklärt werden.

Für eine Gegenüberstellung aller vier schwarzer Kurven (•, ×, *, +) auf Basis des RN-Phasenmodells wird zunächst die dichtere Startkonfiguration I) mit 0.621 als Packungsfaktor betrachtet. Die Ergebnisse der beiden Aktivmaterialkonfigurationen mit anfänglich Ia) $\lambda^c = 0.107$ und Ib) 0.159 werden miteinander verglichen. In Abbildung 6.8 entspricht das den schwarzen Kurven mit den Symbolen Ia) • und Ib) ×. Die Kurven weichen stark voneinander ab. Von Ia) zu Ib) wird der

Porenraum vergrößert. Der Phasenanteil λ^c im Porenraum erhöht sich aus dem Grund, da diese Gegenüberstellung Ia) zu Ib) auf den zugehörigen Core-Shell Konfigurationen mit 2.5% und 4% Schalendicke beruht. Eine dickere Schale lässt die Aktivmaterialteilchen schrumpfen, das Volumen aller Schalen anwachsen und den Anteil der Binder-Leitruß-Phase im RN-Phasenmodell anwachsen. Je kleiner der Radius der Aktivmaterialpartikel R_{Core} , desto besser ist die effektive Leitfähigkeit des Binder-Leitruß-Gemischs für das RN-Modell mit homogener Phase im Porenraum. Die Abweichung zu dem experimentellen Ergebnis der Leitfähigkeit wird mit höherem Wert von λ^c allerdings größer. Mit zunehmender Verdichtung wird die Abweichung jedoch geringer, was man daran erkennen kann, dass der generelle Kurvenverlauf der Simulationsergebnisse Ia) und b), wie bereits beschrieben, leicht abnimmt, während der des Experiments mit der Kompression zunimmt.

Bei geringerer Anfangspackungsdichte II) mit 0.6 und unter der Annahme gleichbleibender Volumenanteile aller Komponenten jeweils für a) oder b) während einer Kompression ergibt sich für das RN-Modell mit der Binder-Leitruß-Phase im Porenraum eine im Vergleich zu I) geringfügige Abnahme der effektiven Leitfähigkeit und insgesamt eine geringfügige Annäherung an die Messdaten. Die Partikelanzahl N sowie die Radien R_{CS} bleiben für alle Fälle gleich, d.h. von I) zu II) wird das Boxvolumen V_{Box} größer. Damit nimmt der Wert von pf_{Shell} mit gleichbleibendem Schalenanteil für jeweils a) und b) ab und der anfängliche Volumenanteil λ^c in der Porenphase wird aufgrund der Beziehung (6.17) ebenfalls reduziert. Eine geringere anfängliche Core-Shell-Packungsdichte mit geringerem Volumenanteil der Phase c , d.h. IIa), führt zu einer Annäherung an die experimentellen Daten, nämlich zu einer Reduktion der effektiven Leitfähigkeit. Im Vergleich von IIa) und IIb) liegt in IIa) eine dichtere Aktivmaterialteilchenkonfiguration vor, da in a) die Schale dünner ist als in IIb). Generell gilt beim Vergleich der Aktivmaterial-Teilchenkonfigurationen, dass bei einer Verringerung dieser anfänglichen Packungsdichte, d.h. von IIa) zu IIb), der Wert von λ^c zunimmt, damit nach Gleichung (6.23) der Widerstand abnimmt und die effektive Leitfähigkeit zunimmt.

Die Ergebnisse der effektiven Leitfähigkeit des Oberflächenleitfähigkeitsmodells

nach dem Core-Shell Ansatz zeigen in Abbildung 6.8 einen ähnlichen Kurvenverlauf wie das Experiment. Die Leitfähigkeit verbessert sich mit zunehmender Verdichtung des Systems. Die Steigung der Kurven der Simulationsergebnisse wird niedriger, wenn die Schalen dünner werden, d.h. von b) nach a), und zusätzlich die anfängliche Packungsdichte abnimmt, d.h. von I) nach II). Der generelle Trend der Simulationsergebnisse, d.h. die Zunahme der effektiven Leitfähigkeit, kann u.a. durch die Vergrößerung der mechanischen Kontaktfläche bei fortschreitender Kompression erklärt werden, da der Kontaktradius ein Einflussparameter für die Transport- und Kontaktwinkel ist, die zur Berechnung der Widerstände/Leitfähigkeiten der Einzelkontakte benötigt werden (vgl. Abschnitt 6.1.1.1). Eine Veränderung der Eingangsparameter, d.h. dickere Schalen, höhere Leitfähigkeit oder dichtere Ausgangsstruktur, verringern den Widerstand des Flaschenhalses. Die effektive Leitfähigkeit entlang der Oberfläche, d.h. in der Schale, wird durch diese Einflüsse im Modell erhöht. Je dichter die Core-Shell Initialstruktur ist, desto mehr Kontakte entstehen bei nachfolgender Kompression. Durch die Generierung einer möglichst dichten Ausgangsstruktur von $pf_{CS} > 0.621$ für das Core-Shell Modell können die Ergebnisse des Oberflächenleitfähigkeitsmodells immer besser an die des Experiments angepasst werden. Ein dichtes System I) in Kombination mit dicker Schale b) zeigt die beste Leitfähigkeit bei Anwendung des Core-Shell RN-Modells.

Durch Rückrechnung aus den Eingaben der realen Elektrodenstruktur im Experiment hatte sich für eine Partikelkonfiguration aus 500 Teilchen eine Schalendicke von $\sim 4.5\%$ des Partikelradius ergeben. Dieser Wert wurde durch eine Parameterstudie mit 2% und 4% in zufälliger Kombination, ebenfalls in Kap. 5.6 (siehe Abbildung 5.35), mit DEM-Simulationen im Vergleich zum Spannungs-Dehnungs-Verlauf im Kompressionsexperiment gut bestätigt. Die mechanischen Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine dünnere Schalendicke als 4% gewählt bzw. integriert werden sollte, um die mechanischen Messdaten besser zu approximieren. Unter der Annahme einer gleichmäßig verteilten Schalendicke von 4% vom Core-Shell Partikelradius übertreffen die Simulationsergebnisse für die effektive Leitfähigkeit allerdings die experimentellen elektrischen Daten ab einem Kompressionsgrad von $\sim 0.6\%$ (Kurve mit blauen \times -Symbolen).

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei dem Experiment die zusätzliche

Leitfähigkeit des Aktivmaterials eingebunden ist und die Ergebnisse beeinflusst. In den Simulationen wird diese Leitfähigkeit des Aktivmaterials nicht berücksichtigt. Beim hier betrachteten Material NMC 622 als Aktivmaterial ist diese im Vergleich zu Ruß klein [184–186] und wurde somit ebenfalls bei der Interpretation des Experiments nicht berücksichtigt. Zu dieser Vernachlässigung kommt die Unsicherheit bei der Wahl des Wertes von 1000.0Sm^{-1} nach [188] für die effektive Leitfähigkeit des Binder-Leitruß-Gemischs. Er wird hier lediglich als Richtwert angesehen, denn er variiert in Veröffentlichungen [188–190].

Eine Trennung der Messergebnisse der Widerstände, die auf die Grenzflächen zwischen Elektrodenstruktur und Stromableiter zurückzuführen sind, und der Struktur selbst ist mit dem Versuchsaufbau der hier berichteten Experimente von T. Brendel nicht möglich. Es wird jedoch vermutet, dass "die vorliegenden Messergebnisse des makroskopischen Widerstandes stark von den Grenzflächen zum Ableiter beeinflusst sind und weniger auf die Struktur selbst zurückzuführen sind"(T. Brendel, persönliche Kommunikation, 15. November 2023). Wenn der Gesamtwiderstand der Elektroden-schicht allein zugeordnet wird, wird dieser Widerstand überschätzt und der relevante Widerstand in der Elektroden-schicht des Experiments ist niedriger. Die effektive Leitfähigkeit wäre somit höher und näher an den Simulationsergebnissen, die oberhalb der gezeigten Messdaten liegen, also denjenigen Ergebnissen des RN-Modells mit homogen verteilter Binder-Leitruß-Phase im Porenraum.

Eine Variation der initialen Packungsdichte, d.h. ein Vergleich von I) und II), hat einen Einfluss auf beide Modellierungsansätze, der im Fall des RN-Modells mit Binder-Leitruß-Phase im Porenraum und gleichbleibendem Binder-Leitruß-Anteil deutlich geringer ist. Ein größerer Porenraum, d.h. unter Betrachtung von b) für beide Packungsdichten, ermöglicht jeweils eine Zunahme der effektiven Leitfähigkeit. Durch die Wahl eines erhöhten Volumenanteils der Binder-Leitruß-Phase im Porenraum wird die Leitfähigkeit im Vergleich dieser Ergebnisse erhöht.

Das RN-Modell für den Porenraum mit Binder-Leitruß-Phase vernachlässigt einen geometrischen Einfluss der Mischung. Sie ist ein prozentualer Bestandteil des Porenraums. D.h. nur die Gewundenheit der Porenphase bestimmt das dort vorhandene Widerstandsnetzwerk und betrachtet die Binder-Leitruß-Phase

und Elektrolyt im Porenraum als gleichmäßig verteilt. Je höher der volumetrische Anteil λ^c des Binder-Leitruß-Gemischs ist, desto besser ist dort die effektive Leitfähigkeit. Als wesentlicher Unterschied zum Phasenmodell ordnet das Oberflächenleitfähigkeits- oder Core-Shell-Modell das Binder-Leitruß-Gemisch einem bestimmten geometrischen Raumbereich zu, der/den Oberfläche/Schalen. Bei diesem Oberflächenleitfähigkeitsmodell beeinflusst die Geometrie der Partikel, deren Anordnung im System, die Anzahl der Kontakte sowie das Ausmaß der mechanischen Kontaktflächen den Elektronenfluss entlang der Partikeloberflächen.

Unter dem Aspekt, dass eine genaue Lokalisierung des Gemischs nach heutigem Stand der Forschung schwierig ist, können beide Modellansätze als zulässige Annäherung an die Realität angesehen werden. Die Modellierung der effektiven Leitfähigkeit einer realen Elektrodenstruktur mit diesen numerischen Methoden ist ein wichtiger Schritt, um das reale Transportverhalten der Binder-Leitruß-Phase einem Bereich zuordnen zu können und die Lokalisierung dieser Phase zu unterstützen.

Die Ergebnisse der effektiven Leitfähigkeit des Oberflächenleitfähigkeitsmodells zeigen bei einem Vergleich der Simulationsergebnisse beider RN-Modelle eine größere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Der Kurvenverlauf, d.h. die Entwicklung der Leitfähigkeit mit zunehmender Kompression, ähnelt dem Trend, den die experimentellen Messdaten liefern. Daraus ergibt sich die Idee, das Oberflächenleitfähigkeitsmodell weiter zu verbessern. Dichtere Core-Shell Initialstrukturen sind ein erster Ansatz, der sich positiv auf die effektive Leitfähigkeit eines verdichteten Systems auswirkt. Die Einbeziehung einer Verteilung der Schalendicken im Core-Shell Partikelsystem und zusätzlich polydispenser Konfigurationen ist zu erwägen. Die Ausgewogenheit zwischen der Reproduktion des mechanischen und des elektronischen Verhaltens darf jedoch nicht vernachlässigt werden. Schalen im Bereich von $\sim 2\%$ bis $\sim 4\%$ Schalendicke des Partikelradius hatten die Mechanik nach den Ergebnissen des Kapitels 5.6 gut wiedergegeben. Für die Beschreibung des Elektronentransports lieferten jedoch in diesem Kapitel größere Schalendicken mit $\sim 4\%$ bessere Ergebnisse.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit zwei Prozessen während der Herstellung bzw. des Betriebs einer Lithium-Ionen-Batterie: dem Kalandrieren und dem elektronischen Transport innerhalb der Partikelstruktur der positiven Elektrode. Beide Prozesse werden mit numerischen Methoden simuliert. Die mechanische Verdichtung während des Kalandrierens wird mit Hilfe der Diskreten Elemente Methode (DEM) behandelt, die es erlaubt, Bewegungsvorgänge innerhalb diskontinuierlicher Partikelstrukturen zu beschreiben [16]. Das elektronische Problem umfasst den Fluss von Elektronen entlang des verdichteten Partikelsystems. Die effektiven Transporteigenschaften der entsprechenden Phase werden mit der Widerstands-Netzwerk Methode (RN) berechnet [3].

Die Einbeziehung aller Material- und Transporteigenschaften des festen Aktivmaterials und insbesondere des Binder-Leitruß-Gemischs in den numerischen Kontext ist Schwerpunkt dieser Arbeit. Numerische Verfahren berücksichtigen bisher hauptsächlich das elastische und elektronisch leitfähige Aktivmaterial. Das nicht reaktive polymere Bindemittel sorgt aufgrund seiner Viskoelastizität für ein zeitabhängiges mechanisches Verhalten. Die hohe elektrische Leitfähigkeit der im Binder fein verteilten nanoskaligen Rußpartikel wirkt sich positiv auf die Leitfähigkeit der gesamten Kathode aus. Ziel dieser Arbeit ist es daher, die beiden numerischen Methoden DEM und RN so zu erweitern, dass neben den Einflüssen der Aktivmaterialpartikel auch die Einflüsse des Binder-Leitruß-Gemischs hinsichtlich Mechanik und Transporteigenschaften berücksichtigt werden. Ein rheologisches Kontaktmodell integriert die mechanischen Effekte. Der elektronische Transport wird in zwei separaten Modellierungsansätzen integriert: durch die Annahme von Perkulationspfaden entlang der Partikeloberfläche sowie über eine volumetrisch definierte Phase im Porenraum.

Die zur Implementierung des Binder-Leitruß-Gemischs notwendigen Schritte bauen auf bereits vorhandene Routinen des institutsinternen C++ Codes *kitGran* auf: ein Algorithmus zur Strukturgenerierung von sphärischen und (super)-ellipsoiden Partikelansammlungen, der Random Close Packing (RCP) Algorithmus [17, 18], eine quasi-statische Routine der DEM, die elastisches Materialverhalten über das Hertz'sche Kontaktgesetz [1] in Normalenrichtung und die Theorie von Mindlin und Deresiewicz [28] in Tangentialrichtung beschreibt und eine Routine der RN-Methode, mit der die effektiven Transporteigenschaften der Festphase, der Porenphase mit und ohne zusätzlich enthaltener Binder-Leitruß-Phase sowie der Partikeloberfläche berechnet werden [3, 4].

Zu Beginn der Arbeit wird eine Einführung in die Thematik der Lithium-Ionen-Batterie gegeben, um die allgemeine Funktionsweise und den Aufbau, insbesondere der positiven Elektrode, vorzustellen. Für die Modellierung der realen Elektrodenstruktur ist die Generierung periodischer Volumenelemente überlappungsfreier Partikel als repräsentativer Ausschnitt der Gesamtstruktur erforderlich. Zusätzlich zum bestehenden RCP-Algorithmus wird der Drop and Roll-Algorithmus (DNR) [19] neu implementiert. Im Gegensatz zum RCP berücksichtigt der DNR-Algorithmus den Einfluss der Schwerkraft und induziert in jedem Fall punktuelle Partikelkontakte bereits in der Ausgangsstruktur, während bei einer RCP-Struktur frei schwebende Partikel in der Konfiguration existieren können. Durch Variation der Kontraktionsrate kann mit dem RCP eine maximale Packungsdichte von 0.64 erreicht werden. Die Packungsdichte einer DNR-Struktur tendiert zu einem Maximalwert von 0.578 [19]. Es wird gezeigt, dass die Packungsdichte durch einen Strukturausschnitt in einer bestimmten Höhe der gesamten DNR-Struktur und Variation der Ausschnitthöhe gesteuert werden kann. Derart lose generierte Strukturen sind besonders fehleranfällig im Rahmen einer mechanischen Verdichtung mit der dynamisch/physikalischen DEM-Routine, die das zeitabhängige Materialverhalten numerisch abbildet. Frei bewegliche Partikel in Kombination mit großen Zeitschrittweiten führen tendenziell zu Stabilitäts- und Konvergenzproblemen einer numerischen Berechnung. Aus Untersuchungen von Verdichtungssimulationen im Rahmen der DEM wird hier eine Mindestgrenze für den Packungsfaktor von $pf \approx 0.61$ ermittelt, der eine anfängliche

Packungsdichte ohne frei bewegliche Partikel definiert. Eine maximale Zeitschrittweite wird nach Itasca [20] festgelegt, so dass Partikel pro Iterationsschritt nur ihre umliegenden Nachbarn beeinflussen können. Hinzu kommt eine externe Laststeuerung, die durch Kontrolle der Lastinkrementgröße starke Schwankungen in der Größe der geometrischen Überlappung von Partikeln zwischen den Iterationsschritten ausschließt. Damit ist der Grundstein für eine Erweiterung der quasi-statischen zu einer dynamisch/physikalischen DEM-Routine gelegt, um auch weniger dichte Strukturen des DNR-Algorithmus in einer dynamischen Routine mechanisch verdichten zu können und die numerische Abbildung des zeitabhängigen Materialverhaltens zu ermöglichen. Die dynamische Berechnung ermöglicht die Abbildung realitätssynchroner Gleichgewichtsprozesse und basiert auf den genannten Vorgaben für die Ausgangsstruktur: minimale Packungsdichte, maximale Zeitschrittweite und externe Laststeuerung.

Das viskoelastische Materialverhalten wird in der dynamischen DEM-Routine unter Verwendung des Maxwell-Zener-Modells berechnet. Hier wird das Kontaktgesetz von Radok [2] verwendet und für die Betrachtung nichtlinearer Hertz'scher Federn verifiziert. Die Möglichkeit, das mechanische Wechselwirkungsverhalten eines Partikelverbundes mit rein elastischen und mit rein viskoelastischen Materialeigenschaften getrennt abbilden zu können, stellt ein wichtiges Etappenziel auf dem Weg zu einer simultanen Integration beider Materialien, Aktivmaterial und Binder-Leitruß-Gemisch, dar. Diese Idee wird durch den Core-Shell Partikelansatz realisiert: Ein elastischer Aktivmaterialkern wird von einer viskoelastischen Binder-Leitruß-Schale umgeben. Ein kontinuumsmechanisches Referenzmodell zeigt für den Kontakt zweier Core-Shell Partikel ein unterschiedliches Verformungsverhalten der viskoelastischen Schalen und der elastischen, deutlich steiferen Kerne. Während die Schalen bis zum Kontakt der Kerne zunehmend verdrängt werden, verformen sich die Kerne kaum. Sie beeinflussen jedoch die Kontaktkraft bis zum Kernkontaktzustand in Abhängigkeit von den jeweiligen Schalendicken. Dieser Einfluss zeigt sich in einem verstärkten nichtlinearen Anstieg der Kontaktkräfte in Abhängigkeit von der Schalendicke gegenüber dem Kontaktkraftverlauf bei rein viskoelastischem Materialverhalten. Das Kontaktverhalten wird in der vorliegenden Arbeit durch das Core-Shell Kontaktmodell, eine Parallelschaltung der bekannten rheologischen Modelle, dem Hertz'schen

Federmodell und dem Maxwell-Zener Modell, im Rahmen der DEM beschrieben. Eine jeweilige Erweiterung der parallelgeschalteten Modelle um dimensionslose Funktionen ermöglicht die Verifikation der DEM-Berechnungen mit den Referenzlösungen. Die neuen Funktionen integrieren das unterschiedliche Deformationsverhalten von Schalen und Kernen sowie den starken Einfluss der Kerne auf das Kontaktkraftverhalten. Sie sind abhängig von der Schalendicke sowie der geometrischen Partikelüberlappung. Nach der erfolgreichen Implementierung in *kitGran* kann die DEM das experimentell ermittelte mechanische Verhalten der Elektrode mit guter Übereinstimmung reproduzieren.

Zwei Erweiterungen der RN-Methode [4] um eine zusätzliche Phase im Porenraum und eine Möglichkeit zur Berechnung der Oberflächenleitfähigkeit ermöglichen die Integration des Binder-Leitruß-Gemischs als Phase und Oberfläche in die elektronische Leitfähigkeitsroutine. Für das Porennetzwerk mit Binder-Leitruß-Phase wird ein rein elastisches System mit dem Hertz'schen Feder-Dämpfer Modell in der quasi-statischen DEM-Routine komprimiert. Anschließend kann die effektive Leitfähigkeit der Binder-Leitruß-Phase als prozentualer Anteil im Porenraum berechnet werden. Im Vergleich dazu wird ein dynamisch kompaktiertes System mit dem Core-Shell Ansatz betrachtet, dessen Oberflächenleitfähigkeit unter der Annahme einer Binder-Leitruß-Schale/Oberfläche berechnet wird. In dieser Arbeit wird im Oberflächenleitfähigkeitsmodell statt der in Vorarbeiten verwendeten Kontaktfläche der geometrischen Überlappung die mechanisch induzierte Kontaktfläche eingeführt, die das Deformationsverhalten der Schale während der mechanischen Verdichtung über eine der dimensionslosen Funktionen aus dem Core-Shell Ansatz berücksichtigt.

Die mechanischen und elektronischen Ergebnisse aus DEM und RN werden mit experimentellen Messdaten einer mechanischen Verdichtung einer Elektroden-schicht, die eine Kalandrierung nachahmt, und einer gleichzeitigen Messung des elektronischen Widerstands der Gesamtstruktur verglichen. Die bisherige Methode der Binder-Leitruß-Phase im Porenraum stellt eine obere Grenze der Messdaten zur Leitfähigkeit dar, während die hier erweiterte Methode der Oberflächenleitfähigkeit unter Berücksichtigung der mechanischen Kontaktfläche eine untere Grenze kennzeichnet. Die Kombination beider Methoden ermöglicht somit eine realistische Eingrenzung der zu erwartenden elektrischen Leitfähigkeit.

Während die Integration des Binder-Leitruß-Gemischs als Schale/Oberfläche um die monodispersen Aktivmaterialpartikel in den numerischen Kontext der DEM das mechanische Problem gut approximiert, bietet dieser Modellierungsansatz für die Lösung des elektronischen Problems lediglich eine Möglichkeit zur Eingrenzung der experimentellen Messdaten. Mögliche Perkolationspfade innerhalb des Porenraums werden aufgrund der idealisierten Annahme in Form einer Beschichtung der Feststoffpartikel nicht einbezogen. Die Berücksichtigung des Binder-Leitruß-Gemischs in die numerischen Verfahren ist generell schwierig zu handhaben. Seine genaue Lokalisierung ist bis heute ein forschungsrelevantes Thema und folgt keiner bekannten Gesetzmäßigkeit. Der neue Modellansatz zeigt eine von vielen Möglichkeiten auf, das Gemisch im numerischen RN-Ablauf einzubinden und kann weiter verbessert werden. Durch eine geeignete Wahl von initialer Packungsdichte und Schalendicke im Core-Shell Ansatz könnten die mit den Simulationsergebnissen bisher unterschätzten experimentellen Ergebnisse der effektiven Leitfähigkeit besser in Einklang gebracht werden. Die explizite Wahl des Verhältnisses von Schalendicke zu Partikelradius, die zu den Experimenten passende mechanische Ergebnisse liefert, führt zu Abweichungen von den Messergebnissen in den elektronischen Berechnungen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass für die RN-Methode eine zu dem mechanischen Ansatz veränderte Core-Shell Anfangsstruktur mit dickeren Schalen und einem höheren Anfangspackungsfaktor in Betracht gezogen werden sollte.

Der zum Core-Shell- alternative RN-Ansatz eines Widerstandsnetzwerkes im Porenraum mit zusätzlicher Binder-Leitruß-Phase beinhaltet die Annahme von Perkolationspfaden im Porenraum. Diese folgen jedoch keiner geometrischen Vorgabe. Vielmehr hängt die Leitfähigkeit der Phase vom Volumenanteil des Gemischs im Porenraum ab, die einer gleichmäßigen Verteilung entspricht. Das bedeutet, dass die Leitfähigkeit der Phase im Porenraum durch die Windungen des Porenraums beeinflusst wird und somit den gleichen Bedingungen unterliegt, wie die Ionenleitfähigkeit eines solchen Systems (vgl. [4]). Die Vorgabe eines großen Porenraumes in Verbindung mit geringen Widerständen durch geometrische Flaschenhälse erhöht die elektronische Leitfähigkeit in diesem Bereich.

Da dieses Modell jedoch die experimentellen Ergebnisse überschätzt, ist es hinsichtlich der vorliegenden Messergebnisse erstrebenswert, das Ausgangsmodell der RN-Methode so zu modifizieren, dass die effektive Leitfähigkeit in der Porenphase reduziert wird, um eine bessere Übereinstimmung mit den Messdaten zu erreichen. Messungenauigkeiten sollten jedoch stets mit einkalkuliert werden. Es wird gezeigt, dass hierfür eine Anfangsstruktur mit einer geringen Packungsdichte von < 0.6 und einem geringen Volumenanteil der Binder-Leitruß-Phase gewählt werden sollte.

Beide RN-Modelle stellen idealisierte Varianten dar, die von der tatsächlichen Anordnung der Komponenten innerhalb der Kathodenstruktur abweichen. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die anfängliche Packungsdichte des Core-Shell-Systems, welche die Aktivmaterialpartikelkonfiguration beim Vergleich der beiden RN-Modellansätze bestimmt, unter anderem einen Einfluss auf die effektive Leitfähigkeit des jeweils angenommenen Binder-Leitruß-Gemischs hat: Eine dichte Core-Shell-Konfiguration mit dicken Schalen erhöht nach dem Core-Shell-Ansatz die Leitfähigkeit während der Kompression, d.h. die Oberflächenleitfähigkeit. Die zugehörige elastische Konfiguration der Aktivmaterialpartikel hängt von der Schalendicke ab, die den Porenraum beeinflusst. Je größer die Schalendicke, desto kleiner die Aktivmaterialpartikel und desto größer der Porenraum. Die effektive Leitfähigkeit der Binder-Leitruß-Phase im Porenraum wird erhöht. Eine Reduktion der initialen Core-Shell-Packungsdichte erhöht die Leitfähigkeit zusätzlich.

Die Strukturgenerierung hat einen Einfluss auf die Packungsdichte und bietet damit einen Ansatzpunkt für mögliche Erweiterungen und Veränderungen der Modellierung. Dichtere Strukturen lassen sich durch die Wahl polydispenser Ausgangsstrukturen oder die Schütteltechnik erzeugen. Damit kann die Core-Shell Initialstruktur beeinflusst werden, die letztlich die Struktur der Aktivmaterialteilchen als Kerne der Core-Shell Konfiguration festlegt, die für das RN-Modell mit Phase notwendig ist. Die Differenz der Radien in polydispersen Partikelsystemen darf jedoch nicht zu groß sein, um die Hertz'sche Forderung [1] nach geringer Verformung zu erfüllen.

Eine neue Option bietet die Einbeziehung von Partikelformen, die von der Kugelgeometrie abweichen und dabei den Core-Shell Ansatz berücksichtigen. Eine

sphärische Partikelform ist eine stark vereinfachte Annahme, die zwar die mathematischen Berechnungen erleichtert, aber von der realen Partikelgeometrie abweicht. Eine Grundlage hierfür bietet die Arbeit von Becker [14]. Die Wahl der rheologischen Modelle ist ebenfalls variabel. Je mehr einzelne Grundelemente von Federn, Dämpfern und/oder Reibelementen kombiniert werden, desto besser lässt sich das reale Materialverhalten approximieren. Allerdings steigt damit auch die Komplexität der relevanten Differentialgleichungen und die Lösung des mechanischen Problems wird erschwert. Alternative rheologische Modelle ermöglichen jedoch eine Weiterentwicklung des derzeitigen Entwicklungsstandes des Core-Shell Modells, um die mechanische Verdichtungssimulation zu optimieren und möglicherweise einen synchronen Bezug zur Realität durch zusätzliche Dämpfer besser steuern zu können. In dieser Arbeit wird das Verhalten der linearen Viskoelastizität ausschließlich über das Maxwell-Zener Modell abgebildet, hier ausschließlich das Spontan- und Langzeitverhalten. Die dazwischen liegende Ratenabhängigkeit ist mittels Dichteskalierung realisierbar, garantiert aber noch nicht den synchronen Bezug zum realen zeitlichen Prozess. Die exakte Ratenabhängigkeit mit Dichteskalierung, d.h. ein konkreter Zusammenhang zwischen Dehnrate und skaliertes Dichte über die dynamische DEM-Routine, bleibt hier ein forschungsrelevanter Punkt.

Eine Idee für alternative Wege zur Untersuchung der elektronischen Leitfähigkeit beruht auf der Modellierung des Binder-Leitruß-Gemischs als einzelne Partikel geringerer Größe, die zufällig im Porenraum angeordnet sind. In der Arbeit von Laue et. al. [191] haben sich die Autoren bereits mit dieser Idee auseinandergesetzt, indem sie das Binder-Leitruß-Gemisch als Agglomeratpartikel mit einbeziehen, die sich in ihrer Dimension von den Aktivmaterialpartikeln unterscheiden. Diese alternative Modellierungsidee erlaubt die Betrachtung von Partikeln stark unterschiedlicher Größe, um das reale geometrische Verhältnis der Binder-Leitruß- und Aktivmaterialpartikelabmessungen realitätsnah abbilden zu können. Im Gegensatz zu den Kontaktgesetzen, die in der DEM verwendet werden, gibt es bei der RN-Methode keinen Grund, extreme Größenunterschiede zwischen den Partikeln zu vermeiden. Eine Verdichtung solcher Strukturen kann durch Sinterverfahren erreicht werden [4]. Auf diese Weise ist eine beliebige Anordnung des Gemischs möglich und es sind geometrisch abbildbare Perkulationspfade im

Porenraum ausschließlich von Leitrußpartikeln realisierbar.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Erweiterung der Modellansätze, die das Binder-Leitruß-Gemisch aus geometrischer Sicht in den modellierten Aufbau der Elektrodenstruktur integriert, möglich ist. Der signifikante viskoelastische mechanische Einfluss während des Kalandrierens, der sich in den experimentellen Daten zeigt, spiegelt sich in den Simulationsergebnissen unter Verwendung des Core-Shell-Ansatzes in der DEM wider. Damit ist eine rechnerische Vorhersage des mechanischen Verhaltens der Elektrodenstruktur möglich, die zu einer Optimierung hinsichtlich des erforderlichen Binderanteils beitragen kann. Darüber hinaus kann durch die Eingrenzung der elektronischen Leitfähigkeit mit Hilfe der beiden RN-Modelle der notwendige Anteil an Leitruß bestimmt werden, wodurch Kosten für Experimente eingespart werden können. Die Integration des Binder-Leitruß-Gemischs als geometrisch separat definierte Komponente in die bestehenden numerischen Routinen der DEM- und RN-Methoden ist ein wichtiger Schritt, um das Forschungsgebiet der Lithium-Ionen-Batterien weiter voranzubringen.

8 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

BC	Box Compression: Lastverfahren (I)
BCT	Box Compression including a Trial Configuration: Lastverfahren (II)
CFD	Computational Fluid Dynamics
CS	Core-Shell Modell
DEM	Diskrete Elemente Methode
DNR	Drop and Roll-Algorithmus
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
FEM	Finite Elemente Methode
<i>GV</i>	Gleichverteilung
HSD	Hertz'sches Feder-Dämpfer Modell (Hertzian-Spring-Dashpot Model)
LIB	Lithium-Ionen Batterie
MZ	Maxwell-Zener Modell
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid
<i>NV</i>	Normalverteilung
PC	Propylencarbonat
PE	Polyethen
PP	Polypropen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RCP	Random Close Packing-Algorithmus
<i>RF</i>	Referenzpunkt

RN	Widerstands-Netzwerk Methode (Resistor-Network Method)
RVE	Repräsentatives Volumenelement
SEI	Solid Electrolyte Interface (Passivierungsschicht)
SEM	Scanning Electron Microscopy
SHE	Standardwasserstoffelektrode
<i>TOL</i>	Mindestwert von \hat{R}_{Shell}/R_{CS}

Symbolverzeichnis

a_c, b_c, c_c	Halbachsen einer allgemeinen elliptischen Kontaktfläche
a	translatorische Beschleunigung
A_c	mechanische Kontaktfläche
\bar{A}_c	geometrische Kontaktfläche
A_{dom}	Querschnittsfläche des betrachteten Gebiets
A_{mean}	mittlere Schnittfläche
α	Skalierungsfaktor
α, β, φ	Eulerwinkel
β	Sichterheitsfaktor nach Itasca [20]
C	Viskositätsfunktion
d	Länge des direkten Abstands zweier Partikelzentren
D_{Layer}	Schichtdicke
δ_n	geometrische Partikelüberlappung in Normalenrichtung
$\bar{\delta}_n$	geometrische Partikelüberlappung in Normalenrichtung für Kernkontaktszenario
$\delta_{n,max}$	maximale geometrische Überlappung in Normalenrichtung
$\dot{\delta}_n$	Veränderung der geometrischen Überlappung in Normalenrichtung mit der Zeit t
$\hat{\delta}_n(\hat{R}_{shell}/R_{CS}, \delta_n)$	dimensionslose Funktion (Core-Shell Ansatz)
δ_t	virtuelle Partikelüberlappung in Tangentialrichtung
e	Restitutionskoeffizient
e^-	Elektron
E	elektrische Feldstärke
E	Elastizitätsmodul
E_{eff}	effektiver Elastizitätsmodul
E_{Hertz}	Federsteifigkeit einer Hertz'schen Feder

E_{soft}	Gleichgewichts-Elastizitätsmodul
E_{stiff}, E_0	spontaner Elastizitätsmodul
E_0	elektrochemisches Standardpotential
E_1	Federsteifigkeit des Maxwell-Zener Modells als Parallelschaltung (Teil des Maxwell Elements)
E_2	Federsteifigkeit des Maxwell-Zener Modells als Parallelschaltung (alleinstehende Feder)
E_1^*	Federsteifigkeit des Maxwell-Zener Modells als Reihenschaltung (Teil des Kelvin-Voigt Elements)
E_2^*	Federsteifigkeit des Maxwell-Zener Modells als Reihenschaltung (alleinstehende Feder)
ε	Dehnung
$\Delta\varepsilon$	Dehnungsinkrement
$\dot{\varepsilon}$	Dehnrate
$\bar{\varepsilon}$	maximale Dehnung
ε_z	Dehnung in z -Richtung
$\dot{\varepsilon}_z$	Dehnrate in z -Richtung
$f(\mathbf{x})$	implizite Funktion
\mathbf{F}_{CS}	Normalkontaktkraft Core-Shell Modell
\mathbf{F}_n	Normalkontaktkraft
$\mathbf{F}_{Shell}(q_0, q_1, t)$	Kontaktkraftterm der Schale in Normalenrichtung
$\mathbf{F}_{1,Shell}(q_1(\hat{R}_{Shell}/R_{CS}), t)$	Term der Schale für Maxwell Modell
$\mathbf{F}_{2,Shell}(q_0(\hat{R}_{Shell}/R_{CS}), t)$	Term der Schale für Hertz'sche Gleichgewichtsfeder
$\mathbf{F}_{Core}(\hat{\delta}_n(\hat{R}_{Shell}/R_{CS}), \delta_n)$	Kontaktkraftterm des Kerns in Normalenrichtung
\mathbf{F}_R	Reibkraft
\mathbf{F}_S	Scherkraft
\mathbf{F}_t	Tangentialkontaktkraft

g	Gerade
g_1	Prony-Parameter
G	Schubmodul
G_{eff}	effektiver Schubmodul
G_0	spontaner Schubmodul
G_R	Scher-Relaxationsmodul
h	Höhe des Volumenelements
\mathbf{i}	Stromdichte
I	Stromstärke
i, j, k, l, m	Partikelbenennung
I, J, K, L, M	Partikelzentren
J	Trägheitsmoment
$J(t)$	Kriechfunktion
K	Kompressionsmodul
K_n	Federsteifigkeit in Normalenrichtung
K_t	Federsteifigkeit in Tangentialrichtung
κ	Skalierungsfaktor zur Einbindung unterschiedlicher Schalensteifigkeiten in Core-Shell Ansatz
$\kappa_{el}, \kappa_{eff}$	elektrische bzw. effektive Leitfähigkeit
L_{dom}	Länge des betrachteten Gebiets
L_x, L_y, L_z	Abmessungen der virtuellen Box
Li^+	Lithium-Ion
λ^c	Volumenanteil der homogen verteilten Phase c des Porenraums
m	Partikelmasse
\mathbf{M}	Moment
(MZ)	Dreiparameter-Maxwell Modell als Parallelschaltung

$(MZ)^*$	Dreiparameter-Maxwell Modell als Reihenschaltung
N^i	Potentialknoten
N_B	Partikelanzahl, die den Boden kontaktieren
\mathbb{N}	Menge der natürlichen Zahlen
η	Viskosität
η^*	Viskosität des Maxwell-Zener Modell als Reihenschaltung
O	Kontaktpunkt
ω	Eigenfrequenz
$\dot{\omega}$	Winkelbeschleunigung
$p(x,y)$	Druckverteilung in Normalenrichtung
pf	Packungsfaktor
φ	Potential
Φ	Elliptizität der Kontaktfläche
$\Psi(t)$	Relaxationsfunktion
q	Ladungsdichte
$q_0(\hat{R}_{Shell}/R_{CS})$	Funktion bezogen auf Gleichgewichtslösungen (Core-Shell Ansatz)
$q_1(\hat{R}_{Shell}/R_{CS})$	Funktion bezogen auf spontane Lösungen (Core-Shell Ansatz)
r_c	Kontaktradius
R	Widerstand einer Widerstandskante in der RN-Methode
\mathbb{R}	Menge der reellen Zahlen
R	Radius eines sphärischen Partikels
R_{eff}	effektiver Radius
R_{CS}	Radius eines sphärischen Core-Shell Partikels
R_{Core}	Radius des sphärischen Kerns eines Core-Shell Partikels
\hat{R}_{Shell}	Schalendicke
\hat{R}_{Shell}^{min}	Mindestwert der Schalendicke
ρ	Dichte

ρ^{scaled}	skalierte Dichte
ρ_{surf}	spezifischer Oberflächenwiderstand
ρ^{true}	wahre Dichte
ρ_R	spezifischer Widerstand
ρ_R^c	spezifischer Widerstand der Phase <i>c</i>
<i>s</i>	Dicke der Oberfläche/Schale
s_h, s_H	horizontale Symmetrieachsen
s_V	vertikale Symmetrieachse
σ	Spannung
σ_F	Fließgrenze
σ_z	mittlere Spannung eines RVEs in <i>z</i> -Richtung
<i>t</i>	physikalische Zeit
δt	nicht-physikalisches Zeitinkrement
Δt	dynamisches/physikalisches Zeitinkrement
Δt_{crit}	kritische Zeitschrittweite
<i>T</i>	Schwingungsdauer
t_{Hertz}	Hertz'sche Kollisionszeit
t_R	Rayleigh'scher Zeitschritt
τ	materialspezifische Relaxationszeit
τ_1	Prony-Parameter
θ_c, θ_t	Kontakt- und Transportwinkel
<i>u</i>	Verschiebung
u_z	Verschiebung in <i>z</i> -Richtung
<i>U</i>	elektrische Spannung
μ	Reibkoeffizient
<i>v</i>	Querkontraktionszahl
v	Geschwindigkeit
V_{AM}	Volumen aller Aktivmaterialpartikel
V_B	Volumen des Binder-Leitruß-Gemischs

V_{Box}	Volumen der/des virtuellen Box/Rechenraums
V_{Core}	Volumen aller Kerne
V_{CS}	Volumen aller Core-Shell Partikel
V_{Shell}	Volumen aller Schalen
V_{Pore}	Volumen der Porenphase
x, y, z	globale kartesische Koordinatenachsen
$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	lokale kartesische Koordinatenachsen
x_{CS}	Parameter für Core-Shell Modell
x_{Core}	Parameter für Kerne
x_{Pore}	Parameter für Porenraum
x_{Shell}	Parameter für Schalen
x_{in}	innere Formparameter
x_{out}	äußere Formparameter
x_n	Parameter in Normalenrichtung
x_t	Parameter in Tangentialrichtung
x^{dry}	Parameter für trockenes Material
x^{wet}	Parameter für nasses Material
x^{true}	Parameter für wahre Materialwerte
x^{HSD}	Parameter für HSD-Kontaktmodell
x^{MZ}	Parameter für MZ-Kontaktmodell
x^{scaled}	Parameter für skalierte Materialwerte
x^P	Parameter für Prony-Reihe
x^{ggw}	Parameter für Gleichgewichtslösung (geringe Dehnrate)
$x^{spontan}$	Parameter für Spontanlösung (hohe Dehnrate)
z_0	Position der Starthöhe des Volumenelements

9 Liste eigener Veröffentlichungen

A. Wahn, Y. Gan, M. Kamlah, „Viscoelastic behavior in discrete element method realized by interparticle Maxwell–Zener model.“, *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*, DOI: 10.1142/S2424913022410053

Literaturverzeichnis

- [1] H. Hertz, “The contact of elastic solids,” *J. Reine Angew. Math.*, vol. 92, pp. 156–171, 1881.
- [2] J. R. M. Radok, “Visco-elastic stress analysis,” *Quarterly of Applied Mathematics*, vol. 15, no. 2, pp. 198–202, 1957.
- [3] H. Frohne and F. Moeller, *Moeller Grundlagen der Elektrotechnik: mit 182 Beispielen*, 22nd ed. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2011.
- [4] O. Birkholz, *Modeling transport properties and electrochemical performance of hierarchically structured lithium-ion battery cathodes using resistor networks and mathematical half-cell models*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2022, vol. 105.
- [5] P. Bieker and M. Winter, “Lithium-Ionen-Technologie und was danach kommen könnte: Hochenergieakkumulatoren. Teil 2 von 2,” *Chemie in unserer Zeit*, vol. 50, no. 3, pp. 172–186, 2016.
- [6] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Frankfurt am Main: Springer-Verlag, 2013.
- [7] A. Jossen and W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2006.
- [8] W. Gellerich, *Akkumulatoren - Grundlagen und Praxis*, 2nd ed. Shaker Media, 2015.
- [9] J. Kaiser, V. Wenzel, H. Nirschl, B. Bitsch, N. Willenbacher, M. Baunach, M. Schmitt, S. Jaiser, P. Scharfer, and W. Schabel, “Prozess- und

- Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen,” *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 86, no. 5, pp. 695–706, 2014.
- [10] T. Seelig, *Anwendungsorientierte Materialtheorien (Skript zur Vorlesung)*. Karlsruhe: Institut für Mechanik (IfM), 2018, vol. 5.
- [11] W. Bauer, D. Nötzel, V. Wenzel, and H. Nirschl, “Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 288, pp. 359–367, 2015.
- [12] P. Cundall and O. Strack, “Discussion: A discrete numerical model for granular assemblies,” *Géotechnique*, vol. 30, no. 3, pp. 331–336, 1980.
- [13] C. O’Sullivan, *Particulate discrete element modelling: a geomechanics perspective*. London, New York: CRC Press, 2011.
- [14] V. I. Becker, *Modellierung der Mechanik und der effektiven Transporteigenschaften von partikulären Kathoden sowie deren Einfluss auf die elektrochemische Performance von Lithium-Ionen-Batterien*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2022.
- [15] O. Birkholz, Y. Gan, and M. Kamlah, “Modeling the effective conductivity of the solid and the pore phase in granular materials using resistor networks,” *Powder Technology*, vol. 351, pp. 54–65, 2019.
- [16] P. Cundall and O. Strack, “Discussion: a discrete numerical model for granular assemblies,” *Géotechnique*, vol. 30, no. 3, pp. 331–336, 1980.
- [17] W. S. Jodrey and E. M. Tory, “Simulation of random packing of spheres,” *Simulation*, vol. 32, no. 1, pp. 1–12, 1979.
- [18] W. Jodrey and E. Tory, “Computer simulation of close random packing of equal spheres,” *Physical review A*, vol. 32, no. 4, p. 2347, 1985.
- [19] J. Zhou, Y. Zhang, and J. Chen, “Numerical simulation of random packing of spherical particles for powder-based additive manufacturing,” *Journal of manufacturing science and engineering*, vol. 131, no. 3, 2009.

- [20] P. Itasca, “2.00 Particle Flow Code in Two Dimensions,” *Minneapolis Minnesota*, 1998.
- [21] Wikipedia:Autorenportal, August 2023. [Online]. Available: <https://w.wiki/AQp2>
- [22] H.-G. Elias, *Polymere*. Zug, Heidelberg, Oxford, CT/USA: Hüthig und Wepf, 1996.
- [23] J. Entwistle, R. Ge, K. Pardikar, R. Smith, and D. Cumming, “Carbon binder domain networks and electrical conductivity in lithium-ion battery electrodes: A critical review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 166, p. 112624, 2022.
- [24] C. Sangrós Giménez, C. Schilde, L. Froböse, S. Ivanov, and A. Kwade, “Mechanical, electrical, and ionic behavior of lithium-ion battery electrodes via discrete element method simulations,” *Energy Technology*, vol. 8, no. 2, p. 1900180, 2020.
- [25] D. Hong and J. McLennan, “Molecular dynamics simulations of hard sphere granular particles,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 187, no. 1-2, pp. 159–171, 1992.
- [26] G. Kuwabara and K. Kono, “Restitution coefficient in a collision between two spheres,” *Japanese journal of applied physics*, vol. 26, no. 8R, p. 1230, 1987.
- [27] T. Pöschel and T. Schwager, *Computational granular dynamics: models and algorithms*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Science & Business Media, 2005.
- [28] R. Mindlin, “Elastic spheres in contact under varying oblique forces,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 16, no. 7, pp. 327–330, 1949.
- [29] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Studies in molecular dynamics. i. general method,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 2, pp. 459–466, 1959.

- [30] J. Tobochnik and P. M. Chapin, “Monte carlo simulation of hard spheres near random closest packing using spherical boundary conditions,” *The Journal of chemical physics*, vol. 88, no. 9, pp. 5824–5830, 1988.
- [31] G. Sutmann, “Classical molecular dynamics,” *Quantum simulations of complex many-body systems: from theory to algorithms*, vol. 10, pp. 211–254, 2002.
- [32] T. Belytschko, Y. Krongauz, D. Organ, M. Fleming, and P. Krysl, “Meshless methods: an overview and recent developments,” *Computer methods in applied mechanics and engineering*, vol. 139, no. 1-4, pp. 3–47, 1996.
- [33] Y. Gan, *Thermo-mechanics of pebble beds in fusion blankets*. Karlsruhe: Yixiang Gan, 2008, vol. 7455.
- [34] C. O’Sullivan, *Particulate discrete element modelling: a geomechanics perspective*. London and New York: CRC Press, 2011.
- [35] Lu, Guang and Third, JR and Müller, CR, “Discrete element models for non-spherical particle systems: From theoretical developments to applications,” *Chemical Engineering Science*, vol. 127, pp. 425–465, 2015.
- [36] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-ion batteries*. New York, USA: Springer, 2009, vol. 1.
- [37] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko, *Classical mechanics*, 3rd ed. Dorling Kindersley (India): American Association of Physics Teachers, 2002.
- [38] G. Lu, J. Third, and C. Müller, “Discrete element models for non-spherical particle systems: From theoretical developments to applications,” *Chemical Engineering Science*, vol. 127, pp. 425–465, 2015.

- [39] H.-G. Matuttis and J. Chen, *Understanding the discrete element method: simulation of non-spherical particles for granular and multi-body systems*. Singapore: John Wiley & Sons, 2014.
- [40] D. J. Evans and S. Murad, “Singularity free algorithm for molecular dynamics simulation of rigid polyatomics,” *Molecular physics*, vol. 34, no. 2, pp. 327–331, 1977.
- [41] L. Verlet, “Computer Experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules,” *Physical review*, vol. 159, no. 1, p. 98, 1967.
- [42] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *Journal of computational physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [43] K. L. Johnson and K. L. Johnson, *Contact mechanics*. Cambridge: Cambridge university press, 1987.
- [44] N. Maw, J. Barber, and J. Fawcett, “The oblique impact of elastic spheres,” *Wear*, vol. 38, no. 1, pp. 101–114, 1976.
- [45] J. Berger, *Technische Mechanik für Ingenieure*. Braunschweig, Wiesbaden: Springer, 1991.
- [46] D. Gross, W. Hauger, J. Schröder, and W. A. Wall, *Technische Mechanik 3*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004.
- [47] C. O’Sullivan and J. D. Bray, “Selecting a suitable time step for discrete element simulations that use the central difference time integration scheme,” *Engineering Computations*, 2004.
- [48] H.-G. Matuttis and J. Chen, *Understanding the discrete element method: simulation of non-spherical particles for granular and multi-body systems*. Singapore: John Wiley & Sons, 2014.

- [49] F. Zhao and B. Van Wachem, “A novel quaternion integration approach for describing the behaviour of non-spherical particles,” *Acta Mechanica*, vol. 224, no. 12, pp. 3091–3109, 2013.
- [50] S. A. Whitmore, “Closed-form integrator for the quaternion (euler angle) kinematics equations,” Washington, D.C., May 9 2000, uS Patent 6,061,611.
- [51] J. Ghaboussi and R. Barbosa, “Three-dimensional discrete element method for granular materials,” *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, vol. 14, no. 7, pp. 451–472, 1990.
- [52] J. Christoffersen, M. M. Mehrabadi, and S. Nemat-Nasser, “A micromechanical description of granular material behavior,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 48, 1981.
- [53] B. Ketterer, U. Karl, D. Möst, and S. Ulrich, “Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen. Lithium-ion batteries: state of the art and application potential in hybrid-, plug-in hybrid- and electric vehicles,” 2010.
- [54] D. Antypov and J. Elliott, “On an analytical solution for the damped hertzian spring,” *Europhysics Letters*, vol. 94, no. 5, p. 50004, 2011.
- [55] H. A. Navarro and M. P. de Souza Braun, “Determination of the normal spring stiffness coefficient in the linear spring–dashpot contact model of discrete element method,” *Powder technology*, vol. 246, pp. 707–722, 2013.
- [56] D. Gross, W. Hauger, J. Schröder, and W. Wall, *Technische Mechanik: Band 2: Elastostatik*, ser. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2006. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=DYcfBAAAQBAJ>

- [57] S. Suo, M. Moscardini, V. Becker, Y. Gan, and M. Kamlah, "Cyclic thermo-mechanical performance of granular beds: Effect of elastoplasticity," *Powder Technology*, vol. 394, pp. 705–713, 2021.
- [58] V. Becker and M. Kamlah, "A theoretical model for the normal contact force of two elastoplastic ellipsoidal bodies," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 88, no. 3, 2021.
- [59] C. Thornton, "Coefficient of restitution for collinear collisions of elastic-perfectly plastic spheres," *Journal of applied mechanics*, vol. 64, no. 2, pp. 383–386, 1997.
- [60] C. Thornton and Z. Ning, "A theoretical model for the stick/bounce behaviour of adhesive, elastic-plastic spheres," *Powder technology*, vol. 99, no. 2, pp. 154–162, 1998.
- [61] C. Martin, "Unloading of powder compacts and their resulting tensile strength," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 15, pp. 4589–4602, 2003.
- [62] H. Kruggel-Emden, E. Simsek, S. Rickelt, S. Wirtz, and V. Scherer, "Review and extension of normal force models for the discrete element method," *Powder Technology*, vol. 171, no. 3, pp. 157–173, 2007.
- [63] E. H. Lee and J. R. M. Radok, "The contact problem for viscoelastic bodies," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 27(3), p. 438–444, 1960.
- [64] S. E. Olson, "An analytical particle damping model," *Journal of Sound and Vibration*, vol. 264, no. 5, pp. 1155–1166, 2003.
- [65] N. Kumar and A. DasGupta, "On the static and dynamic contact problem of an inflated spherical viscoelastic membrane," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 82, no. 12, p. 121010, 2015.
- [66] R. Christensen, "A nonlinear theory of viscoelasticity for application to elastomers," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 47, 1980.

- [67] S. Müller, M. Kästner, J. Brummund, and V. Ulbricht, “A nonlinear fractional viscoelastic material model for polymers,” *Computational Materials Science*, vol. 50, no. 10, pp. 2938–2949, 2011.
- [68] Y. Liu, Q. Dai, and Z. You, “Viscoelastic model for discrete element simulation of asphalt mixtures,” *Journal of engineering mechanics*, vol. 135, no. 4, pp. 324–333, 2009.
- [69] H. Koruk, “Development of a model for predicting dynamic response of a sphere at viscoelastic interface: A dynamic hertz model,” vol. 1150, no. 1, p. 012015, 2021. [Online]. Available: <https://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/1150/1/012015>
- [70] J. Lee and H. J. Herrmann, “Angle of repose and angle of marginal stability: molecular dynamics of granular particles,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 26, no. 2, p. 373, 1993.
- [71] Y. Tsuji, T. Tanaka, and T. Ishida, “Lagrangian numerical simulation of plug flow of cohesionless particles in a horizontal pipe,” *Powder technology*, vol. 71, no. 3, pp. 239–250, 1992.
- [72] G. Kuwabara and K. Kono, “Restitution coefficient in a collision between two spheres,” *Japanese journal of applied physics*, vol. 26, no. 8R, p. 1230, 1987.
- [73] G. Hu, Z. Hu, B. Jian, L. Liu, and H. Wan, “On the determination of the damping coefficient of non-linear spring-dashpot system to model hertz contact for simulation by discrete element method,” in *2010 WASE International Conference on Information Engineering*, vol. 3. IEEE, 2010, pp. 295–298.
- [74] R. Kačianauskas, H. Kruggel-Emden, E. Zdancevičius, and D. Markauskas, “Comparative evaluation of normal viscoelastic contact force models in low velocity impact situations,” *Advanced Powder Technology*, vol. 27, no. 4, pp. 1367–1379, 2016.

- [75] K. H. Hunt and F. R. E. Crossley, "Coefficient of restitution interpreted as damping in vibroimpact," *Journal of Applied Mechanics*, 1975.
- [76] B. Jian, G. Hu, Z. Fang, H. Zhou, and R. Xia, "Comparative behavior of damping terms of viscoelastic contact force models with consideration on relaxation time," *Powder Technology*, vol. 356, pp. 735–749, 2019.
- [77] H. Kruggel-Emden, S. Wirtz, and V. Scherer, "A study on tangential force laws applicable to the discrete element method (dem) for materials with viscoelastic or plastic behavior," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, no. 6, pp. 1523–1541, 2008.
- [78] L. C. Hale, "Principles and techniques for designing precision machines," Lawrence Livermore National Lab.(LLNL), Livermore, CA (United States), Tech. Rep., 1999.
- [79] V. L. Popov and V. Popov, "Rigorese Behandlung des Kontaktproblems–Hertzscher Kontakt," *Kontaktmechanik und Reibung: Ein Lehr-und Anwendungsbuch von der Nanotribologie bis zur numerischen Simulation*, pp. 57–72, 2009.
- [80] L. Vu-Quoc and X. Zhang, "An accurate and efficient tangential force–displacement model for elastic frictional contact in particle-flow simulations," *Mechanics of materials*, vol. 31, no. 4, pp. 235–269, 1999.
- [81] A. Di Renzo and F. P. Di Maio, "Comparison of contact-force models for the simulation of collisions in dem-based granular flow codes," *Chemical engineering science*, vol. 59, no. 3, pp. 525–541, 2004.
- [82] O. R. Walton and R. L. Braun, "Viscosity, granular-temperature, and stress calculations for shearing assemblies of inelastic, frictional disks," *Journal of rheology*, vol. 30, no. 5, pp. 949–980, 1986.
- [83] A. Di Renzo and F. P. Di Maio, "An improved integral non-linear model for the contact of particles in distinct element simulations," *Chemical engineering science*, vol. 60, no. 5, pp. 1303–1312, 2005.

- [84] H. Kruggel-Emden, E. Simsek, S. Rickelt, S. Wirtz, and V. Scherer, "Review and extension of normal force models for the discrete element method," *Powder Technology*, vol. 171, no. 3, pp. 157–173, 2007.
- [85] H. Kruggel-Emden, S. Wirtz, and V. Scherer, "A study on tangential force laws applicable to the discrete element method (dem) for materials with viscoelastic or plastic behavior," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, no. 6, pp. 1523–1541, 2008.
- [86] H. Kruggel-Emden, E. Simsek, S. Rickelt, S. Wirtz, and V. Scherer, "Review and extension of normal force models for the discrete element method," *Powder Technology*, vol. 171, no. 3, pp. 157–173, 2007.
- [87] J. Schäfer, S. Dippel, and D. Wolf, "Force schemes in simulations of granular materials," *Journal de physique I*, vol. 6, no. 1, pp. 5–20, 1996.
- [88] A. Stevens and C. Hrenya, "Comparison of soft-sphere models to measurements of collision properties during normal impacts," *Powder technology*, vol. 154, no. 2-3, pp. 99–109, 2005.
- [89] H. Bockholt, W. Haselrieder, and A. Kwade, "Intensive dry and wet mixing influencing the structural and electrochemical properties of secondary lithium-ion battery cathodes," *ECS Transactions*, vol. 50, no. 26, p. 25, 2013.
- [90] J. K. Mayer, L. Almar, E. Asylbekov, W. Haselrieder, A. Kwade, A. Weber, and H. Nirschl, "Influence of the carbon black dispersing process on the microstructure and performance of li-ion battery cathodes," *Energy Technology*, vol. 8, no. 2, p. 1900161, 2020.
- [91] H. Dreger, M. Huelsebrock, L. Froboese, and A. Kwade, "Method development for quality control of suspensions for lithium-ion battery electrodes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 9, pp. 2466–2474, 2017.

- [92] H. Dreger, W. Haselrieder, and A. Kwade, "Influence of dispersing by extrusion and calendaring on the performance of lithium-ion battery electrodes," *Journal of Energy Storage*, vol. 21, pp. 231–240, 2019.
- [93] T. Lombardo, A. C. Ngandjong, A. Belhcen, and A. A. Franco, "Carbon-binder migration: a three-dimensional drying model for lithium-ion battery electrodes," *Energy Storage Materials*, vol. 43, pp. 337–347, 2021.
- [94] M. Lippke, T. Ohnimus, T. Heckmann, D. Ivanov, P. Scharfer, W. Schabel, C. Schilde, and A. Kwade, "Simulation of Structure Formation during Drying of Lithium-Ion Battery Electrodes using Discrete Element Method," *Energy Technology*, vol. 11, no. 5, p. 2200724, 2023.
- [95] A. C. Ngandjong, T. Lombardo, E. N. Primo, M. Chouchane, A. Shodiev, O. Arcelus, and A. A. Franco, "Investigating electrode calendaring and its impact on electrochemical performance by means of a new discrete element method model: Towards a digital twin of li-ion battery manufacturing," *Journal of Power Sources*, vol. 485, p. 229320, 2021.
- [96] E. N. Primo, M. Chouchane, M. Touzin, P. Vázquez, and A. A. Franco, "Understanding the calendaring processability of li (ni_{0.33}mn_{0.33}co_{0.33}) o₂-based cathodes," *Journal of Power Sources*, vol. 488, p. 229361, 2021.
- [97] L. S. Kremer, A. Hoffmann, T. Danner, S. Hein, B. Prifling, D. Westhoff, C. Dreer, A. Latz, V. Schmidt, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Manufacturing process for improved ultra-thick cathodes in high-energy lithium-ion batteries," *Energy Technology*, vol. 8, no. 2, p. 1900167, 2020.
- [98] L. Gottschalk, C. Oertel, N. Strzelczyk, J. Müller, J. Krüger, W. Haselrieder, and A. Kwade, "Improving the Performance of Lithium-Ion Batteries Using a Two-Layer, Hard Carbon-Containing Silicon Anode for Use in High-Energy Electrodes," *Energy Technology*, vol. 11, no. 5, p. 2200858, 2023.

- [99] A. Chauhan and H. Nirschl, “Numerical Investigation of Conductivity Additive Dispersion in High-Power and High-Energy NMC based Lithium-Ion Battery Cathodes: Application Based Guidelines,” *Energy Technology*, 2023.
- [100] A. Chauhan, E. Asylbekov, S. Kespe, and H. Nirschl, “Influence of carbon binder domain on the performance of lithium-ion batteries: Impact of size and fractal dimension,” *Electrochemical Science Advances*, vol. 3, no. 1, p. e2100151, 2023.
- [101] M. Kroll, S. L. Karstens, M. Cronau, A. Höltzel, S. Schlabach, N. Nobel, C. Redenbach, B. Roling, and U. Tallarek, “Three-phase reconstruction reveals how the microscopic structure of the carbon-binder domain affects ion transport in lithium-ion batteries,” *Batteries & Supercaps*, vol. 4, no. 8, pp. 1363–1373, 2021.
- [102] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, and A. M. Sastry, “A review of conduction phenomena in Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7904–7929, 2010.
- [103] C. S. Giménez, B. Finke, C. Schilde, L. Froböse, and A. Kwade, “Numerical simulation of the behavior of lithium-ion battery electrodes during the calendaring process via the discrete element method,” *Powder Technology*, vol. 349, pp. 1–11, 2019.
- [104] A. C. Ngandjong, T. Lombardo, E. N. Primo, M. Chouchane, A. Shodiev, O. Arcelus, and A. A. Franco, “Investigating electrode calendaring and its impact on electrochemical performance by means of a new discrete element method model: Towards a digital twin of li-ion battery manufacturing,” *Journal of Power Sources*, vol. 485, p. 229320, 2021.
- [105] R. Ge, D. J. Cumming, and R. M. Smith, “Discrete element method (DEM) analysis of lithium ion battery electrode structures from X-ray tomography-the effect of calendaring conditions,” *Powder Technology*, vol. 403, p. 117366, 2022.

- [106] J. Ott, B. Völker, Y. Gan, R. M. McMeeking, and M. Kamlah, “A micromechanical model for effective conductivity in granular electrode structures,” *Acta Mechanica Sinica*, vol. 29, pp. 682–698, 2013.
- [107] L. C. R. Schneider, C. L. Martin, Y. Bultel, D. Bouvard, and E. Siebert, “Discrete modelling of the electrochemical performance of SOFC electrodes,” *Electrochimica acta*, vol. 52, no. 1, pp. 314–324, 2006.
- [108] A. Awarke, S. Lauer, S. Pischinger, and M. Wittler, “Percolation–tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO₄ based Li-ion battery cathodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 405–411, 2011.
- [109] M. M. Forouzan, C.-W. Chao, D. Bustamante, B. A. Mazzeo, and D. R. Wheeler, “Experiment and simulation of the fabrication process of lithium-ion battery cathodes for determining microstructure and mechanical properties,” *Journal of Power Sources*, vol. 312, pp. 172–183, 2016.
- [110] B. Ludwig, J. Liu, Y. Liu, Z. Zheng, Y. Wang, and H. Pan, “Simulation of micro/nanopowder mixing characteristics for dry spray additive manufacturing of Li-ion battery electrodes,” *Journal of Micro-and Nano-Manufacturing*, vol. 5, no. 4, p. 040902, 2017.
- [111] J. K. Mayer, L. Almar, E. Asylbekov, W. Haselrieder, A. Kwade, A. Weber, and H. Nirschl, “Influence of the carbon black dispersing process on the microstructure and performance of Li-ion battery cathodes,” *Energy Technology*, vol. 8, no. 2, p. 1900161, 2020.
- [112] Z. C. Y. S. Z. Y. W. J. Qiao Z, Wang Z, “Numerical modeling of adhesive particle mixing mohammad,” *American Institute of chemical Engineers*, vol. 59, pp. 215–28, 2012.
- [113] B. Blais, M. Lassaigne, C. Goniva, L. Fradette, and F. Bertrand, “Development of an unresolved CFD-DEM model for the flow of viscous

- suspensions and its application to solid–liquid mixing,” *Journal of Computational Physics*, vol. 318, pp. 201–221, 2016.
- [114] C. S. Giménez, B. Finke, C. Schilde, L. Froböse, and A. Kwade, “Numerical simulation of the behavior of lithium-ion battery electrodes during the calendaring process via the discrete element method,” *Powder Technology*, vol. 349, pp. 1–11, 2019.
- [115] C. S. Giménez, B. Finke, C. Schilde, and A. Kwade, “Structural and mechanical characterization of lithium-ion battery electrodes via DEM simulations,” *Adv Powder Technology*, vol. 29, pp. 2312—21, 2018.
- [116] I. Srivastava, D. S. Bolintineanu, J. B. Lechman, and S. A. Roberts, “Controlling binder adhesion to impact electrode mesostructures and transport,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, no. 31, pp. 34 919–34 930, 2020.
- [117] T. R. Ferguson and M. Z. Bazant, “Nonequilibrium thermodynamics of porous electrodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 12, p. A1967, 2012.
- [118] Z. Hashin and S. Shtrikman, “A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials,” *Journal of applied Physics*, vol. 33, no. 10, pp. 3125–3131, 1962.
- [119] T. C. Choy, *Effective medium theory: principles and applications*. Oxford, UK: Oxford University Press, 2015, vol. 165.
- [120] J. K. Carson, S. J. Lovatt, D. J. Tanner, and A. C. Cleland, “Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, no. 11, pp. 2150–2158, 2005.
- [121] D. Bruggeman, “Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen,” *Annalen der Physik*, vol. 416, pp. 636—664, 1935.

- [122] G. L. Plett, *Battery management systems, Volume I: Battery modeling*. Norwood, MA: Artech House, 2015, vol. 1.
- [123] B. Tjaden, S. J. Cooper, D. J. Brett, D. Kramer, and P. R. Shearing, “On the origin and application of the bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems,” *Current opinion in chemical engineering*, vol. 12, pp. 44–51, 2016.
- [124] G. K. Batchelor and R. O’Brien, “Thermal or electrical conduction through a granular material,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 355, no. 1682, pp. 313–333, 1977.
- [125] B. Boz, T. Dev, A. Salvadori, and J. L. Schaefer, “Electrolyte and electrode designs for enhanced ion transport properties to enable high performance lithium batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 168, no. 9, p. 090501, 2021.
- [126] B. Tjaden, D. J. Brett, and P. R. Shearing, “Tortuosity in electrochemical devices: a review of calculation approaches,” *International Materials Reviews*, vol. 63, no. 2, pp. 47–67, 2018.
- [127] L. Froboese, P. Titscher, B. Westphal, W. Haselrieder, and A. Kwade, “Mercury intrusion for ion-and conversion-based battery electrodes—structure and diffusion coefficient determination,” *Materials Characterization*, vol. 133, pp. 102–111, 2017.
- [128] J. Bailey, T. Heenan, D. Finegan, X. Lu, S. Daemi, F. Iacoviello, N. Backeberg, O. Taiwo, D. Brett, A. Atkinson *et al.*, “Laser-preparation of geometrically optimised samples for X-ray nano-CT,” *Journal of microscopy*, vol. 267, no. 3, pp. 384–396, 2017.
- [129] V. Becker, O. Birkholz, Y. Gan, and M. Kamlah, “Modeling the influence of particle shape on mechanical compression and effective transport properties in granular lithium-ion battery electrodes,” *Energy Technology*, vol. 9, no. 6, p. 2000886, 2021.

- [130] H. Frohne, K.-H. Löcherer, and H. Müller, *Moeller Grundlagen der Elektrotechnik*. Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden: Springer-Verlag, 2013.
- [131] Y. Gan, M. Kamlah, and J. Reimann, “Computer simulation of packing structure in pebble beds,” *Fusion Engineering and Design*, vol. 85, no. 10-12, pp. 1782–1787, 2010.
- [132] M. Moscardini, Y. Gan, R. Annabattula, and M. Kamlah, “A discrete element method to simulate the mechanical behavior of ellipsoidal particles for a fusion breeding blanket,” *Fusion Engineering and Design*, vol. 121, pp. 22–31, 2017.
- [133] A. Bertei, H.-W. Choi, J. Pharoah, and C. Nicoletta, “Percolating behavior of sintered random packings of spheres,” *Powder technology*, vol. 231, pp. 44–53, 2012.
- [134] A. Willms, *C-Programmierung lernen: Anfangen, Anwenden, Verstehen*. Bonn, Hamburg, Köln, München: Pearson Deutschland GmbH, 1998.
- [135] L. Meier and L. Meier, *Wahrscheinlichkeitsverteilungen*. Berlin: Springer, 2020.
- [136] G. D. Scott and D. M. Kilgour, “The density of random close packing of spheres,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 2, no. 6, p. 863, 1969.
- [137] W. Kleber, H.-J. Bausch, J. Bohm, and D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*. München: Oldenbourg Verlag, 2010.
- [138] A. Zaccone, “Explicit analytical solution for random close packing in $d=2$ and $d=3$,” *Physical Review Letters*, vol. 128, no. 2, p. 028002, 2022.
- [139] M. Droth, “Numerische Simulation von ARCH (p)-und GARCH (p, q)-Prozessen,” 2008.
- [140] G. Marsaglia, *Improving the polar method for generating a pair of normal random variables*. Virginia: Mathematics Research Laboratory, Boeing Scientific Research Laboratories, 1962.

-
- [141] J. Ahrens, B. Geveci, and C. Law, *Visualization Handbook*. Burlington, MA, USA: Elsevier Inc., 2005, ch. ParaView: An End-User Tool for Large Data Visualization, pp. 717–731. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/book/9780123875822/visualization-handbook>
- [142] W. M. Visscher and M. Bolsterli, “Random packing of equal and unequal spheres in two and three dimensions,” *Nature*, vol. 239, no. 5374, pp. 504–507, 1972.
- [143] Y. Shi and Y. Zhang, “Simulation of random packing of spherical particles with different size distributions,” *Applied Physics A*, vol. 92, pp. 621–626, 2008.
- [144] K. Lochmann, *Dichteoptimierung und Strukturanalyse von Hartkugelpackungen*, Freiberg, 2009.
- [145] N. Dallinger, *Die Diskrete Elemente Methode als Simulationsmethode in der Vibrationsfördertechnik*, TU, Chemnitz, 2017.
- [146] H. Zhu, Z. Y. Zhou, R. Yang, and A. Yu, “Discrete particle simulation of particulate systems: theoretical developments,” *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 13, pp. 3378–3396, 2007.
- [147] R. L. Burden and J. D. Faires, *Numerical analysis, brooks*, 9th ed. Boston, MA: Cole publishing company Pacific Grove, CA., 1997.
- [148] S. J. Burns, P. T. Piiroinen, and K. J. Hanley, “Critical time step for dem simulations of dynamic systems using a hertzian contact model,” *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 119, no. 5, pp. 432–451, 2019.
- [149] Y. Li, Y. Xu, and C. Thornton, “A comparison of discrete element simulations and experiments for ‘sandpiles’ composed of spherical particles,” *Powder Technology*, vol. 160, no. 3, pp. 219–228, 2005.
- [150] D. Solutions, “EDEM 2.3 User Guide, Revision,” *Edinburgh, Scotland, UK*, 2010.

- [151] R. Yang, R. Zou, and A. Yu, "Microdynamic analysis of particle flow in a horizontal rotating drum," *Powder Technology*, vol. 130, no. 1-3, pp. 138–146, 2003.
- [152] T. Hughes and T. Belytschko, "A Précis of Developments in Computational Methods for Transient Analysis," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 50, 1983.
- [153] H. Parisch, *Festkörper-Kontinuumsmechanik*. Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden: Springer, 2003, vol. 144.
- [154] R. Christensen, *Theory of viscoelasticity: an introduction*. Livermore, California: Elsevier, 2012.
- [155] D. Lange, *Methoden der Signal-und Systemanalyse: Eine Einführung mit dem Personalcomputer*. Wiesbaden: Springer-Verlag, 2013.
- [156] Dassault Systèmes, "Abaqus User Subroutines Reference Guide, Version 6.14," *Dassault Systemes Simulia Corp., Providence, RI, USA*, 2014.
- [157] S. Narayan, C. L. Rao, and S. Kumar, "Modeling of the viscoelastic properties of pvdF through the fractional differential model," *International Journal of Comadem*, vol. 11, no. 1, p. 2, 2008.
- [158] V. L. Popov, *Kontaktmechanik und Reibung: Ein Lehr- und Anwendungsbuch von der Nanotribologie bis zur numerischen Simulation*. Berlin: Springer, 2009, vol. 152.
- [159] C. Kloss, C. Goniva, A. Hager, S. Amberger, and S. Pirker, "Models, algorithms and validation for opensource DEM and CFD-DEM," *Progress in Computational Fluid Dynamics, an International Journal*, vol. 12, no. 2-3, pp. 140–152, 2012.
- [160] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton, "LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based

- materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales,” *Comp. Phys. Comm.*, vol. 271, p. 108171, 2022.
- [161] K.-J. Bathe, *Finite-Elemente-Methoden*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1986.
- [162] O. C. Zienkiewicz and R. L. Taylor, *The finite element method: solid mechanics*. Oxford: Butterworth-heinemann, 2000, vol. 2.
- [163] E. Schmutzer, *Grundlagen der theoretischen Physik*, 3rd ed. Weinheim: John Wiley & Sons, 2005, vol. 1.
- [164] K. Takahashi and V. Srinivasan, “Examination of graphite particle cracking as a failure mode in lithium-ion batteries: a model-experimental study,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 4, p. A635, 2015.
- [165] R. Ruess, S. Schweidler, H. Hemmelmann, G. Conforto, A. Bielefeld, D. A. Weber, J. Sann, M. T. Elm, and J. Janek, “Influence of NCM particle cracking on kinetics of lithium-ion batteries with liquid or solid electrolyte,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, no. 10, p. 100532, 2020.
- [166] A. Wahn, Y. Gan, and M. Kamlah, “Viscoelastic behavior in discrete element method realized by interparticle maxwell–zener model,” *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*, vol. 7, no. 03n04, pp. 197–212, 2022.
- [167] V. I. Becker, *Modellierung der Mechanik und der effektiven Transporteigenschaften von partikulären Kathoden sowie deren Einfluss auf die elektrochemische Performance von Lithium-Ionen-Batterien*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2022.
- [168] M. MOSCARDINI, “Helium cooled pebble bed test blanket module for a nuclear fusion reactor: thermo mechanical analyses of the breeder unit,” 2013.

- [169] S. Hein, T. Danner, D. Westhoff, B. Prifling, R. Scurtu, L. Kremer, A. Hoffmann, A. Hilger, M. Osenberg, I. Manke *et al.*, “Influence of conductive additives and binder on the impedance of lithium-ion battery electrodes: effect of morphology,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, no. 1, p. 013546, 2020.
- [170] C. Sangrós Giménez, C. Schilde, L. Froböse, S. Ivanov, and A. Kwade, “Mechanical, electrical, and ionic behavior of lithium-ion battery electrodes via discrete element method simulations,” *Energy Technology*, vol. 8, no. 2, p. 1900180, 2020.
- [171] *Abaqus 6.14 Online Documentation*, 2014, generated: Wed April 23, 2014 at 10:41:19, Dassault Systemes Simulia Corp. [Online]. Available: <http://130.149.89.49:2080/v6.14/>
- [172] V. 2023, “Origin(pro) - the ultimate software for graphing and analysis,” *OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA*, 2014.
- [173] D. Schmidt, M. Kamlah, and V. Knoblauch, “Highly densified NCM-cathodes for high energy Li-ion batteries: Microstructural evolution during densification and its influence on the performance of the electrodes,” *Journal of Energy Storage*, vol. 17, pp. 213–223, 2018.
- [174] J. Ott, B. Völker, Y. Gan, R. M. McMeeking, and M. Kamlah, “A micromechanical model for effective conductivity in granular electrode structures,” *Acta Mechanica Sinica*, vol. 29, pp. 682–698, 2013.
- [175] H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, and V. S. Battaglia, “Calendering effects on the physical and electrochemical properties of Li [Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}] O₂ cathode,” *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 52–57, 2012.
- [176] H. Herwig, *Fouriersches Wärmeleitungsgesetz (Fourier’s law of heat conduction)*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2000. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-642-56940-1_15

- [177] O. Birkholz, Y. Gan, and M. Kamlah, “Modeling the effective conductivity of the solid and the pore phase in granular materials using resistor networks,” *Powder Technology*, vol. 351, pp. 54–65, 2019.
- [178] J. Hoshen and R. Kopelman, “Percolation and cluster distribution. i. cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm,” *Physical Review B*, vol. 14, no. 8, p. 3438, 1976.
- [179] T. Metzger, A. Irawan, and E. Tsotsas, “Remarks on the paper “Extension of Hoshen–Kopelman algorithm to non-lattice environments” by A. Al-Futaisi and TW Patzek, *Physica A* 321 (2003) 665–678,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 363, no. 2, pp. 558–560, 2006.
- [180] H. Lamb, “Hydrodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, UK,” 1932.
- [181] J. K. Ott, *Modeling the microstructural and micromechanical influence on effective properties of granular electrode structures with regard to solid oxide fuel cells and lithium ion batteries*. Karlsruhe: Ph.D. Karlsruhe Institut für Technologie, 2015.
- [182] O. Birkholz, M. Neumann, V. Schmidt, and M. Kamlah, “Statistical investigation of structural and transport properties of densely-packed assemblies of overlapping spheres using the resistor network method,” *Powder Technology*, vol. 378, pp. 659–666, 2021.
- [183] B. Schäling, *The boost C++ libraries*. XML Press, 2011.
- [184] N. Besnard, A. Etienne, T. Douillard, O. Dubrunfaut, P. Tran-Van, L. Gautier, S. Franger, J.-C. Badot, E. Maire, and B. Lestriez, “Multiscale Morphological and Electrical Characterization of Charge Transport Limitations to the Power Performance of Positive Electrode Blends for Lithium-Ion Batteries,” *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 8, p. 1602239, 2017.

- [185] H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, and V. S. Battaglia, “Calendering effects on the physical and electrochemical properties of Li [Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}] O₂ cathode,” *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 52–57, 2012.
- [186] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, and G. de With, “Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder,” *Powder technology*, vol. 221, pp. 351–358, 2012.
- [187] K. J. Mclean, “Cohesion of precipitated dust layer in electrostatic precipitators,” *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 27, no. 11, pp. 1100–1103, 1977.
- [188] D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, and D. Guyomard, “Critical role of polymeric binders on the electronic transport properties of composites electrode,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 4, p. A679, 2006.
- [189] R. Amin and Y.-M. Chiang, “Characterization of electronic and ionic transport in Li_{1-x}Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ (NMC333) and Li_{1-x}Ni_{0.50}Mn_{0.20}Co_{0.30}O₂ (NMC523) as a function of Li content,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 8, p. A1512, 2016.
- [190] M. Varini, J. Y. Ko, P. Svens, U. Mattinen, M. Klett, H. Ekström, and G. Lindbergh, “On resistance and capacity of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ under high voltage operation,” *Journal of Energy Storage*, vol. 31, p. 101616, 2020.
- [191] V. Laue, F. Röder, and U. Krewer, “Joint structural and electrochemical modeling: Impact of porosity on lithium-ion battery performance,” *Electrochimica Acta*, vol. 314, pp. 20–31, 2019.

A Anhang

A-A.1

In zwei weiteren Versuchen (III) und (IV) durchgeführt von T. Brendel, der Gruppe von Dr. rer. nat. Reiner Mönig (IAM-MMI, KIT) zugehörig, lag nasses, d.h. in Lösungsmittel¹ getränktes Material ($\rho^{wet} = 1.74 \frac{g}{cm^3}$, $v^{wet} = 0.49$) vor. Der unterschied zu trockenem PVDF liegt darin, hier das Material PVDF während des Betriebs einer Batterie zu untersuchen. In der realen Elektrode ist es in Elektrolyt getränkt. Als Lösungsmittel wurde in den Versuchen Polycarbonat (PC) verwendet.

(III) In Experiment (III) wird eine Abfolge von schlagartigen Belastungen auf die Probe aufgebracht. Dargestellt ist dieser Vorgang in Abbildung A.1 (a). Nach jeder zehnten sprunghaften Last wird diese gesteigert. Ausgewertet wird an dieser Stelle das vierte Intervall der Lastsprünge mit einer Maximalspannung von $\sigma_{max} = 13.1 MPa$. Mit dem gemittelten Wert wird eine Dickenänderung von

¹ Die Bezeichnung 'Lösungsmittel' soll an dieser Stelle neu definiert werden. Während bei dem Herstellungsprozess der Elektrode N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als tatsächliches Lösungsmittel zum Einsatz kommt und den Binder auflöst - d.h. es spaltet die teilkristalline Struktur des Binders und reduziert damit seine Steifigkeit bis der Trocknungsprozess im Anschluss der Kalandrierung das Lösungsmittel verdampfen lässt -, wird im Versuch selbst Polycarbonat (PC) eingesetzt. Es spiegelt lediglich diejenige Wirkung des Elektrolyten wider, PVDF agiler werden zu lassen, sodass die mechanischen Eigenschaften während des Betriebs einer Batterie untersucht werden können. Der Elektrolyt zeichnet sich als ionischer Leiter aus, der sich unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes bewegt [9] und ist damit für die Funktion einer Batterie essentiell. Polycarbonat hingegen ist elektrisch isolierend, löst sich jedoch beispielsweise in Kontakt mit Chloroform. Als Methylchloroform kennzeichnet es zusammen mit Fluorwasserstoff die Grundmaterialien von PVDF [22].

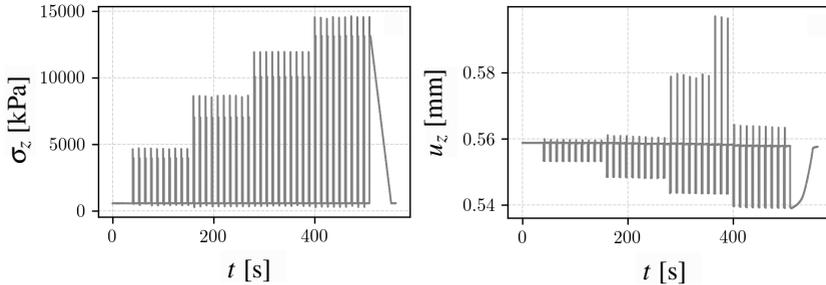


Abbildung A.1: Experiment (III) - (a) Aufgebrachte Last σ_z [kPa] über der Zeit t [s]: Schlagartige Belastungen von zehn Stößen über vier Zeitintervalle. Pro Intervall wird die äußere Belastung σ_z gesteigert. Antwortverhalten: Dickenänderung u_z [mm] der Probe über der Zeit t [s].

0.0183 mm bei einer anfänglichen Probendicke von 0.558 mm ausgewertet (siehe Abbildung A.1 (b)). Für den spontanen E-Modul gilt $(E_1 + E_2) = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon = \frac{13.1\text{MPa}-0.56\text{MPa}}{(0.0183\text{mm}/0.558\text{mm})} = \frac{12.6\text{MPa}}{0.033} \approx 420.0\text{MPa}$.

(IV) Experiment (IV), siehe Abbildung A.2, untersucht das Kriechverhalten der nassen Probenschicht. Eine abrupte Spannung hat den Maximalwert von $\bar{\sigma} \approx 12.0\text{MPa}$ und wird anschließend über 16 Stunden konstant gehalten. Die Materialantwort wird anhand der Verschiebung u_z der Probe gemessen. Nach 16 Stunden beträgt diese $\sim 0.0233\text{mm}$ bei einer ursprünglichen Probendicke von 0.553 mm. Der Langzeit-E-Modul beträgt $E_2 = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon = \frac{11.2\text{MPa}-0.8\text{MPa}}{(0.0233\text{mm}/0.553\text{mm})} = \frac{10.4\text{MPa}}{0.042} \approx 250.0\text{MPa}$. Anzumerken ist jedoch, dass in Abbildung A.2 (b) zu erkennen ist, dass sich das Material auch nach 16 Stunden noch nicht im Gleichgewichtszustand befand, d.h. der maximale Grenzwert wird nicht erreicht. Das rechtfertigt die Annahme, dass der Gleichgewicht-E-Modul E_2 niedriger zu wählen ist. Die Relaxationszeit τ^* für $(MZ)^*$ lässt sich aus einem Dehnungs-Zeit-Diagramm herleiten (siehe Abbildung A.2 (c)). Bild (c) zeigt einen Ausschnitt des Dehnungsverhaltens während der Entlastung bei knapp 63300s. Der Wert der Relaxationszeit beträgt $\tau^* = (634.0 - 632.8)\text{sec}_{ABAQUS} = 1.2\text{sec}_{ABAQUS}$.

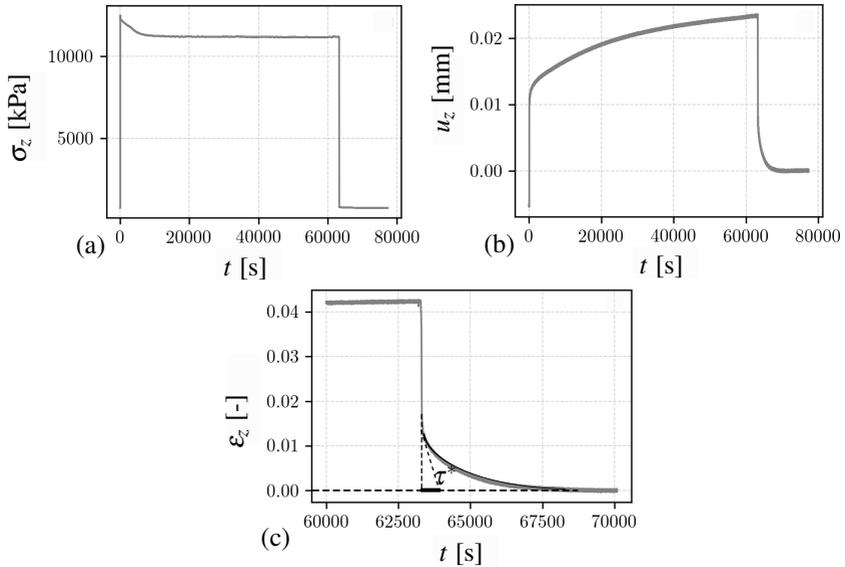


Abbildung A.2: Experiment (IV) - (a) Aufgebrachte Last σ_z [kPa] über der Zeit t [s]; Schlagartige Belastungen σ_z , die anschließend konstant gehalten wird bis nach 16 Stunden eine Entlastung erfolgt. (b) Antwortverhalten: Dickenänderung u_z [mm] der Probe über der Zeit t [s]. (c) Ausschnitt der Dehnungsantwort an 60000 s. Ermittlung der Relaxationszeit τ^* anhand des Entlastungsverhaltens.

Die Materialkennwerte für nasses PVDF sind in Tabelle A.1 aufgelistet. Die Simulationen über Abaqus CAE [156] greifen auf die Modellierungsvariante entsprechend Abbildung 4.15 zurück. Allerdings werden nun die Modellparameter für nasses PVDF gewählt, die Einfluss auf die für Abaqus CAE relevanten Parameter haben. Diese lauten: $g_1 = 0.456$, $G_0 = 147.65 \text{ MPa}$ und $\tau_1 = 0.544 \text{ s}$. Zudem wird die jeweilige Belastungssituation aus den Experimenten (III) und (IV) vorgegeben. Die Simulationsergebnisse sind dem experimentellen Ergebnis von Experiment (IV) aus Abbildung A.2 (b) in Abbildung A.3 gegenübergestellt. Hier wird nur die Entlastungssituation verglichen. Durch die Gegenüberstellung von Simulation und Versuchsergebnis konnte der Gleichgewichts-E-Modul E_2 iterativ angepasst werden.

Ein Vergleich der Parameter von trockenem und nassem PVDF zeigt einen deut-

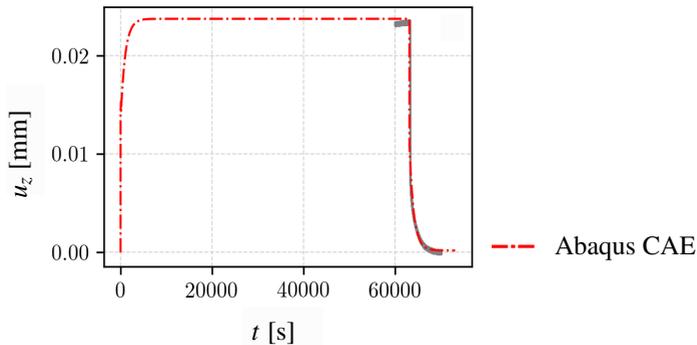


Abbildung A.3: Experiment (IV): Antwortverhalten der PVDF-Probe ausgedrückt über die Dickenänderung u_z in Abhängigkeit von der Zeit t . Gegenüberstellung mit den numerischen Ergebnissen, die mit Hilfe von Abaqus CAE [156] auf Basis der rheologischen Parameter für nasses PVDF aus den Experimenten (III) und (IV) ermittelt wurden.

lichen Unterschied. Das nasse Material verhält sich wesentlich weicher, was bedeutet, dass die Anwesenheit des Lösungsmittels den mikroskopischen Aufbau der PVDF-Struktur verändert. Im Detail lässt sich PVDF als transparenter, thermoplastischer Fluorkunststoff beschreiben, welcher sich besonders durch seine chemische und auch mechanische Stabilität auszeichnet [22]. Diese Eigenschaft beruht auf der teilkristallinen Struktur, d.h. einer Kombination von amorphen und kristallinen Teilbereichen, die den molekularen Aufbau definieren. Als Bindemittel kommt es in Lithium-Ionen-Batterieelektroden zum Einsatz und stabilisiert die elektrochemisch aktiven Substanzen. Propylencarbonat (PC) als Lösungsmittel dient dem Zweck, die Struktur des Binders agiler werden zu lassen und ersetzt damit ausschließlich die Auswirkung auf das mechanische Verhalten der PVDF-Struktur, die auch der Elektrolyt initiiert. Die steigende Beweglichkeit wird durch die kettenartige Struktur des Binders auf der Mikroebene begünstigt. Die PC-Moleküle dringen zwischen die Makromoleküle von PVDF und lösen dessen amorphe Bereiche auf molekularer Ebene. Die Steifigkeit des Binders wird herabgesetzt.

Auch hier gilt, dass eine Analyse von nassem PVDF allein durch zwei Versuche nicht zuverlässig reproduzierbar ist. Zudem lassen sich die Ergebnisse nicht mit

Literaturwerten vergleichen. Diese Auswertung verdeutlicht lediglich den materiellen Verhaltensunterschied von trockenem zu nassem Material und ist für spätere Simulationen in der DEM relevant, siehe Kapitel 5.5.4.

Tabelle A.1: Maxwell-Zener-Modell-Parameter für nasses PVDF.

	E_1 [MPa]	E_2 [MPa]	η [MPas]	E_1^* [MPa]	E_2^* [MPa]	η^* [MPas]
Experiment	240.0	200.0	130.9	370.0	440.0	440.0

A-A.2

Die Beschreibung des Volumenanteils der Phase c im Porenraum λ^c kann vereinfacht werden, indem der Wert λ^c nur noch von der Core-Shell-Konfiguration abhängt. Dazu wird die Gleichung (6.17) zunächst mit Hilfe der Packungsfaktoren pf_{Shell} des Schalenanteils

$$pf_{Shell} = \frac{\sum_i^N V_{Shell,i}}{V_{Box}}, \quad (\text{A.1})$$

und pf_{Pore} des Porenanteils der Kernkonfiguration

$$pf_{Pore} = \frac{V_{Pore}}{V_{Box}} = 1.0 - pf_{Core} \quad (\text{A.2})$$

in die Form

$$\lambda^c = \frac{\sum_i^N V_{Shell,i}}{V_{Pore}} = \frac{\sum_i^N V_{Shell,i}/V_{Box}}{V_{Pore}/V_{Box}} = \frac{pf_{Shell}}{pf_{Pore}} \quad (\text{A.3})$$

umgewandelt. Dabei entspricht $N \in \mathbb{N}$ der Anzahl aller Core-Shell Partikel im System. Für die Packungsfaktoren der Kernanteile pf_{Core} und der Core-Shell-Partikelkonfiguration pf_{CS} gilt unter Einbeziehung von Gleichung (6.19):

$$pf_{Core} = \frac{\sum_i^N V_{Core,i}}{V_{Box}}, \quad (A.4)$$

$$pf_{CS} = \frac{\sum_i^N V_{CS,i}}{V_{Box}} = pf_{Shell} + pf_{Core}. \quad (A.5)$$

Mit Gleichung (6.19) für das Schalenvolumen und der allgemeinen Formel eines Kugelvolumens $V_{Kugel} = 4/3 \pi R^2$ folgt für den Packungsfaktor pf_{Shell} aus Gleichung (A.1):

$$\begin{aligned} pf_{Shell} &= \frac{\sum_i^N V_{Shell,i}}{V_{Box}} = \frac{\sum_i^N (V_{CS,i} - V_{Core,i})}{V_{Box}} \\ &= \frac{\sum_i^N 4/3 \pi (R_{CS,i}^3 - R_{Core,i}^3)}{V_{Box}} = \frac{\sum_i^N 4/3 \pi (R_{CS,i}^3 - (\frac{R_{Core,i}}{R_{CS,i}} R_{CS,i})^3)}{V_{Box}} \\ &= \frac{\sum_i^N V_{CS,i}}{V_{Box}} - \frac{\sum_i^N ((R_{Core,i}/R_{CS,i})^3 V_{CS,i})}{V_{Box}} \\ &= pf_{CS} - (R_{Core}/R_{CS})^3 pf_{CS} = (1 - (R_{Core}/R_{CS})^3) pf_{CS} \end{aligned} \quad (A.6)$$

der sich nur noch in Abhängigkeit von dem Packungsfaktor pf_{CS} der Core-Shell Konfiguration gemäß Gleichung (A.5) und den Radien R_{Core} und R_{CS} beschreiben lässt. Durch Umformung von Gleichung (A.5) nach dem Kernanteil pf_{Core} lässt sich der Porenanteil der Kernkonfiguration pf_{Pore} nach Gleichung (A.2) über den Zusammenhang

$$pf_{Pore} = 1.0 - pf_{Core} = 1.0 - (pf_{CS} - pf_{Shell}) \quad (A.7)$$

definieren. Daraus folgt mit den Gleichungen (A.6) und (A.7) für den Volumenanteil der Phase c gemäß Gleichung (A.3)

$$\lambda^c = \frac{pf_{Shell}}{pf_{Pore}} = \frac{\left(1 - (R_{Core}/R_{CS})^3\right) pf_{CS}}{1 - (pf_{CS} - pf_{Shell})} = \frac{\left(1 - (R_{Core}/R_{CS})^3\right) pf_{CS}}{1 - (R_{Core}/R_{CS})^3 pf_{CS}}, \quad (\text{A.8})$$

der sich in Abhängigkeit von pf_{CS} und den bekannten Radien R_{CS} und R_{Core} berechnen lässt. Der Wert λ_c steht in Abhängigkeit von Größen, die sich auf die Core-Shell Konfiguration konzentrieren.