

مقاله پژوهشی

محاسبه تقریبی ضریب شدت تنش ترک‌های سطحی در ذرات کروی الکترودها در اثر جدایش فازی

سحر اسمی‌زاده، حامد هفت برادران* و فرشید مسیبی

گروه مهندسی عمران، دانشکده مهندسی عمران و حمل‌ونقل، دانشگاه اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۷/۰۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۰۹/۱۱)

چکیده - آزمایش‌ها نشان داده‌اند که جدایش فازی در الکترودهای یون لیتیومی می‌تواند باعث تشکیل خرابی‌های مکانیکی و کاهش ظرفیت در این باتری‌ها شود. هدف این تحقیق، محاسبه عددی و تحلیلی ضریب شدت تنش ترک‌های سطحی در الکترودهای متشکل از ذرات کروی شکل در حضور جدایش فازی طی فرایند الکتروشیمیایی دشارژ است. به این منظور، توزیع غلظت و تنش‌های ناشی از نفوذ در یک ذره کروی با حل عددی معادلات حاصل بر اساس مدل میدان فازی به دست می‌آید. به کمک یک مدل هندسی که در مطالعات پیشین پیشنهاد شده، ضریب شدت تنش برای عمیق‌ترین نقطه از ترک با هندسه نیم‌بیضوی به کمک روش تابع وزن به دست می‌آید. به علاوه، به کمک مدل هسته- پوسته با مرز فازی تیز و بهره‌گیری از یک روش تحلیلی، ضریب شدت تنش حداکثر که در عمیق‌ترین نقطه ترک‌های سطحی طی فرایند دشارژ کامل حادث می‌شود، تخمین زده می‌شود. نتایج عددی توزیع غلظت و توزیع تنش حلقوی ارائه، و همچنین ضرایب شدت تنش به دست آمده بر اساس مدل میدان فازی با نتایج مدل هسته- پوسته مقایسه می‌شود. نتایج حاصل از مدل عددی نشان می‌دهد که با کاهش اختلاف غلظت در دو فاز، ضرایب شدت تنش حداکثر، وابستگی بیشتری نسبت به تغییر نرخ جریان اعمالی بر سطح ذره داشته و می‌تواند با افزایش نرخ جریان اعمالی در محدوده پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه تا بیش از دو برابر افزایش یابد.

واژه‌های کلیدی: باتری یون لیتیومی، جدایش فازی، مدل میدان فازی، مکانیک شکست.

Estimation of the Stress Intensity Factors for Surface Cracks in Spherical Electrode Particles Subject to Phase Separation

S. Esmizadeh, H. Haftbaradaran* and F. Mossaiby

Department of Civil Engineering, University of Isfahan, Isfahan, Iran.

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: h.haftbaradaran@eng.ui.ac.ir

Abstract: Experiments have frequently shown that phase separation in lithium-ion battery electrodes could lead to the formation of mechanical defects, hence causing capacity fading. The purpose of the present work has been to examine stress intensity factors for pre-existing surface cracks in spherical electrode particles during electrochemical deintercalation cycling using both analytical and numerical methods. To this end, we make use of a phase field model to examine the time-dependent evolution of the concentration and stress profiles in a phase separating spherical electrode particles. By using a geometrical approximation scheme proposed in the literature, stress intensity factors at the deepest point of the pre-existing surface cracks of semi-elliptical geometry are calculated with the aid of the well-established weight function method of fracture mechanics. By taking advantage of a sharp-interphase core-shell model, an analytical solution for the maximum stress intensity factors arising at the deepest point of the surface cracks during a complete deintercalation half-cycle is also developed. Numerical results for evolution of the concentration profile and the distribution of the hoop stresses in the particle are presented; further, the stress intensity factors found numerically based on the phase field model are compared with those predicted by the analytical core-shell model. The results of the numerical model suggest that the maximum stress intensity factor could significantly vary with changes in the surface flux, increasing potentially by a factor of two within the range of parameters considered here, when the concentration difference between the two phases is decreased.

Keywords: Lithium ion battery; Phase separation; Phase field modeling; Fracture mechanics.

فهرست علائم

r	مختصه شعاعی	a	نیم‌قطر کوچک ترک
r_c	شعاع فاز هسته	b_{pl}	نصف عرض مکعب
r_s	شعاع فاز پوسته	c	غلظت
r_0	شعاع کره	c_{avg}	میانگین غلظت
\bar{r}	مختصه شعاعی بدون بعد	c_{max}	حداکثر ممکن غلظت
\bar{r}_s	شعاع بدون بعد فاز پوسته	c_α	غلظت در فاز پایین در یک محلول دو فازی
R	ثابت گازها	c_β	غلظت در فاز بالا در یک محلول دو فازی
t	مختصه زمان	\bar{c}	غلظت بدون بعد
t_{pl}	ضخامت مکعب	\bar{c}_i	غلظت بدون بعد در شروع فرایند
T	دمای مطلق	\bar{c}_s	غلظت بی‌بعد در سطح ذره
u_{ref}	پروفیل بازشدگی ترک مرجع	E	مدول یانگ
V	حجم محلول	F	انرژی آزاد کل
w	نیم‌قطر بزرگ ترک	f_h	انرژی آزاد بر واحد حجم محلول همگن
x	فاصله از سطح خارجی صفحه سه بعدی	G	ضریب شکل
α_c و α_a	ضرایب کینتیکی	h_{pl}	نصف ارتفاع مکعب
$\bar{\lambda}$	عرض بدون بعد ناحیه بین دو فاز	j	نرخ جریان یونی
μ	پتانسیل شیمیایی	j_{surf}	نرخ جریان یونی بر سطح خارجی ذره
ν	ضریب پواسون	\bar{j}	نرخ جریان یونی بدون بعد
ξ	کنترل‌کننده شدت انرژی اندرکنش بین اجزای محلول	\bar{j}_l	ثابت بدون بعد کنترل‌کننده نرخ جریان اعمالی بر سطح
σ_{rr}	تنش شعاعی	\bar{j}_{surf}	نرخ جریان یونی بدون بعد بر سطح خارجی ذره
$\sigma_{\theta\theta}$	تنش حلقوی	k_g	ضریب انرژی گرادیان
$\langle \sigma_{\theta\theta}^s \rangle$	تنش کششی میانگین در فاز پوسته	K_I	ضریب شدت تنش
σ_n	توزیع تنش	K_{ref}	ضریب شدت تنش مرجع

\bar{K}_I	ضریب شدت تنش بدون بعد	$\sigma_{s,ref}$	توزیع تنش مرجع
m	تابع وزن	τ	مختصه بدون بعد زمان
M	ضریب جابه‌جایی	Ω	نسبت حجمی مولی
M_s	ضریب جابه‌جایی حداکثر		

۱- مقدمه

باتری‌های یون لیتیومی در صنعت خودروسازی، هوافضا، انرژی‌های نو و به‌طور کلی ذخیره‌سازی انرژی اهمیت زیادی دارند [۱]. مزیت مهم این باتری‌ها، برخورداری از چگالی انرژی بالاتری نسبت به سایر باتری‌هاست [۱]. کاهش ظرفیت بعد از چند چرخه شارژ و دشارژ در طول عملکردی باتری‌های یون لیتیومی یکی از مشکلات رایج در این نوع باتری‌ها است [۲ و ۳]. خرابی‌های مکانیکی مانند شکست، ترک خوردگی، تغییر شکل‌های پلاستیک و خستگی که به‌دلیل تنش‌های مکانیکی ناشی از انتشار یون لیتیوم طی چرخه‌های شارژ و دشارژ به وقوع می‌پیوندند، از دلایل عمده کاهش ظرفیت در باتری‌های لیتیومی هستند [۴ و ۵]. در برخی مواد تشکیل‌دهنده الکترودهای مورد استفاده در باتری‌های لیتیومی، طی فرایندهای شارژ و دشارژ، پدیده جدایش فازی^۱ اتفاق می‌افتد. به این ترتیب که دو یا چند فاز با غلظت‌های متفاوت به‌طور هم‌زمان در الکتروود تشکیل می‌شود [۶]. این پدیده ترمودینامیکی باعث تشدید قابل توجه تنش‌های ناشی از نفوذ و در نتیجه خرابی‌های مکانیکی در الکتروود می‌شود [۷-۸].

تحقیقات روی مواد تشکیل‌دهنده الکتروود نشان می‌دهد که تحت بارگذاری‌های شیمیایی ناشی از انتشار یون لیتیوم، الکترودها در مقیاس نانو، رفتار مکانیکی بهتری را در مقایسه با همان مواد در مقیاس بزرگ‌تر از خود بروز می‌دهند. به‌عنوان مثال، نانوسیم‌های با قطر کمتر از ۱۰ نانومتر [۹] و الکترودهای صفحه‌ای با ضخامت حدود ۵۰ نانومتر [۱۰] از ظرفیت نگهداری خوب همراه با قابلیت برگشت‌پذیری مناسبی در محدوده رخداد جدایش فازی برخوردار هستند [۹ و ۱۰]. در مقابل، الکترودهای صفحه‌ای با ضخامت بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر

در محدوده فوق‌الذکر، دچار کاهش ظرفیت سریعی می‌شوند [۱۰]. با این وجود، آزمایش‌های اخیر گویای آن است که شکست و خرابی‌های مکانیکی حتی در الکترودهای نانومقیاس نیز ممکن است اتفاق بیفتد [۱۱]. مطالعات زیادی با هدف دسترسی به طراحی مناسب برای جلوگیری از شکست در الکترودها متمرکز شده‌اند. برای نمونه، ریو و همکاران [۱۲] با مطالعه نانوسیم‌های متشکل از ذرات سیلیسیوم^۲ و با به‌دست آوردن نرخ آزادسازی انرژی کرنشی برای طول ترک‌های مختلف و به کمک محاسبه انتگرال جی^۲، قطری برابر با ۳۰۰ نانومتر را به‌عنوان قطر بحرانی برای این نانوسیم‌ها ارائه کردند. مطالعه آزمایشگاهی لیو و همکاران [۱۳] قطر بحرانی را در حدود ۱۵۰ نانومتر برای ذرات کروی سیلیسیوم شناسایی کرده‌اند.

مدل‌سازی فرایند نفوذ و تنش‌های ناشی از آن در مواد ذخیره انرژی و در حضور جدایش فازی به کمک مدل‌های کینتیکی و مکانیکی مورد توجه مطالعات بسیاری بوده است. به عنوان مثال، کریستنسن و نیومن [۱۴] توزیع تنش‌های ناشی از نفوذ را در ذرات کروی شکل الکتروود LiMn_2O_4 بررسی کرده و با استفاده از مقدار حداکثر تنش کششی به وجود آمده، رفتار شکست در ذرات مذکور را پیش‌بینی کردند. دشنده و همکاران [۱۵] به کمک مدل هسته- پوسته^۴، توزیع تنش‌های ناشی از نفوذ و انرژی کرنشی حاصل از آن را در یک ذره کروی شکل به روش تحلیلی محاسبه کرده و بر اساس انرژی الاستیک کل حادث در ذره کروی، رفتار شکست در ذرات دو فازی الکترودها را پیش‌بینی کردند. به‌منظور بررسی اثر شکل ذرات الکتروود، پارک و همکاران [۱۶] به کمک مدل اجزای محدود سه‌بعدی، مقدار حداکثر تنش کششی ناشی از نفوذ را در

الکتروود متشکل از ذرات بیضوی شکل محاسبه کرده و از آن به عنوان معیاری برای تحلیل شکست استفاده کردند. ژانگ و همکاران [۱۷] نیز به کمک مدل هسته- پوسته اثر جدایش فازی بر تنش‌های ناشی از نفوذ را در ذرات کرومی شکل مطالعه کرده و به منظور تحلیل شکست، منحنی‌هایی برحسب پارامترهای نرخ فرایند شارژ/ دشارژ و اندازه ذرات بر اساس معیار تسلیم ترسکا^۵ ارائه کردند.

با وجود مطالعات پیشین که از معیارهایی نظیر تنش کششی حداکثر و یا انرژی الاستیک کل برای بررسی رفتار شکست استفاده شده است، در مکانیک شکست الاستیک خطی، از معیار گریفیث [۱۸] برای بررسی شرایط لازم برای رشد ترک‌های از پیش موجود در یک سازه استفاده می‌شود که خود برحسب ضریب شدت تنش^۶ ایجاد شده در اثر بارگذاری قابل بیان است [۱۹]. بر اساس این معیار، زمانی که ضریب شدت تنش از مقدار بحرانی لازم برای شکست که به طاقت^۷ ماده [۱۹] معروف است، بزرگ‌تر شود، ترک شروع به گسترش می‌کند. برای تعیین ضریب شدت تنش، می‌توان از روش‌های مختلفی شامل روش‌های تحلیلی، روش‌های عددی مانند اجزای محدود [۲۰] و یا روش تابع وزن^۸ [۲۱] استفاده کرد.

وود فورد و همکاران [۲۲ و ۲۳] با استفاده از روش تابع وزن، فرایند انتشار را در الکتروود متشکل از ذرات کرومی $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ ($0/25 \leq x \leq 1$) در حضور جدایش فازی مدل‌سازی کرده و با استفاده از پروفیل‌های تنش محاسبه شده در طول فرایند انتشار، ضریب شدت تنش را برای ترک‌های سطحی به صورت عددی تعیین کردند. آنها ترک سطحی در ذره کرومی شکل را با ترک نیم‌دایره بر سطح یک صفحه سه‌بعدی تقریب زده و برای عمیق‌ترین نقطه از ترک مذکور، ضریب شدت تنش را محاسبه کردند. هفت برادران و همکاران [۲۴] و [۲۵] نیز شکست و رشد ترک را در الکتروودهای دوفازی مورد مطالعه قرار داده و ضخامتی بحرانی برای جلوگیری از شکست در این الکتروودها ارائه کردند.

در مطالعه حاضر، ضرایب شدت تنش برای ترک‌های

سطحی در الکتروودهای دوفازی متشکل از ذرات کرومی شکل مورد بررسی عددی و تحلیلی قرار می‌گیرد. از آنجا که سطح ذره در طی نیم‌چرخه خروج یون‌ها از الکتروود تحت تنش کششی قرار می‌گیرد، در تحقیق حاضر، به تعیین ضریب شدت تنش ترک‌های سطحی در طی نیم‌چرخه خروج پرداخته می‌شود. به منظور بررسی عددی ضریب شدت تنش ترک‌های سطحی تحت میدان تنش ناشی از فرایند خروج، از یک مدل میدان فازی^۹ برای تعیین میدان غلظت و تغییرات آن با زمان استفاده می‌شود. با استفاده از میدان غلظت حاصل می‌توان توزیع تنش در الکتروود را به صورت عددی محاسبه کرده و با استفاده از تنش‌های حاصل و به کمک روش تابع وزن، نیز می‌توان ضرایب شدت تنش را برای ترک‌های سطحی تعیین کرد. معادلات حاکم بر مدل میدان فازی و روش تابع وزن به منظور تعیین ضرایب شدت تنش به ترتیب در بخش‌های (۲) و (۳) ارائه می‌شوند. در بخش (۴) نیز از یک مدل هسته- پوسته برای تعیین ضرایب شدت تنش به صورت تحلیلی استفاده می‌شود. در بخش (۵) نتایج به دست آمده از حل عددی بر اساس مدل میدان فازی ارائه و به منظور بررسی صحت حل عددی، نتایج حاصل با نتایج تحلیلی به دست آمده بر اساس مدل هسته- پوسته مقایسه می‌شود. در انتها، در بخش (۶) خلاصه‌ای از نتایج به دست آمده در مطالعه حاضر ارائه می‌شود.

۲- معادلات حاکم بر مسئله نفوذ

در این قسمت، به منظور مدل‌سازی فرایند نفوذ توأم با جدایش فازی در الکتروود، از مدل میدان فازی استفاده می‌شود. هندسه ذرات الکتروود در این مطالعه، کرومی به شعاع r_0 و سطح خارجی آنها از نظر مکانیکی آزاد و بدون بارگذاری خارجی و از نظر شیمیایی تحت نرخ جریان یونی یکنواخت J_{surf} ، مطابق شکل (۱)، در نظر گرفته می‌شود. به علاوه، برای استخراج روابط حاکم، از دستگاه مختصات کرومی با فرض تقارن مرکزی در ذره الکتروود استفاده می‌شود.

میانگین^{۱۱} بهره می‌گیرد، به این صورت نوشته می‌شود [۲۸].

$$f_h(c) = RT \left\{ \xi c \left(1 - \frac{c}{c_{\max}} \right) + c \log \frac{c}{c_{\max}} + \dots + (c_{\max} - c) \log \left(1 - \frac{c}{c_{\max}} \right) \right\} \quad (3)$$

که در این رابطه، R ثابت گازها، T دمای مطلق، c_{\max} حداکثر ممکن غلظت یون لیتیوم در جامد میزبان است. همچنین ξ ثابت بدون بعد است که شدت انرژی اندرکنش بین اجزای محلول را مشخص می‌کند. شکل (۲) رفتار انرژی آزاد محلول همگن بی‌بعد $\tilde{f}_h(\tilde{c}) = f_h(c)/RTc_{\max}$ را به صورت تابعی از غلظت بدون بعد، $\tilde{c} = c/c_{\max}$ برای مقادیر مختلف ξ نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل (۲) مشخص است، تئوری محلول منظم، رفتاری تک فازی را برای $\xi > 2$ و رفتاری دوفازی را برای $\xi < 2$ پیش‌بینی می‌کند. مینیمم‌های تابع انرژی آزاد همگن بی‌بعد، $\tilde{f}_h(\tilde{c})$ برای $\xi < 2$ ، مقادیر غلظت در هر فاز را نشان می‌دهد. به عنوان مثال، در شکل (۲) غلظت‌های یونی $\tilde{c}_\alpha = 0/2$ و $\tilde{c}_\beta = 0/8$ به ترتیب غلظت‌های یونی در فاز پایین و بالا در یک محلول دو فازی به‌ازای $\xi = 2/31$ هستند.

با قرار دادن انرژی آزاد محلول همگن از رابطه (۳) در رابطه (۲)، پتانسیل شیمیایی حاکم بر مسئله نفوذ مطابق رابطه زیر به‌دست می‌آید.

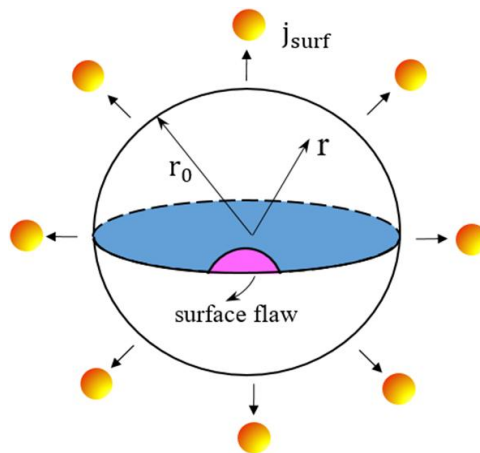
$$\mu = c_{\max} RT \left[\xi (1 - \tilde{c}) + \log \frac{\tilde{c}}{1 - \tilde{c}} \right] - k_g \nabla^2 c \quad (4)$$

۲-۲- نفوذ در ذره کروی

معادله بقای جرم برای نفوذ در ماده میزبان در دستگاه مختصات کروی به صورت رابطه (۵) نوشته می‌شود [۲۹].

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j) = 0 \quad (5)$$

که در این رابطه، r مختصه شعاعی، j نرخ جریان یونی (برحسب مول بر واحد سطح در واحد زمان) و t نشان‌دهنده مختصه زمان است. نرخ جریان یونی در محلول، j با گرادیان پتانسیل شیمیایی حاکم بر پدیده نفوذ، μ مطابق رابطه (۶) در ارتباط است [۲۹].



شکل ۱- نمایی از ترک سطحی در ذره کروی شکل به شعاع r_0 تحت فرایند خروج یونی

۲-۱- مدل میدان فازی

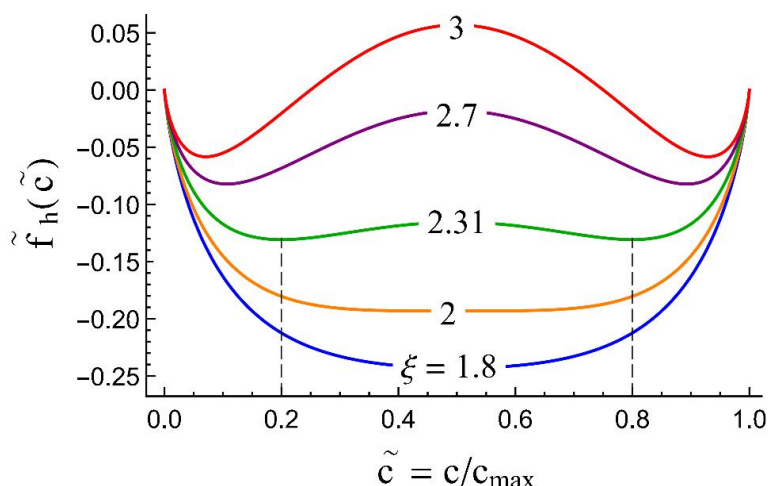
هنگام رخداد جدایش فازی، ناحیه‌ای مرزی بین دو فاز با غلظت‌های متفاوت تشکیل می‌شود که در آن غلظت دارای گرادیان شدیدی است. در مدل میدان فازی، انرژی آزاد گرادیان مربوط به شکل‌گیری مرز بین دو فاز به انرژی آزاد محلول همگن اضافه می‌شود. بر اساس این مدل، انرژی آزاد کل یک محلول جامد، F به صورت رابطه (۱) نوشته می‌شود [۲۶ و ۲۷].

$$F = \int_V \left(f_h(c) + \frac{1}{2} k_g \nabla c \cdot \nabla c \right) dV \quad (1)$$

که در این رابطه c بیانگر غلظت (برحسب مول بر واحد حجم ماده میزبان)، $f_h(c)$ انرژی آزاد محلول بر واحد حجم محلول همگن، k_g ضریب انرژی گرادیان، ∇c گرادیان غلظت و V حجم محلول جامد است. به‌علاوه، در رابطه (۱)، “ \cdot ” نشان‌گر ضرب داخلی دو بردار مجاور است. با گرفتن مشتق تغییراتی از انرژی آزاد F نسبت به تابع غلظت c ، پتانسیل شیمیایی حاکم بر مسئله نفوذ، μ به صورت زیر به‌دست می‌آید [۲۷].

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta c} = \frac{\partial f_h(c)}{\partial c} - k_g \nabla^2 c \quad (2)$$

تابع انرژی آزاد همگن، f_h با در نظر گرفتن انرژی اندرکنش بین اجزای محلول بر اساس تئوری محلول منظم^{۱۰} که از تقریب میدان



شکل ۲- اثر پارامتر محلول منظم ξ بر رفتار انرژی آزاد همگن بی‌بعد $\tilde{f}_h(\tilde{c})$. نمودار، رفتاری دوفازی را برای $\xi > 2$ و رفتاری تک‌فازی را برای $\xi < 2$ پیش‌بینی می‌کند. خط‌چین‌ها مینیمم‌های $\tilde{f}_h(\tilde{c})$ را برای $\xi = 2/31$ ، که در $\tilde{c}_\alpha = 0/2$ و $\tilde{c}_\beta = 0/8$ حادث می‌شوند، نشان می‌دهند. در اینجا α و β به ترتیب به فازهای با غلظت پایین و بالا ارجاع می‌دهند.

$$+(-4\xi\tilde{c}(1-\tilde{c})+2)\frac{1}{\tilde{r}}\frac{\partial\tilde{c}}{\partial\tilde{r}} \quad (8)$$

که $\tilde{\lambda} = \lambda/r_0$ ، $\tilde{r} = r/r_0$ ، $\tau = D_0 t/r_0^2$ پارامترهای بی‌بعد و همچنین $D_0 = M_0 RT$ ضریب نفوذ در غیاب تنش‌های خارجی و $\lambda = \sqrt{k_g c_{\max}/(RT)}$ طول مشخصه‌ای از مسئله است که ضخامت ناحیه بین دو فاز را تعیین می‌کند.

۳-۲- شرایط مرزی و اولیه

همانطور که مشخص است، رابطه (۸) یک معادله دیفرانسیل پاره‌ای مرتبه یک برحسب زمان بدون بعد و مرتبه چهار برحسب مکان بدون بعد است. بنابراین حل آن نیازمند استفاده از یک شرط اولیه و چهار شرط مرزی است. با فرض اینکه $\tilde{c}_i = c_i/c_{\max}$ (شارژ و دشارژ) باشد، شرایط مرزی و اولیه مورد نظر شکل بی‌بعد به صورت زیر بیان می‌شوند.

شرط اولیه در $\tau = 0$:

$$\tilde{c} = \tilde{c}_i \quad (9)$$

شرایط مرزی در مرکز ذره، در $\tilde{r} = 0$:

$$\frac{\partial\tilde{c}}{\partial\tilde{r}} = 0 \quad (10)$$

$$\tilde{j} = 0 \quad (11)$$

$$j = -Mc\frac{\partial\mu}{\partial r} = -Mc\left(\frac{\partial^2 f_h}{\partial c^2} \frac{\partial c}{\partial r} - k_g \frac{\partial}{\partial r} \nabla^2 c\right) \quad (6)$$

برای نوشتن تساوی دوم در رابطه فوق از رابطه (۲) استفاده شده است. در اینجا $M = M_0(1-\tilde{c})$ ضریب جابه‌جایی یونی خوانده می‌شود [۲۸ و ۳۰] و M_0 مقدار حداکثر ضریب جابه‌جایی برای حالتی است که همه جاهای خالی بین اتمی در فرایند انتشار قابل استفاده هستند، یعنی زمانی که $\tilde{c} = 0$ است [۲۸ و ۳۰]. با قرار دادن نرخ جریان یونی از رابطه (۶) در رابطه (۵)، معادله حاکم بر نفوذ به صورت زیر بازنویسی می‌شود.

$$\frac{\partial\tilde{c}}{\partial\tau} = \frac{M_0}{r_0^2} \frac{\partial}{\partial\tilde{r}} \left[r_0^2 (1-\tilde{c}) c \left(\frac{\partial^2 f_h}{\partial c^2} \frac{\partial c}{\partial r} - k_g \frac{\partial}{\partial r} \nabla^2 c \right) \right] \quad (7)$$

با قرار دادن $f_h(c)$ از رابطه (۳) و جایگذاری $\nabla^2 = \frac{1}{r_0^2} \frac{\partial}{\partial\tilde{r}} \left(r_0^2 \frac{\partial}{\partial\tilde{r}} \right)$ در رابطه (۷) و سپس بی‌بعدسازی آن، معادله حاکم بر مسئله انتشار به صورت زیر بازنویسی می‌شود.

$$\begin{aligned} \frac{\partial\tilde{c}}{\partial\tau} = & -\tilde{\lambda}^2 \tilde{c}(1-\tilde{c}) \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial\tilde{r}^2} - \frac{2\tilde{\lambda}^2}{\tilde{r}} \tilde{c}(1-\tilde{c}) \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial\tilde{r}^2} \\ & - \tilde{\lambda}^2 (1-2\tilde{c}) \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial\tilde{r}^2} \frac{\partial\tilde{c}}{\partial\tilde{r}} - \frac{2\tilde{\lambda}^2}{\tilde{r}} (1-2\tilde{c}) \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial\tilde{r}^2} \frac{\partial\tilde{c}}{\partial\tilde{r}} \\ & + (1-2\tilde{c}) \left(-2\xi + \frac{2\tilde{\lambda}^2}{\tilde{r}^2} \right) \left(\frac{\partial\tilde{c}}{\partial\tilde{r}} \right)^2 + (-2\xi\tilde{c}(1-\tilde{c}) + 1) \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial\tilde{r}^2} + \end{aligned}$$

شرایط مرزی در سطح ذره، در $\bar{r} = 1$:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{r}} = 0 \quad (12)$$

$$\bar{j} = \bar{j}_{surf} \quad (13)$$

که در رابطه (۱۳)، $\bar{j}_{surf} = j_{surf} r_s / (D_s c_{max})$ نرخ جریان یونی بی‌بعد اعمالی بر سطح خارجی الکتروود است. همچنین در روابط (۱۱) و (۱۳)، از بی‌بعدسازی نرخ جریان یونی \bar{j} بر اساس رابطه (۶)، به صورت زیر به دست می‌آید.

$$\bar{j} = - \left\{ \bar{c}(1-\bar{c}) \left(-2\bar{c} + \frac{2\lambda^2}{\bar{r}^2} \right) + 1 \right\} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{r}} + \frac{2\lambda^2}{\bar{r}} \bar{c}(1-\bar{c}) \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{r}^2} + \lambda^2 \bar{c}(1-\bar{c}) \frac{\partial^3 \bar{c}}{\partial \bar{r}^3} \quad (14)$$

شرایط مرزی (۱۱) و (۱۳) شرایط مرزی متداول در مسائل کلاسیک انتشار هستند. درحالی که شرایط مرزی (۱۰) و (۱۲) دو شرط کمکی برای حل مسئله نفوذ با استفاده از مدل میدان فازی هستند. رابطه (۱۰) با بهره‌گیری از تقارن مسئله نسبت به مرکز ذره، یعنی $r = 0$ ، و رابطه (۱۲) به‌عنوان شرط مرزی طبیعی، تحت شرایط خاصی که انرژی سطحی الکتروود، مقدار ثابتی مستقل از غلظت در سطح الکتروود در نظر گرفته شود، به دست می‌آید [۳۱ و ۳۲]. به‌علاوه، در رابطه (۱۳) نرخ جریان یونی بی‌بعد بر سطح خارجی الکتروود، \bar{j}_{surf} چنین در نظر گرفته می‌شود.

$$\bar{j}_{surf} = \bar{j}_s (1 - \bar{c}_s)^{\alpha_c} \bar{c}_s^{\alpha_a} \quad (15)$$

که در اینجا، \bar{j}_s ، پارامتر بی‌بعدی است که کنترل‌کننده نرخ جریان اعمالی بر سطح ذره بوده، \bar{c}_s غلظت بی‌بعد در سطح خارجی الکتروود در طول فرایند و α_a و $\alpha_c = 1 - \alpha_a$ ضرایب کینتیکی هستند [۳۳]. قابل ذکر است که رابطه (۱۵) به‌صورت حالت خاصی از معادله کینتیکی الکتروشیمیایی معروف به معادله باتلر-ولمر قابل استحصال است [۳۳ و ۳۴]. لازم به ذکر است برای مقادیر بزرگ \bar{j}_s ، غلظت در سطح الکتروود با شروع فرایند خروج یون‌ها از ذره به‌سرعت به صفر نزدیک شده، و نرخ جریان در سطح ذره مطابق معادله (۱۵) به‌طور خودکار کاهش می‌یابد.

۲-۴- حل عددی معادلات حاکم

به‌منظور حل عددی، معادلات حاکم همراه با شرایط مرزی و اولیه، یعنی معادلات (۸) تا (۱۳)، به کمک روش تفاضل محدود مرکزی و با در نظر گرفتن تعداد به اندازه کافی بزرگی از نقاط گرهی با فواصل برابر در بازه $0 \leq \bar{r} \leq 1$ گسسته‌سازی می‌شوند و در هر گام زمانی دستگاه معادلات غیرخطی حاصل به‌صورت ضمنی حل می‌شوند. اعمال مستقیم شکل گسسته‌سازی شده معادله (۸) و شرط مرزی (۱۱) که نیاز به محاسبه \bar{j} از معادله (۱۴) دارد، در نقطه $\bar{r} = 0$ به لحاظ عددی امکان‌پذیر نیست و لازم است که پیش از گسسته‌سازی، این معادلات در $\bar{r} = 0$ رفع ابهام شوند. برای نمونه، شرط مرزی (۱۱) با اعمال معادله (۱۰)، یعنی $\partial \bar{c} / \partial \bar{r} = 0$ در $\bar{r} = 0$ و به کمک رابطه (۱۴) به معادله زیر کاهش می‌یابد.

$$\lambda^2 \bar{c}(1-\bar{c}) \frac{\partial^3 \bar{c}}{\partial \bar{r}^3} + 2\lambda^2 \bar{c}(1-\bar{c}) \left[\frac{1}{\bar{r}^2} \left(\bar{r} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{r}^2} - \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{r}} \right) \right] = 0 \quad (16)$$

برای رفع ابهام از رابطه (۱۶) در مرکز، می‌توان از رابطه زیر که درستی آن را می‌توان با استفاده از قانون هوپیتال نشان داد، کمک گرفت.

$$\lim_{\bar{r} \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\bar{r}^2} \left(\bar{r} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{r}^2} - \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{r}} \right) \right] = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \bar{c}}{\partial \bar{r}^3} \quad (17)$$

به این ترتیب، شرط مرزی (۱۱) در $\bar{r} = 0$ ، با قرار دادن رابطه (۱۷) در رابطه (۱۶) به رابطه زیر تبدیل می‌شود.

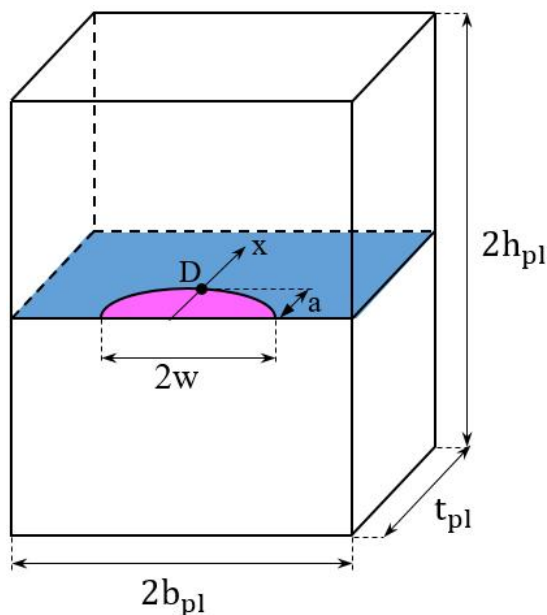
$$\frac{\partial^3 \bar{c}}{\partial \bar{r}^3} = 0 \quad (18)$$

برای رفع ابهام از رابطه (۸) در $\bar{r} = 0$ نیز مراحل مشابه فوق انجام می‌شود. به این منظور، به کمک شرط مرزی (۱۸) و با توجه به جملات رابطه (۸) می‌توان از قانون هوپیتال به‌صورت زیر استفاده کرد.

$$\lim_{\bar{r} \rightarrow 0} \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial^3 \bar{c}}{\partial \bar{r}^3} = \frac{\partial^4 \bar{c}}{\partial \bar{r}^4} \quad (19)$$

$$\lim_{\bar{r} \rightarrow 0} \frac{1}{\bar{r}} \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{r}^2} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{r}} \right) = \lim_{\bar{r} \rightarrow 0} \frac{1}{\bar{r}^2} \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{r}} \right)^2 = \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{r}^2} \right)^2 \quad (20)$$

رفع ابهام از رابطه (۸)، به کمک شرایط مرزی (۱۰) و (۱۸) و



شکل ۳- هندسه مدل صفحه دارای ترک سطحی با هندسه نیم‌بیضی که برای محاسبه ضریب شدت تنش استفاده می‌شود.

۳-۱- روش تقریبی محاسبه ضریب شدت تنش

در اینجا برای به‌دست آوردن ضریب شدت تنش که توسط تنش‌های ناشی از نفوذ ایجاد می‌شود، از روش تابع وزن استفاده می‌شود. بوکتر [۳۵] و رایس [۳۶] برای اولین بار روش تابع وزن را برای مسائل دوبعدی در مکانیک شکست ارائه کردند. برای مسئله صفحه سه‌بعدی در نظر گرفته شده در این مطالعه، متتک و همکاران [۳۷] روش تابع وزنی را به‌منظور محاسبه ضریب شدت تنش در عمیق‌ترین نقطه از ترک سطحی، نقطه D در شکل (۳)، بر اساس روش تابع وزن مربوط به مسائل دوبعدی ارائه کردند. مطابق روش ارائه شده توسط متتک و همکاران [۳۷]، ضریب شدت تنش برای نقطه D، را می‌توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه کرد.

$$K_I = \int_0^a m(x) \sigma_n(x) dx \quad (23)$$

در رابطه فوق، همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است، x فاصله از سطح خارجی صفحه است و $\sigma_n(x)$ مؤلفه تنش در راستای عمود بر وجه ترک است که از تحلیل تنش ذره بدون ترک تحت بارگذاری مورد نظر به‌دست می‌آید. توزیع

همچنین استفاده از روابط (۱۹) و (۲۰)، رابطه زیر را در $\bar{r} = 0$ به‌دست می‌دهد.

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} = -5\bar{\lambda}^2 \bar{c}(1-\bar{c}) \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{r}^2} + 3(1-2\xi \bar{c}(1-\bar{c})) \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{r}^2} \quad (21)$$

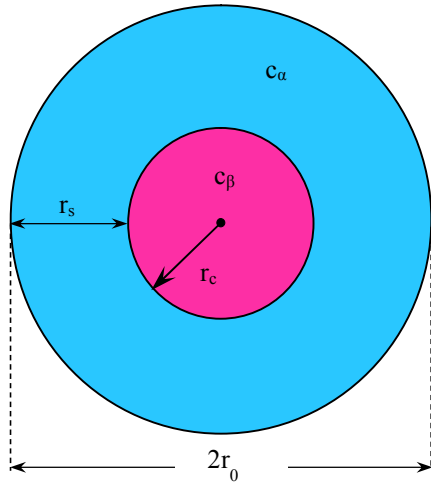
به این ترتیب، تغییرات زمانی توزیع غلظت در ذره الکتروود با حل معادلات (۱۰)–(۱۸)، (۱۳)–(۱۲) و (۱۸) تعیین می‌شود. در شکل گسسته‌سازی شده معادلات، رابطه (۲۱) جایگزین رابطه (۸) در $\bar{r} = 0$ می‌شود.

۳- محاسبه تقریبی ضریب شدت تنش

در این قسمت، هدف محاسبه ضریب شدت تنش برای ترک‌های سطحی در ذرات الکتروود با هندسه کروی شکل و در حضور جدایش فازی است. به این منظور، همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، ذره کروی با ترک‌های سطحی در نظر گرفته می‌شود و روش تابع وزن به‌منظور تعیین ضرایب شدت تنش مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجایی که برای ضریب شدت تنش مربوط به ترک سطحی در ذره کروی شکل تحت بارگذاری دلخواه روش مدونی وجود ندارد، از تقریب انجام شده توسط وود فورد و همکاران [۲۲ و ۲۳] استفاده می‌شود. بر این اساس، مسئله حاضر با ترک‌های نیم‌بیضی بر سطح صفحه سه‌بعدی نشان داده شده در شکل (۳) تقریب زده می‌شود. رفتار ترک‌های مذکور برای مقادیر متفاوتی از نسبت ابعاد ترک (نسبت نیم‌قطر کوچک، a به نیم قطر بزرگ w، نشان داده شده در شکل ۳) بررسی می‌شود. مطابق تقریب صورت گرفته توسط وود فورد و همکاران [۲۲ و ۲۳]، ابعاد صفحه مورد نظر نسبت به شعاع کره، r_c به‌ترتیب رابطه (۲۲) در نظر گرفته می‌شود.

$$t_{pl} = r_c, \quad b_{pl} = \pi r_c, \quad h_{pl} = \pi r_c \quad (22)$$

که در رابطه فوق، همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است، b_{pl} نصف عرض، h_{pl} نصف ارتفاع و t_{pl} ضخامت صفحه هستند.



شکل ۴- نمایی از مدل هسته- پوسته. در شکل، c_β و c_α ، غلظت‌هایی هستند که به‌ازای آنها تابع انرژی آزاد همگن مینیمم می‌شود. همچنین شعاع فاز هسته و $r_s = r_o - r_c$ ضخامت فاز پوسته است.

موقعیت ترک سطحی نسبت به ذره کروی همانند آنچه پیش از این در بخش (۳) آورده شد، در نظر گرفته می‌شود. به‌طور خاص، هدف پیدا کردن حداکثر ممکن ضریب شدت تنش برای ترک‌های از پیش موجود با اندازه‌های متفاوت در ذره الکتروود است. به این منظور از مدل هسته- پوسته با مرز فازی تیز همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، استفاده می‌شود. بر اساس این مدل، دو فاز مجزا در الکتروود به‌صورت نواحی هم‌مرکز شکل می‌گیرد، که در هر فاز، غلظت مقدار ثابت بکنواخت و عرض ناحیه بین فازی صفر در نظر گرفته می‌شود. در اینجا به فاز تشکیل شده در نزدیکی سطح، "فاز پوسته" و به فاز ایجاد شده در اطراف مرکز ذره، "فاز هسته" گفته می‌شود. همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، زمانی که الکتروود تحت فرایند خروج یون لیتیوم قرار بگیرد، فاز با غلظت بالا، فاز β ، در نزدیکی مرکز ذره و فاز با غلظت پایین لیتیوم، فاز α ، در نزدیکی سطح تشکیل می‌شود. به این ترتیب توزیع غلظت در طول فرایند دشارژ برای فاز هسته یعنی در محدوده

$$0 < r < r_c \quad \text{به صورت}$$

$$c(r) = c_\beta \quad (27)$$

تنش $\sigma_n(x)$ بر اساس توزیع تنش‌های ناشی از نفوذ در ذره بدون ترک، مطابق روابط ارائه شده در بخش (۳-۲) در زیر محاسبه می‌شود. جزئیات مربوط به تابع وزن $m(x)$ برای مسئله مورد بحث در اینجا در پیوست الف آورده شده است.

۳-۲- تنش‌های ناشی از نفوذ در ذره کروی شکل

توزیع تنش‌های ناشی از نفوذ در ذره کروی شکل بدون ترک و در حضور تقارن برحسب توزیع غلظت به کمک روابط (۲۴) و (۲۵) محاسبه می‌شود [۳۸].

$$\sigma_{rr}(r) = \frac{2E\Omega}{9(1-\nu)} (c_{avg}(r_s) - c_{avg}(r)) \quad (24)$$

$$\sigma_{\theta\theta}(r) = \frac{E\Omega}{9(1-\nu)} (2c_{avg}(r_s) + c_{avg}(r) - 3c(r)) \quad (25)$$

که E مدول یانگ، ν ضریب پواسون و Ω نسبت حجمی مولی است. همچنین، σ_{rr} و $\sigma_{\theta\theta}$ مؤلفه‌های شعاعی^{۱۲} و حلقوی^{۱۳} تنش هستند. به‌علاوه،

$$c_{avg}(r) = \frac{1}{r} \int_0^r c(\rho) \rho^2 d\rho$$

غلظت در ناحیه‌ای کروی به شعاع r از مرکز ذره است.

به‌منظور محاسبه ضریب شدت تنش برای ترک سطحی بر اساس رابطه (۲۳)، توزیع تنش $\sigma_n(x)$ در محدوده $0 \leq x \leq a$ مطابق تقریب استفاده شده توسط وود فورد و همکاران [۲۲] و [۲۳]، به کمک رابطه زیر بر اساس تنش‌های ناشی از نفوذ در ذره کروی در نظر گرفته می‌شود.

$$\sigma_n(x) = \sigma_{\theta\theta}(r_s - x) \quad (26)$$

پس از حل عددی معادلات حاکم ارائه شده در بخش (۲-۵) و به‌دست آوردن توزیع غلظت، در ابتدا تنش حلقوی $\sigma_{\theta\theta}$ در ذره کروی شکل به کمک معادله (۲۵) محاسبه شده و سپس با استفاده از رابطه (۲۶)، تنش $\sigma_n(x)$ به‌دست می‌آید. در نهایت با داشتن $\sigma_n(x)$ ، ضریب شدت تنش برای عمیق‌ترین نقطه از ترک‌های سطحی با استفاده از رابطه (۲۳) محاسبه می‌شود.

۴- مطالعه تحلیلی شکست برای ترک‌های سطحی

هدف از این بخش، ارائه مدلی تحلیلی به‌منظور تعیین ضریب شدت تنش در عمیق‌ترین نقطه از ترک سطحی است. هندسه و

واقعی و غیریکنواخت تنش، ترک تحت تنش کششی میانگین در فاز پوسته در نظر گرفته می‌شود. برای مسئله مورد نظر، تنش میانگین در ناحیه پوسته را می‌توان از رابطه زیر محاسبه کرد.

$$\langle \sigma_{\theta\theta}^s \rangle = \frac{1}{\pi(r_s^2 - r_c^2)} \int_{r_c}^{r_s} 2\pi r \sigma_{\theta\theta}^s(r) dr \quad (31)$$

با قرار دادن تنش $\sigma_{\theta\theta}^s$ از رابطه (30) در رابطه (31)، جایگذاری $r_c = r_s - r_s$ و انتگرال‌گیری از آن، تنش میانگین در فاز پوسته به قرار زیر به دست می‌آید.

$$\langle \sigma_{\theta\theta}^s \rangle = \frac{2E\Omega\Delta c}{9(1-\nu)r_s^2} \frac{(r_s - r_s)^2}{(r_s - r_s)} (3r_s^2 - 2r_s r_s + r_s^2) \quad (32)$$

ضریب شدت تنش برای ترک مذکور تحت تنش یکنواخت $\langle \sigma_{\theta\theta}^s \rangle$ به کمک رابطه (33) به دست می‌آید [20].

$$K_I = \langle \sigma_{\theta\theta}^s \rangle \sqrt{\pi r_s} G \left(\frac{r_s}{t_{pl}}, \frac{r_s}{w} \right) \quad (33)$$

که تابع ضریب شکل $G(\eta, \beta)$ در رابطه فوق چنین محاسبه می‌شود.

$$G(\eta, \beta) = \frac{1}{\sqrt{Q(\beta)}} \times \left[M_1(\beta) + M_2(\beta)\eta^2 + M_3(\beta)\eta^4 \right] g_w(\eta; w/b_{pl}) \quad (34)$$

$$Q(\beta) = 1 + 1/464\beta^{1/65} \quad (35)$$

$$M_1(\beta) = 1/13 - 0/09\beta \quad (36)$$

$$M_2(\beta) = -0/54 + \frac{0/89}{0/2 + \beta} \quad (37)$$

$$M_3(\beta) = 0/5 - \frac{1}{0/65 + \beta} + 14(1-\beta)^{24} \quad (38)$$

$$g_w(\eta; \gamma) = \left[\sec \left(\frac{\pi\gamma}{2} \sqrt{\eta} \right) \right]^{0/5} \quad (39)$$

با قرار دادن ابعاد صفحه یعنی $t_{pl} = r_s$ و $b_{pl} = \pi r_s$ از رابطه (22) و $\langle \sigma_{\theta\theta}^s \rangle$ از رابطه (32) در رابطه (33) و بی‌بعد کردن آن به کمک رابطه (5-الف) [39]. از رابطه (30) همچنین مشخص است که تنش $\sigma_{\theta\theta}$ در فاز پوسته توزیع غیریکنواختی دارد. بنابراین، به منظور محاسبه تحلیلی ضریب شدت تنش، از روش تقریبی ارائه شده توسط هاگینز و نیکس [39] استفاده می‌شود. بر اساس این روش، به جای در نظر گرفتن توزیع

و برای فاز پوسته یعنی در محدوده $r_c < r < r_s = r_s + r_c$ به صورت:

$$c(r) = c_\alpha \quad (28)$$

در نظر گرفته می‌شود. در اینجا c_β و c_α همانند آنچه در بخش (1-2) معرفی شد، غلظت‌هایی هستند که به‌ازای آنها تابع انرژی آزاد همگن مینیمم می‌شود. همچنین r_c شعاع فاز هسته و $r_s = r_s - r_c$ ضخامت فاز پوسته است.

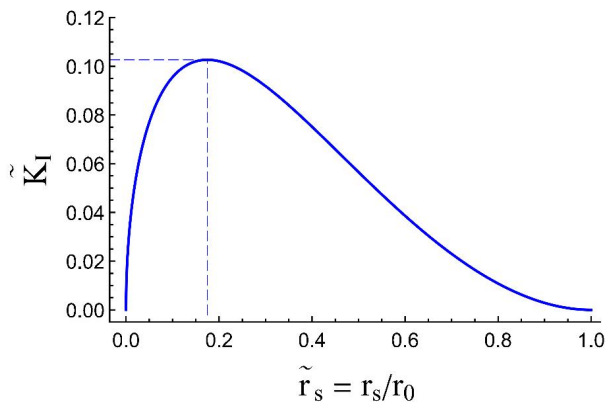
در نتیجه، توزیع تنش حلقوی، $\sigma_{\theta\theta}$ در فازهای هسته و پوسته در ذره کرومی با استفاده از رابطه (25) و به کمک توزیع غلظت ارائه شده در روابط (27) و (28) به ترتیب زیر به دست می‌آیند.

$$\sigma_{\theta\theta}^c(r) = -\frac{2E\Omega\Delta c}{9(1-\nu)} \left(1 - \frac{r_c^2}{r^2} \right) \quad (29)$$

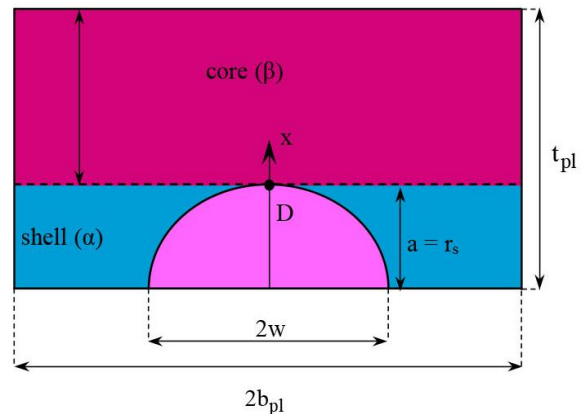
$$\sigma_{\theta\theta}^s(r) = \frac{E\Omega\Delta c}{9(1-\nu)} \left(\frac{r_c^2}{r^2} + \frac{2r_c^2}{r_s^2} \right) \quad (30)$$

که در اینجا $\Delta c = c_\beta - c_\alpha$ است. به علاوه، $\sigma_{\theta\theta}^c$ و $\sigma_{\theta\theta}^s$ در روابط فوق به ترتیب مؤلفه‌های تنش حلقوی در فازهای هسته و پوسته هستند.

هندسه مورد استفاده برای تعیین ضریب شدت تنش، بر اساس مدل تقریبی ارائه شده توسط وود فورد و همکاران [22] و [23]، برای مدل هسته-پوسته تشریح شده در فوق در شکل (5-الف) نشان داده شده است. روابط (29) و (30) بیانگر آن هستند که در فرایند دشارژ در فاز هسته، تنش‌های فشاری و در فاز پوسته تنش‌های کششی ایجاد می‌شوند. از آنجا که کل ناحیه پوسته تحت تنش حلقوی کششی قرار دارد، به منظور به دست آوردن بیشترین ضریب شدت تنش در عمیق‌ترین نقطه ترک، عمق ترک برابر با ضخامت ناحیه کششی، یعنی $a = r_s$ ، در نظر گرفته می‌شود (شکل 5-الف) [39]. از رابطه (30) همچنین مشخص است که تنش $\sigma_{\theta\theta}$ در فاز پوسته توزیع غیریکنواختی دارد. بنابراین، به منظور محاسبه تحلیلی ضریب شدت تنش، از روش تقریبی ارائه شده توسط هاگینز و نیکس [39] استفاده می‌شود. بر اساس این روش، به جای در نظر گرفتن توزیع



(ب)



(الف)

شکل ۵- الف) نمایی از مدل هسته- پوسته برای ترک سطحی. در اینجا عمق ترک برابر با ضخامت ناحیه کششی، یعنی $a = r_s$ ، در نظر گرفته می‌شود. (ب) نتایج مدل هسته- پوسته برای ضریب شدت تنش بی‌بعد در عمیق‌ترین نقطه از ترک سطحی به صورت تابعی از

$$r_s/w = 1 \text{ برای } \tilde{r}_s \text{، ضخامت بی‌بعد پوسته،}$$

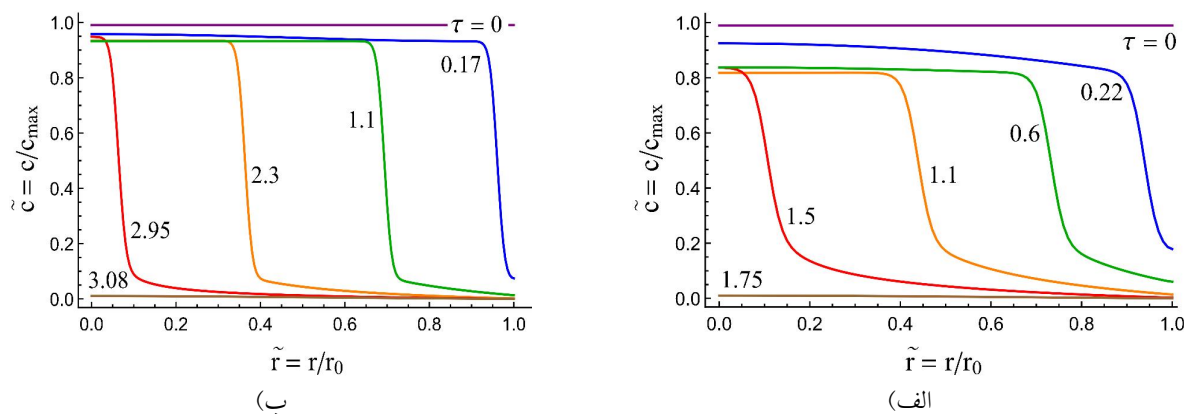
جدول ۱- ضریب شدت تنش بی‌بعد حداکثر، \tilde{K}_I^{\max} و ضخامت بحرانی \tilde{r}_s^* برای مقادیر مختلف r_s/w

r_s/w	$\tilde{a}^* = \tilde{r}_s^*$	\tilde{K}_I^{\max}
۰/۲۵	۰/۲۰۷	۰/۱۶۷
۰/۵	۰/۱۸۵	۰/۱۴۱
۰/۷۵	۰/۱۷۸	۰/۱۲۰
۱	۰/۱۷۵	۰/۱۰۳

۵- نتایج

در این قسمت نتایج به‌دست آمده از شبیه‌سازی عددی برای ذره کروی شکل بر اساس مدل میدان فازی ارائه شده و با نتایج حاصل از مدل تحلیلی بر اساس مدل هسته- پوسته که در بخش (۴) معرفی شد، مقایسه می‌شود. به‌منظور انجام محاسبات عددی، غلظت بی‌بعد در ابتدای فرایند دشارژ برابر با $0/99$ ، $\tilde{c}_i = 0/5$ ، ضرایب کینتیکی برابر با $\alpha_a = \alpha_c = 0/5$ [۳۳ و ۳۴] و $\tilde{\lambda} = 0/02$ در نظر گرفته می‌شود. نتایج عددی مربوط به ضریب شدت تنش حداکثر که در این بخش ارائه می‌شود با نتایج حاصل از روش تحلیلی که در بخش (۴) ارائه شد مقایسه می‌شود. اگرچه روش تحلیلی برای یک طول ترک مشخص حداکثر ضریب شدت تنش را به‌دست می‌دهد، بایستی توجه داشت که در روش تحلیلی، توزیع غلظت در هر یک از

از \tilde{r}_s به‌عنوان نمونه برای نسبت ابعاد ترک $r_s/w = 1$ نشان می‌دهد. برای سایر مقادیر r_s/w نیز می‌توان محاسبات مشابهی را تکرار کرد. نتایج حاصل از این محاسبات مربوط به حداکثر \tilde{K}_I برحسب \tilde{r}_s برای چند مقدار نمونه r_s/w در جدول (۱) آورده شده است. از آنجایی که توابع ارائه شده در رابطه (۳۳) که در تحلیل فوق مورد استفاده قرار گرفته‌اند، برای محدوده مشخصی از پارامترهای $0 \leq r_s/t_{pl} < 1$ ، $0 < r_s/w \leq 1$ و $w/b_{pl} < 0/5$ معتبر است [۲۰]، به‌منظور اطمینان تبعیت از محدودیت‌های فوق، در نتایج ارائه شده در جدول (۱) مقدار پارامتر r_s/w به بزرگتر از $0/25$ محدود شده است. همان‌طور که از جدول (۱) مشخص است، در محدوده مورد بررسی، مقدار \tilde{K}_I^{\max} با کاهش r_s/w افزایش می‌یابد.



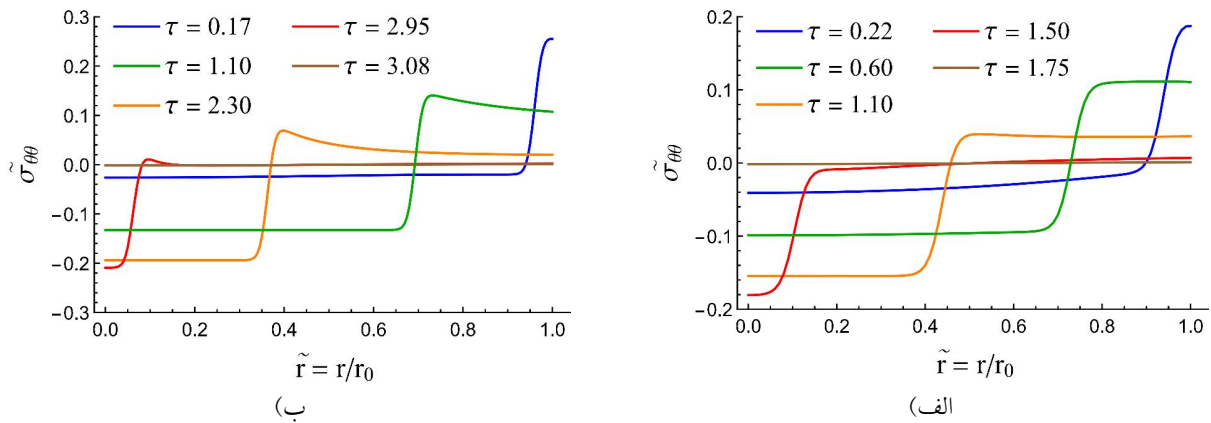
شکل ۶- تغییرات زمانی توزیع غلظت در طول فرایند خروج یون لیتیوم ($\tilde{r} = 1$) برای ذره کرومی بر اساس مدل میدان فازی با در نظر گرفتن: الف) $\xi = 2/31$ و ب) $\xi = 3$

است، در ناحیه مرزی بین دو فاز، گرادیان شدیدی ظاهر می‌شود که از ویژگی‌های پدیده نفوذ توأم با رخداد جدایش فازی است. با گذشت زمان، فاز با غلظت پایین در نزدیکی سطح ذره رشد کرده و فاز با غلظت بالا در مرکز کوچک‌تر می‌شود. تا اینکه در انتهای فرایند، فاز با غلظت بالا به طور کامل در مرکز از بین رفته و غلظت در سرتاسر ذره تقریباً به صفر نزدیک می‌شود. نتایج عددی ارائه شده در شکل‌های (۶-الف) و (۶-ب) نشان می‌دهد که توزیع غلظت درون فاز نزدیک به مرکز تقریباً یکنواخت است. در مقابل، توزیع غلظت درون فاز نزدیک به سطح به نسبت غیریکنواخت‌تر است و مقدار غلظت بی‌بعد در آن از حدود \tilde{c}_α تا نزدیکی ۰ متغیر است. به عنوان مثال، پروفیل غلظت متناظر با زمان $\tau = 1/1$ در شکل (۶-الف) برای $\xi = 2/31$ نشان می‌دهد که توزیع غلظت بی‌بعد، \tilde{c} در فاز نزدیک به سطح در محدوده غلظت بی‌بعد ۰ تا $0/2$ متغیر است. در حالی که توزیع غلظت در فاز نزدیک به مرکز، یعنی محدوده غلظت بی‌بعد $0/8$ تا ۱، تقریباً یکنواخت است. به عبارت دیگر، شکل (۶) بیانگر آن است که توزیع غلظت درون فاز نزدیک به سطح تحت اثر مقدار نرخ جریان یونی اعمالی بر سطح تشکیل می‌شود، تحت اثر مقدار نرخ جریان یونی اعمالی نبوده و تقریباً یکنواخت است. به علاوه، مقایسه شکل‌های (۶-الف) و (۶-ب) نشان می‌دهد که ضخامت مرز ایجاد شده در

فازها به طور یکنواخت در نظر گرفته می‌شود. به همین دلیل، امکان بررسی اثر نرخ جریان اعمالی در سطح ذره بر ضریب شدت تنش در روش تحلیلی وجود ندارد. به همین منظور، در زیر نتایج مدل عددی برای مقادیر مختلف پارامتر \tilde{r} ارائه می‌شود.

۵-۱- تغییرات زمانی غلظت و تنش‌های ناشی از نفوذ

شکل (۶) تغییرات زمانی در پروفیل غلظت را برای یک ذره کرومی شکل در حضور جدایش فازی طی نیم‌چرخه دشارژ با $\tilde{r} = 1$ نشان می‌دهد. مطابق تئوری محلول منظم انتظار می‌رود که در محدوده $\xi > 2$ ، پدیده جدایش فازی اتفاق بیفتد. به منظور بررسی اثر پارامتر بی‌بعد ξ بر پروفیل غلظت در محدوده رخداد جدایش فازی، شکل‌های (۶-الف) و (۶-ب) به ترتیب توزیع غلظت برای سیستم با $\xi = 2/31$ و با $\xi = 3$ را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشخص است، در طول فرایند دشارژ، فاز با غلظت بالا در نزدیکی مرکز و فاز با غلظت پایین در نزدیکی سطح ذره شکل می‌گیرد. شکل (۶-الف) نشان می‌دهد که برای محلول دوفازی با مقدار $\xi = 2/31$ دو فاز با غلظت‌های یونی پایین و بالا به ترتیب در غلظت‌های حدود $0/2 = \tilde{c}_\alpha$ و $0/8 = \tilde{c}_\beta$ تشکیل می‌شود. شکل (۶-ب) نیز تشکیل دو فاز با غلظت‌های یونی پایین و بالای حدود $0/07 = \tilde{c}_\alpha$ و $0/93 = \tilde{c}_\beta$ را برای $\xi = 3$ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص



شکل ۷- تغییرات پروفیل توزیع تنش حلقوی طی فرایند خروج یون لیتیم ($\tilde{J}_0 = 1$) برای ذره کروی بر اساس مدل میدان فازی با در نظر گرفتن: الف) $\xi = 2/31$ و ب) $\xi = 3$

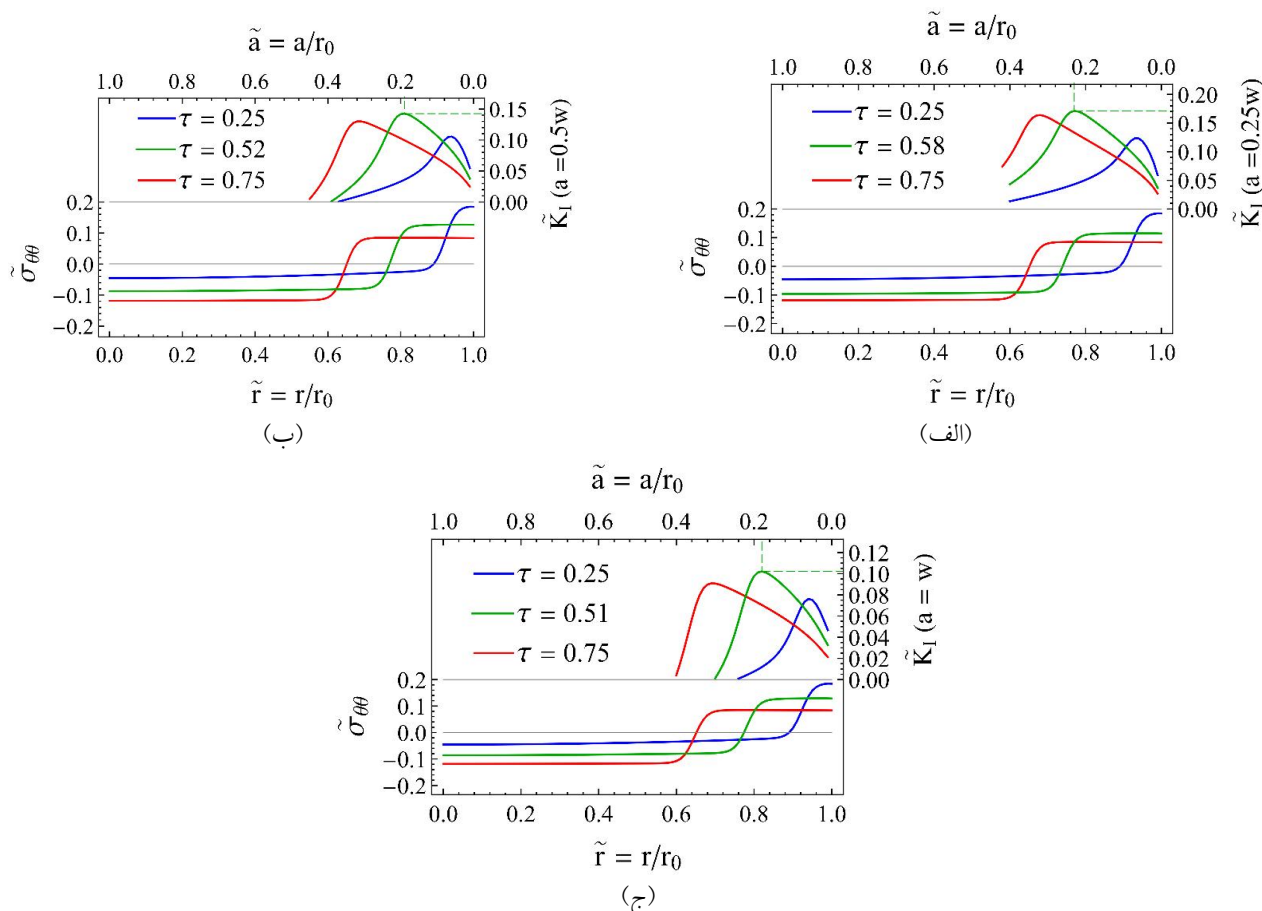
فشاری در مرکز افزایش می‌یابد تا اینکه تنش فشاری در مرکز ذره به حداکثر مقدار خود می‌رسد ($\tau = 1/5$ برای $\xi = 2/31$ در شکل (۷-الف) و $\tau = 2/95$ برای $\xi = 3$ در شکل (۷-ب)). سپس هر دو تنش فشاری و کششی کاهش می‌یابند تا اینکه در انتهای فرایند، $\tilde{\sigma}_{\theta\theta}$ در الکتروود به صفر می‌رسد. مقایسه شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار پارامتر ξ ، مقدار تنش‌های کششی در ذره الکتروود افزایش می‌یابد. همان‌طور که در فوق نیز اشاره شد، علت این امر کاهش ضخامت مرز بین فازی با افزایش مقدار ξ است که باعث افزایش گرادیان ایجاد شده در ناحیه مرز بین دو فاز و در نتیجه افزایش تنش در ذره الکتروود می‌شود.

۲-۵- تغییرات زمانی ضریب شدت تنش

شکل (۸) اثر توزیع تنش بر منحنی‌های $\tilde{K}_I - \tilde{a}$ را در سه زمان متفاوت از فرایند دشارژ تحت نرخ جریان یونی $\tilde{J}_0 = 1$ نشان می‌دهد. که $\tilde{K}_I = K_I(1-\nu)/(E\Omega\Delta c\sqrt{r_0})$ ضریب شدت تنش بی‌بعد در عمیق‌ترین نقطه از ترک سطحی و $\tilde{a} = a/r_0$ عمق بی‌بعد ترک است. نتایج با در نظر گرفتن $\xi = 2/31$ و به‌ازای نسبت ابعاد ترک $a/w = 0/25$ ، $a/w = 0/5$ و $a/w = 1$ به ترتیب در شکل‌های (۸-الف)، (۸-ب) و (۸-ج) نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل (۸) مشخص است، ضریب

ناحیه بین دو فاز با افزایش مقدار پارامتر ξ کاهش می‌یابد. این نتیجه با نتیجه به‌دست آمده توسط مرجع [۲۶]، که بر اساس آن ضخامت ناحیه بین دو فاز با نسبت $1/\sqrt{\xi}$ متناسب است، سازگاری دارد.

شکل (۷) نیز توزیع تنش بی‌بعد $\tilde{\sigma}_{\theta\theta} = \sigma_{\theta\theta}(1-\nu)/(E\Omega c_{max})$ متناظر با توزیع غلظت ارائه شده در شکل (۶) را برای یک ذره دو فازی با هندسه کروی شکل در طول نیم‌چرخه دشارژ با $\tilde{J}_0 = 1$ نشان می‌دهد. شکل‌های (۷-الف) و (۷-ب) به ترتیب مربوط به توزیع تنش $\tilde{\sigma}_{\theta\theta}$ با $\xi = 2/31$ و $\xi = 3$ هستند. از آنجایی که پیش از شروع فرایند دشارژ، غلظت در الکتروود یکنواخت است، مؤلفه تنش $\tilde{\sigma}_{\theta\theta}$ در لحظه شروع فرایند صفر است. همان‌طور که از شکل (۷) مشخص است، طی فرایند خروج یون لیتیم، تنش فشاری در نزدیکی مرکز و تنش کششی در نزدیکی سطح الکتروود تشکیل می‌شود. این نتیجه با پیش‌بینی به‌دست آمده بر اساس مدل هسته-پوسته، یعنی روابط (۲۹) و (۳۰)، نیز سازگار است. در اوایل فرایند دشارژ (به‌عنوان مثال، $\tau = 0/22$ برای $\xi = 2/31$ در شکل (۷-الف) و $\tau = 0/17$ برای $\xi = 3$ در شکل (۷-ب))، وقتی هنوز تنش فشاری در مرکز الکتروود کوچک و در حال افزایش است، تنش $\tilde{\sigma}_{\theta\theta}$ به مقدار حداکثر کششی خود می‌رسد. با گذشت زمان، تنش کششی در سطح کاهش و تنش

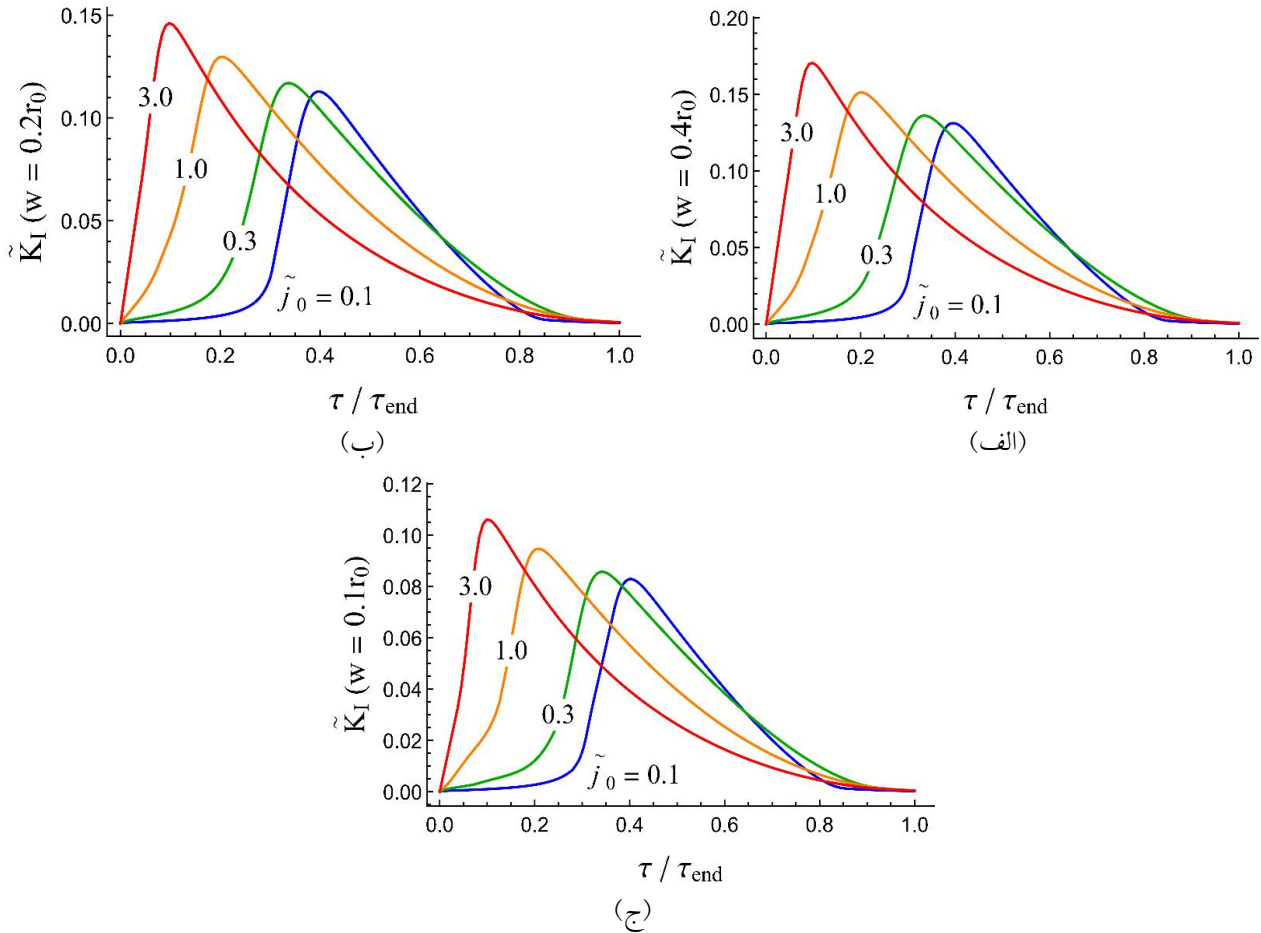


شکل ۸- منحنی‌های $\bar{K}_I - \bar{a}$ همراه با توزیع تنش $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$ برای ذره کروی با $\bar{j} = 1$ و $\bar{\xi} = 2/31$. قسمت‌های: الف، ب و ج) به ترتیب \bar{K}_I برای ترک‌های سطحی با نسبت ابعاد $a/w = 0/25$ ، $a/w = 0/5$ و $a/w = 1$ هستند.

مدل میدان فازی سازگاری مناسبی دارد.

به علاوه، همان‌طور که در شکل (۸-الف) برای ترک با نسبت ابعاد $a/w = 0/25$ نشان داده شده است، در میان ترک‌های سطحی با عمق‌های متفاوت، بیشترین مقدار ضریب شدت تنش برابر با $\bar{K}_I^{\max} = 0/171$ و در عمق بی‌بعد $0/23$ $\bar{a}^* = 0/32$ رخ می‌دهد. به علاوه، شکل‌های (۸-ب) و (۸-ج) نیز به ترتیب بیشترین مقدار ضریب شدت تنش $\bar{K}_I^{\max} = 0/143$ را در عمق $\bar{a}^* = 0/19$ برای نسبت ابعاد $a/w = 0/5$ و مقدار $\bar{K}_I^{\max} = 0/102$ را در عمق $\bar{a}^* = 0/18$ برای نسبت ابعاد $a/w = 1$ به دست می‌دهند. این نتایج با نتایج حاصل از روش تحلیلی بر اساس مدل هسته- پوسته که در جدول (۱) آورده شده است، سازگاری مناسبی دارد. شبیه‌سازی‌های عددی در

شدت تنش حداکثر در هر لحظه از فرایند دشارژ در عمقی از ترک رخ می‌دهد که به ضخامت ناحیه کششی نزدیک است. برای نمونه، نتایج عددی نشان می‌دهد که در زمان $\tau = 0/75$ ، ضخامت بی‌بعد ناحیه‌ای که تحت کشش قرار دارد، برابر با $\bar{r}_s^* = 0/348$ است. عمق بی‌بعد ترکی که متناظر با مقدار حداکثر ضریب شدت تنش در این زمان است، برای نسبت ابعاد ترک $a/w = 0/25$ ، $a/w = 0/5$ و $a/w = 1$ به ترتیب برابر با $\bar{a}^* = 0/32$ ، $\bar{a}^* = 0/31$ و $\bar{a}^* = 0/31$ به دست می‌آید. همان‌طور که در بخش (۴) آمد، در مدل هسته- پوسته برای به دست آوردن نتایج تحلیلی ضرایب شدت تنش حداکثر، عمق ترک برابر با ضخامت ناحیه کششی، یعنی $\bar{a}^* = \bar{r}_s^*$ ، در نظر گرفته می‌شود. این فرض با نتایج عددی بیان شده در اینجا بر اساس



شکل ۹- تغییرات ضریب شدت تنش متناظر با ترکی به عمق $a = 0.1r_0$ برای ترک سطحی با نسبت ابعاد: (الف) $a/w = 0.25$ ، (ب) $a/w = 0.5$ و (ج) $a/w = 1$ بر حسب τ/τ_{end} به‌ازای مقادیر مختلفی از j_0 .

شکل‌های (۹-الف)، (۹-ب) و (۹-ج) نشان داده شده است. در اینجا منظور از τ_{end} مدت زمان بی‌بعدی است که فرایند تخلیه کامل به طول می‌انجامد. در شبیه‌سازی‌های عددی صورت گرفته، لحظه‌ای که برای اولین بار حداکثر غلظت بی‌بعد در ذره به کمتر از 0.1 می‌رسد، به‌عنوان لحظه تخلیه کامل در نظر گرفته می‌شود. لازم به ذکر است که τ_{end} با افزایش j_0 کاهش می‌یابد، به‌طوری که برای سیستم با $\xi = 2/31$ ، در 0.1 $j_0 = 9/76$ زمان بی‌بعد انتهای فرایند دشارژ کامل برابر $\tau_{end} = 1/31$ است. در حالی که این مقدار برای $3 = j_0$ به $1/31$ می‌رسد. همان‌طور که از شکل (۹) مشخص است، با شروع از $\tau = 0$ ، ضریب شدت تنش برای همه مقادیر جریان‌های اعمالی بر سطح ذره، j_0 ، با گذشت زمان افزایش می‌یابد تا به مقدار

این بخش با استفاده از روش تابع وزن معرفی شده در بخش (۳-۱) و به کمک روابط ارائه شده برای تابع وزن در پیوست الف صورت گرفته‌اند. با توجه به اینکه رابطه (۸-الف) برای بازه مشخص $w/b_{pl} < 0.5$ [۲۰] معتبر است، محدوده عمق بی‌بعد ترک، $\bar{a} = a/r_0$ برای ارائه نتایج در شکل (۸-الف) برای ترک سطحی با نسبت ابعاد $a/w = 0.25$ به کوچک‌تر از 0.4 محدود شده است.

به‌منظور بررسی تغییرات ضریب شدت تنش در عمق مشخصی از ترک، ضریب شدت تنش متناظر با عمق $a = 0.1r_0$ و به‌ازای $\xi = 2/31$ برای نسبت ابعاد ترک $a/w = 0.25$ ، $a/w = 0.5$ و $a/w = 1$ به‌صورت تابعی از τ/τ_{end} و برای مقادیر مختلفی از نرخ جریان اعمالی بر سطح ذره، j_0 ، به‌ترتیب در

حداکثر مطلق ضریب شدت تنش برسد. پس از آن با گذشت بیشتر زمان، مقدار ضریب شدت تنش کاهش می‌یابد؛ تا اینکه در انتهای فرایند دشارژ، یعنی زمان $\tau = \tau_{end}$ به مقدار صفر می‌رسد.

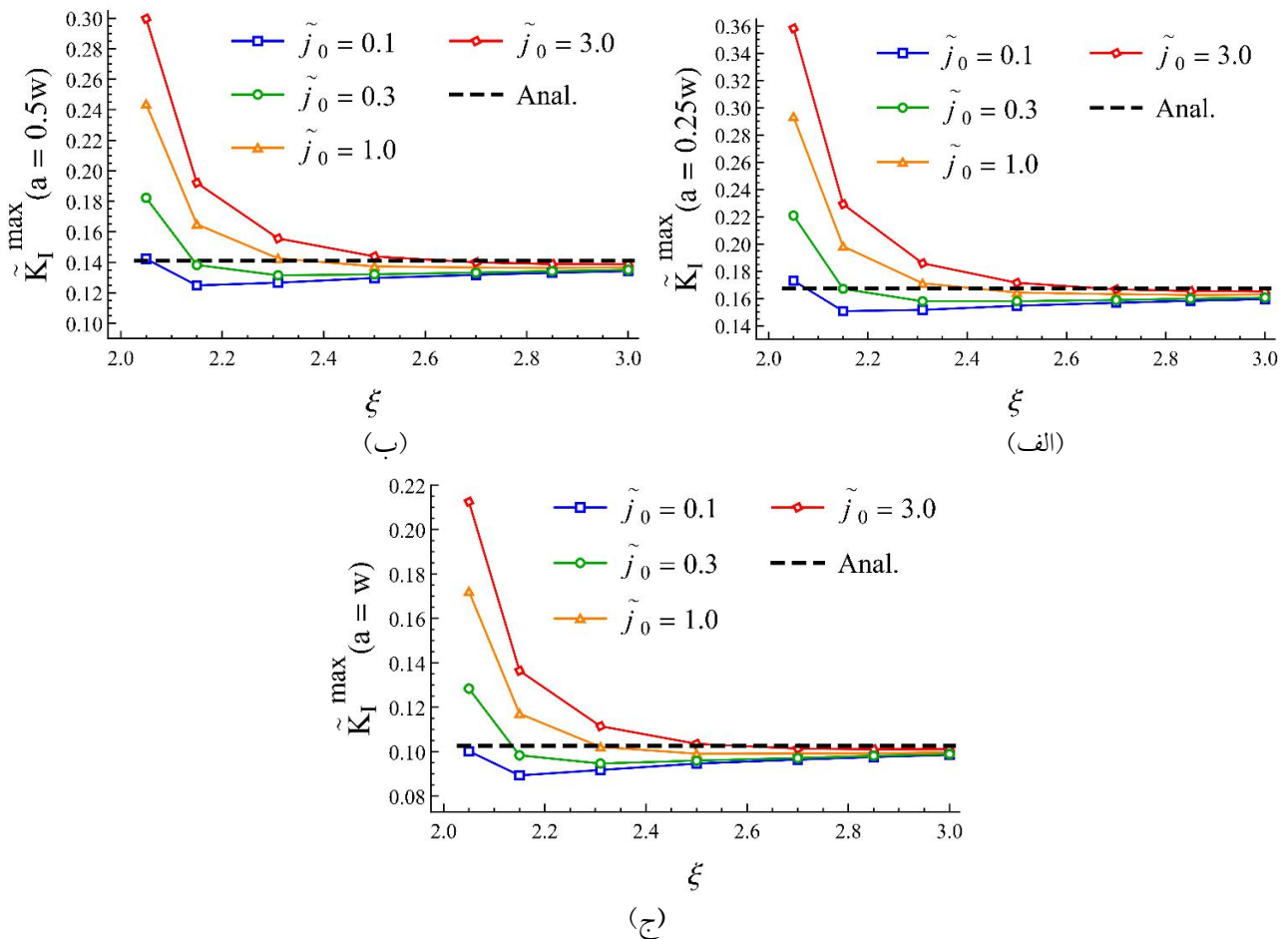
به علاوه، شکل (۹) اثر نرخ جریان یونی بر مقدار حداکثر ضریب شدت تنش متناظر با عمق بی‌بعد $\tilde{a} = 0/1$ را نیز نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، مقدار حداکثر ضریب شدت تنش با افزایش مقدار \tilde{J} در درصد کوچکتري از τ_{end} اتفاق می‌افتد و مقدار بیشتری خواهد داشت. نتایج عددی ارائه شده در شکل (۹-الف) برای ترک با نسبت ابعاد $a/w = 0/25$ نشان می‌دهد که ضریب شدت تنش حداکثر برای مقادیر نرخ جریان یونی $0/131 \leq \tilde{J} \leq 0/171$ ، در محدوده $0/131 \leq \tilde{K}_I^{max} \leq 0/171$ تغییر می‌کند. به‌علاوه، شکل‌های (۹-ب) و (۹-ج) نیز تغییرات ضرایب شدت تنش حداکثر را در محدوده $0/146 \leq \tilde{K}_I^{max} \leq 0/113$ برای نسبت ابعاد ترک $a/w = 0/5$ و در محدوده $0/106 \leq \tilde{K}_I^{max} \leq 0/083$ برای نسبت ابعاد ترک $a/w = 1$ برای مقادیر نرخ جریان یونی $0/1 \leq \tilde{J} \leq 3$ به‌دست می‌دهند. به‌منظور مقایسه نتایج عددی با نتایج پیش‌بینی شده بر اساس مدل هسته- پوسته، با قرار دادن $\tilde{a}^* = \tilde{r}_s^* = 0/1$ در رابطه (۴۰)، مقدار حداکثر ضریب شدت تنش تحلیلی برای نسبت ابعاد ترک $a/w = 0/25$ ، $a/w = 0/5$ و $a/w = 1$ به‌ترتیب برابر با $\tilde{K}_I^{max} = 0/151$ ، $\tilde{K}_I^{max} = 0/130$ و $\tilde{K}_I^{max} = 0/096$ به‌دست می‌آید. همان‌طور که مشخص است مقادیر تحلیلی به دست آمده برای حداکثر ضریب شدت تنش در محدوده مقادیر عددی به‌دست آمده برای \tilde{J} ‌های مختلف بر اساس مدل میدان فازی قرار دارد. به‌طور خاص برای مقدار $\tilde{J} = 2/31$ و طول ترک $\tilde{a}^* = 0/1$ در نظر گرفته شده در اینجا، بیشترین اختلاف در مقدار ضریب شدت تنش به‌دست آمده از حل عددی و پیش‌بینی‌های تحلیلی کمتر از ۱۴ درصد است.

۳-۵- ضریب شدت تنش حداکثر

شکل (۱۰) ضریب شدت تنش حداکثر برحسب پارامتر بی‌بعد

\tilde{J} که تعیین‌کننده وجود جدایش فازی در محلول جامد است را برای مقادیر مختلفی از مقادیر شار سطحی، \tilde{J} ، نشان می‌دهد. شکل‌های (۱۰-الف)، (۱۰-ب) و (۱۰-ج) به‌ترتیب نمودارهای مربوط به ضرایب شدت تنش حداکثر متناظر با نسبت ابعاد ترک $a/w = 0/25$ ، $a/w = 0/5$ و $a/w = 1$ هستند. در اینجا \tilde{K}_I^{max} معرف حداکثر مطلق مقدار ضریب شدت تنش در طول یک فرایند کامل دشارژ و با در نظر گرفتن همه اندازه‌های ممکن برای ترک‌های سطحی است. همچنین به منظور مقایسه جواب‌های عددی و تحلیلی، جواب‌های تحلیلی به‌دست آمده در بخش (۴) به‌صورت خط‌چین در این شکل نمایش داده شده‌اند. به‌منظور بررسی اثر جدایش فازی، نتایج عددی در شکل (۱۰) برای محدوده $2 > \tilde{J}$ ارائه شده است که در این محدوده مطابق تئوری محلول منظم انتظار می‌رود پدیده جدایش فازی اتفاق بیفتد. همان‌طور که از نتایج عددی ارائه شده در شکل (۱۰) مشخص است، با افزایش \tilde{J} ، میزان حساسیت مقدار حداکثر مطلق ضریب شدت تنش نسبت به نرخ جریان اعمالی بر سطح الکتروود، \tilde{J} ، کاهش می‌یابد. دلیل این امر آن است که با افزایش \tilde{J} ، مقدار $\tilde{c}_\beta - \tilde{c}_\alpha = \Delta\tilde{c}$ ، که بیانگر میزان اختلاف غلظت بی‌بعد در دو فاز است، افزایش یافته و از سوی دیگر محدوده تغییرات غلظت در هر یک از فازها کوچک تر می‌شود. برای نمونه، اختلاف غلظت‌های یونی در فازهای بالا و پایین در یک محلول دوفازی به‌ازای $\tilde{J} = 3$ برابر $0/86$ $\Delta\tilde{c} = \tilde{c}_\beta - \tilde{c}_\alpha$ است. این مقدار در مقایسه با محدوده تغییرات غلظت در فاز نزدیک به سطح، یعنی تغییرات غلظت از حدود مقدار $0/07 = \tilde{c}_\alpha$ تا نزدیکی ۰، بسیار بزرگ‌تر است (به بخش ۵-۱ رجوع شود). این امر باعث می‌شود تا میزان غلظت در هر یک از دو فاز بدون اثرپذیری چندان از شدت جریان اعمالی در سطح ذره تا حدود زیادی ثابت بماند؛ که در نتیجه آن، میزان حداکثر مطلق ضریب شدت تنش نیز برای مقادیر به اندازه کافی بزرگ \tilde{J} وابستگی ناچیزی به نرخ جریان اعمالی \tilde{J} نشان می‌دهد.

شکل (۱۰) همچنین نشان می‌دهد که برای مقادیر بزرگ



شکل ۱۰- ضریب شدت تنش بی‌بعد حداکثر، \tilde{K}_I^{\max} به صورت تابعی از پارامتر ξ در عمیق‌ترین نقطه از ترک سطحی در ذره کروی شکل برای مقادیر مختلف \tilde{j}_0 . \tilde{K}_I^{\max} معرف بزرگ‌ترین مقدار ضریب شدت تنش در طول یک نیم‌چرخه کامل و با در نظر گرفتن همه اندازه‌های ممکن برای ترک‌های سطحی با نسبت ابعاد: الف) $a/w = 0.25$ ، ب) $a/w = 0.5$ و ج) $a/w = 1$ است. به‌منظور مقایسه، نتایج تحلیلی به‌دست آمده بر اساس مدل هسته- پوسته نیز نشان داده شده است.

پارامتر ξ ، نتایج عددی به‌دست آمده سازگاری مناسبی با نتایج تحلیلی پیش‌بینی شده بر اساس مدل هسته- پوسته دارد. به‌طور مشخص برای $\xi > 2/5$ و به‌ازای مقادیر مختلف در نظر گرفته شده برای نسبت ابعاد ترک a/w ، اختلاف در مقدار حداکثر ضریب شدت تنش به‌دست آمده از حل عددی بر اساس مدل میدان فازی و پیش‌بینی‌های تحلیلی حاصل از مدل هسته- پوسته محدود به ۸ درصد است و با افزایش ξ ، این درصد اختلاف کاهش می‌یابد. این نتیجه را می‌توان اینگونه توضیح داد که با تغییر در مقدار ξ ، عرض ناحیه بین دو فاز با نسبت $1/\sqrt{\xi}$ تغییر می‌کند [۲۶]. بنابراین با افزایش ξ ، عرض ناحیه بین دو

فاز کاهش یافته و مدل میدان فازی به مدل هسته- پوسته با ناحیه مرزی تیز، که در آن عرض ناحیه بین دو فاز دقیقاً برابر صفر در نظر گرفته می‌شود، نزدیک‌تر می‌شود. با این‌حال، منحنی‌های ارائه شده در شکل ۱۰ نشان می‌دهد که با کاهش ξ و نزدیک شدن آن به مقدار ۲، یعنی با کاهش اختلاف غلظت در دو فاز، مقدار حداکثر مطلق ضریب شدت تنش وابستگی قابل توجهی به مقدار شدت جریان اعمالی \tilde{j}_0 داشته و از این‌رو از جواب‌های تحلیلی ارائه شده فاصله می‌گیرد. به عنوان نمونه، به‌ازای مقدار $\xi = 2/15$ ، که نظیر $\Delta\tilde{c} = 0.445$ است، ضریب شدت تنش حداکثر با افزایش \tilde{j}_0 از ۰/۱ تا ۳

محاسبه شد. به‌منظور محاسبه ضرایب شدت تنش بر اساس روش تابع وزن، مسئله ترک سطحی در ذره کروی شکل با ترک نیم‌بیضوی بر سطح یک صفحه سه‌بعدی تقریب زده شد و ضرایب شدت تنش برای عمیق‌ترین نقطه از ترک‌های نیم‌بیضوی در طول فرایند خروج یون لیتیوم به‌صورت عددی محاسبه شد. همچنین با استفاده از مدل هسته- پوسته، روشی تحلیلی برای محاسبه ضریب شدت تنش ارائه شد که به کمک آن مقدار حداکثر ضریب شدت تنش برای ترک‌های سطحی با اندازه دلخواه محاسبه شد. نتایج عددی مربوط به توزیع غلظت، توزیع تنش و همچنین ضرایب شدت تنش برای مقادیر متفاوتی از نسبت ابعاد ترک (نسبت قطر کوچک به قطر بزرگ ترک) در طول نیم‌چرخه خروج یون لیتیوم ارائه شد و نتایج عددی ضرایب شدت تنش حداکثر به‌دست آمده بر اساس مدل میدان فازی نیز با نتایج تحلیلی حاصل از مدل هسته- پوسته مقایسه شد.

برای همه نسبت‌های ابعادی ترک، a/w ، به میزان حداقل ۵۲ درصد افزایش می‌یابد. به‌علاوه از مقایسه شکل‌های (۱۰-الف)، (۱۰-ب) و (۱۰-ج) می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که با کاهش مقدار a/w ضریب شدت تنش حداکثر برای ترک‌های سطحی افزایش می‌یابد. این نتیجه با پیش‌بینی‌های به دست آمده بر اساس مدل تحلیلی هسته- پوسته، همان‌طور که در جدول (۱) آورده شده است، نیز سازگاری دارد.

۶- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، ضرایب شدت تنش برای ترک‌های سطحی در ذرات الکتروود با هندسه کروی شکل تحت فرایند خروج یون لیتیوم و در حضور پدیده جدایش فازی بررسی شد. به این منظور با استفاده از مدل میدان فازی، پروفیل غلظت و توزیع تنش در ذرات الکتروود تحت فرایند خروج یون لیتیوم به‌دست آمد. سپس ضرایب شدت تنش با استفاده از پروفیل تنش‌های حاصل بر اساس مدل میدان فازی و به کمک روش تابع وزن

واژه‌نامه

- | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1. phase separation | 6. stress intensity factor | 11. mean-field approximation |
| 2. silicon | 7. toughness | 12. radial stress |
| 3. J-integral | 8. weight function method | 13. hoop stress |
| 4. core-shell model | 9. phase-field model | |
| 5. Tresca failure criterion | 10. regular solution theory | |

مراجع

1. Tarascon, J.-M., and Armand, M., "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries," *Nature*, Vol. 414, No. 6861, pp. 359-367, 2001.
2. Beaulieu, L., Eberman, K., Turner, R., Krause, L., and Dahn, J., "Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 4, No. 9, pp. A137-A140, 2001.
3. Cheng, Y.-T., and Verbrugge, M. W., "Diffusion-Induced Stress, Interfacial Charge Transfer, and Criteria for Avoiding Crack Initiation of electrode Particles," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 4, pp. A508-A516, 2010.
4. Wang, D., Wu, X., Wang, Z., and Chen, L., "Cracking Causing Cyclic Instability of LiFePO_4 Cathode Material," *Journal of Power Sources*, Vol. 140, No. 1, pp. 125-128, 2005.
5. Zhao, K., Pharr, M., Vlassak, J. J., and Suo, Z., "Fracture of Electrodes in Lithium-Ion Batteries Caused by Fast Charging," *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, No. 7, p. 073517, 2010.
6. Xia, Y., and Yoshio, M., "An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 3, pp. 825-833, 1996.
7. Malav, V., Jangid, M. K., Hait, I., and Mukhopadhyay, A., "In Situ Monitoring of Stress Developments and Mechanical Integrity During Galvanostatic Cycling of LiCoO_2 Thin Films," *ECS Electrochemistry Letters*, Vol. 4, No. 12, pp. A148-A150, 2015.
8. Esmizade, S., Haftbaradaran, H., and Mossaiby F.,

- “The Effect of Phase Separation on Diffusion Induced Stresses in Spherical and Cylindrical Electrode Particles”, *Computational Methods in Engineering*, Vol. 37, No. 1, pp. 29-50, 2018 (In Farsi).
9. Lee, H.-W., Muralidharan, P., Ruffo, R., Mari, C. M., Cui, Y., and Kim, D. K., “Ultrathin Spinel LiMn_2O_4 Nanowires as High Power Cathode Materials for Li-ion Batteries”, *Nano letters*, Vol. 10, No. 10, pp. 3852-3856, 2010.
 10. Put, B., Vereecken, P. M., Labyedh, N., Sepulveda, A., Huyghebaert, C., Radu, I. P., and Stesmans, A., “High Cycling Stability and Extreme Rate Performance in Nanoscaled LiMn_2O_4 Thin Films”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, No. 40, pp. 22413-22420, 2015.
 11. Liu, X. H., Zheng, H., Zhong, L., Huang, S., Karki, K., Zhang, L. Q., Liu, Y., Kushima, A., Liang, W. T., Wang, J. W. and Cho, J. H., “Anisotropic Swelling and Fracture of Silicon Nanowires During Lithiation”, *Nano letters*, Vol. 11, No. 8, pp. 3312-3318, 2011.
 12. Ryu, I., Choi, J. W., Cui, Y., and Nix, W. D., “Size-Dependent Fracture of Si Nanowire Battery Anodes”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 59, No. 9, pp. 1717-1730, 2011.
 13. Liu, X. H., Zhong, L., Huang, S., Mao, S. X., Zhu, T., and Huang, J. Y., “Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation”, *ACS Nano*, Vol. 6, No. 2, pp. 1522-1531, 2012.
 14. Christensen, J., and Newman, J., “A Mathematical Model of Stress Generation and Fracture in Lithium Manganese Oxide”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 153, No. 6, pp. A1019-A1030, 2006.
 15. Deshpande, R., Cheng, Y. -T., Verbrugge, M. W., and Timmons, A., “Diffusion Induced Stresses and Strain Energy in a Phase-Transforming Spherical Electrode Particle”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 158, No. 6, pp. A718-A724, 2011.
 16. Park, J., Lu, W., and Sastry, A. M., “Numerical Simulation of Stress Evolution in Lithium Manganese Dioxide Particles due to Coupled Phase Transition and Intercalation”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 158, No. 2, pp. A201-A206, 2011.
 17. Zhang, J., and Wang, C., “Vibrating Piezoelectric Nanofilms as Sandwich Nanoplates”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 111, No. 9, p. 094303, 2012.
 18. Griffith, A. A., “The Phenomena of Rupture and Flow in Solids”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, Vol. 221, pp. 163-198, 1921.
 19. Anderson, T. L., *Fracture mechanics: Fundamentals and Applications*, CRC press, 2017.
 20. Newman, J., and Raju, I., “An Empirical Stress-Intensity Factor Equation for the Surface Crack”, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 15, No. 1-2, pp. 185-192, 1981.
 21. Petroski, H., and Achenbach, J., “Computation of the Weight Function from a Stress Intensity Factor”, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 10, No. 2, pp. 257-266, 1978.
 22. Woodford, W. H., Chiang, Y. -M., and Carter, W. C., “Electrochemical Shock of Intercalation Electrodes: a Fracture Mechanics Analysis”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 10, pp. A1052-A1059, 2010.
 23. Woodford, W. H., Chiang, Y. -M., and Carter, W. C., “Electrochemical Shock in Ion-Intercalation Materials with Limited Solid-Solubility”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 160, No. 8, pp. A1286-A1292, 2013.
 24. Esmizadeh, S., Haftbaradaran, H., and Mossaiby, F., “An Investigation of the Critical Conditions Leading to Deintercalation Induced Fracture in Two-Phase Elastic Electrode Particles Using a Moving Interphase Core-Shell Model”, *European Journal of Mechanics-A/Solids*, Vol. 74, pp. 96-111, 2019.
 25. Haftbaradaran, H., Maddahian, A., and Mossaiby, F., “A Fracture Mechanics Study of the Phase Separating Planar Electrodes: Phase Field Modeling and Analytical Results”, *Journal of Power Sources*, Vol. 350, pp. 127-139, 2017.
 26. Cahn, J. W., and Hilliard, J. E., “Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 28, No. 2, pp. 258-267, 1958.
 27. Singh, G. K., Ceder, G., and Bazant, M. Z., “Intercalation Dynamics in Rechargeable Battery Materials: General Theory and Phase-Transformation Waves in LiFePO_4 ”, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 26, pp. 7599-7613, 2008.
 28. Han, B., Van der Ven, A., Morgan, D., and Ceder, G., “Electrochemical Modeling of Intercalation Processes with Phase Field Models”, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, No. 26, pp. 4691-4699, 2004.
 29. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 1979.
 30. Levi, M., and Aurbach, D., “Frumkin Intercalation Isotherm—a Tool for the Description of Lithium Insertion into Host Materials: a Review”, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, No. 1, pp. 167-185, 1999.
 31. Burch, D., and Bazant, M. Z., “Size-Dependent Spinodal and Miscibility Gaps for Intercalation in Nanoparticles”, *Nano letters*, Vol. 9, No. 11, pp. 3795-3800, 2009.
 32. Cogswell, D. A., and Bazant, M. Z., “Coherency Strain and the Kinetics of Phase Separation in LiFePO_4 Nanoparticles”, *ACS Nano*, Vol. 6, No. 3, pp. 2215-2225, 2012.
 33. Doyle, M., Fuller, T. F., and Newman, J., “Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the

- Lithium/Polymer/Insertion Cell”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, No. 6, pp. 1526-1533, 1993.
34. Bazant, M. Z., “Theory of Chemical Kinetics and Charge Transfer Based on Nonequilibrium Thermodynamics”, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 46, No. 5, pp. 1144-1160, 2013.
35. Bueckner, H., “Novel Principle for the Computation of Stress Intensity Factors”, *Zeitschrift fuer Angewandte Mathematik & Mechanik*, Vol. 50, No. 9, 1970.
36. Rice, J. R., “Some Remarks on Elastic Crack-Tip Stress Fields”, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 8, No. 6, pp. 751-758, 1972.
37. Mattheck, C., Munz, D., and Stamm, H., “Stress Intensity Factor for Semi-Elliptical Surface Cracks Loaded by Stress Gradients”, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 18, No. 3, pp. 633-641, 1983.
38. Timoshenko, S., and Goodier, J., *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill, 1951.
39. Huggins, R., and Nix, W., “Decrepitation Model for Capacity Loss During Cycling of Alloys in Rechargeable Electrochemical Systems”, *Ionics*, Vol. 6, No. 1, pp. 57-63, 2000.

پیوست الف

متتک و همکاران [۳۷] روشی را برای محاسبه ضریب شدت تنش در عمیق ترین نقطه از ترک‌های نیم بیضوی در سطح یک صفحه بر اساس روش تابع وزن مربوط به مسائل دوبعدی ارائه دادند. تابع وزن برای مسائل دوبعدی با کمک رابطه (الف-۱) تعریف می‌شود [۳۶].

$$m(x) = \frac{E'}{K_{ref}} \frac{\partial u_{ref}(x,a)}{\partial a} \quad (\text{الف-۱})$$

که K_{ref} و u_{ref} به ترتیب ضریب شدت تنش و بازشدگی ترک تحت یک بارگذاری دلخواه $\sigma_{n,ref}(x)$ هستند. E' برای شرایط تنش مسطح برابر E و برای کرنش مسطح برابر $E/(1-\nu^2)$ در نظر گرفته می‌شود. برای محاسبه u_{ref} ، پتروسکی و آخنباخ [۲۱] روشی را برای مسائل دوبعدی پیشنهاد دادند. طبق روش آنها اگر ضریب شدت تنش برای ترک‌های سطحی به صورت:

$$K_{ref} = \sigma_{n,ref}(x) \sqrt{\pi a} G\left(\frac{a}{l}\right) \quad (\text{الف-۲})$$

بیان شود، بازشدگی ترک برای مسئله مرجع، u_{ref} را می‌توان با کمک رابطه (الف-۳) به دست آورد.

$$u_{ref}(x,a) = \frac{\sigma_{n,ref}}{E'\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{2} G\left(\frac{a}{l}\right) \sqrt{a(a-x)} + H\left(\frac{a}{l}\right) \frac{(a-x)^{1/2}}{\sqrt{a}} \right\} \quad (\text{الف-۳})$$

که در اینجا $G(\eta)$ ضریب شکل خوانده می‌شود. همچنین در رابطه (الف-۲)، $\sigma_{n,ref} = \sigma_{n,ref}(x)$ توزیع تنش مرجع

دلخواهی است که تحت آن K_{ref} به دست می‌آید. همچنین l طول مشخصه مسئله است و تابع $H\left(\frac{a}{l}\right)$ نیز به کمک روابط (الف-۴) تا (الف-۷) محاسبه می‌شود.

$$H\left(\frac{a}{l}\right) = \left[I_1(a) - \sqrt{2} G\left(\frac{a}{l}\right) \sqrt{a} I_2(a) \right] \frac{\sqrt{a}}{I_3(a)} \quad (\text{الف-۴})$$

$$I_1(a) = \pi \sqrt{2} \sigma_{n,ref} \int_0^a \left[G\left(\frac{a}{l}\right) \right]^2 da \quad (\text{الف-۵})$$

$$I_2(a) = \int_0^a \sigma_{n,ref}(x) \sqrt{a-x} dx \quad (\text{الف-۶})$$

$$I_3(a) = \int_0^a \sigma_{n,ref}(x) (a-x)^{1/2} dx \quad (\text{الف-۷})$$

متتک و همکاران [۳۷] نشان دادند که روش تابع وزن را می‌توان به مسئله سه‌بعدی مربوط به هندسه مسئله حاضر نیز تعمیم داد. به منظور استفاده از روش پتروسکی و آخنباخ [۲۱]، متتک و همکاران [۳۷] مسئله ترک نیم‌بیضوی شکل در سطح یک صفحه را با ترک لبه تحت ضریب شدت تنش مربوط به ترک سطحی جایگزین کرده و نشان دادند که می‌توان با استفاده از بازشدگی ترک لبه در رابطه (الف-۱) ضریب شدت تنش را برای عمیق‌ترین نقطه ترک‌های سطحی محاسبه کرد.

برای مسئله ترک با هندسه نیم‌بیضوی بر سطح صفحه سه بعدی مطابق شکل (۳)، متتک و همکاران [۳۷] صفحه با ترک سطحی تحت تنش یکنواخت، یعنی $\sigma_{n,ref} = \sigma_0$ ، را به عنوان مسئله مرجع در نظر گرفتند. با در نظر گرفتن ضخامت صفحه به عنوان طول مشخصه مسئله، یعنی با قرار دادن $l = t_{pl}$ و در محدوده مشخصی از پارامترهای $0 \leq a/t_{pl} < 1$ ، $0 < a/w \leq 1$

$$g_w(\eta; \gamma) = \left[\sec\left(\frac{\pi\gamma}{2}\sqrt{\eta}\right) \right]^{-0.5} \quad (\text{الف-۱۳})$$

بنابراین با استفاده از $\sigma_{n,ref}(x) = \sigma_{o,ref} = \sigma_o$ در روابط (الف-۴) - (الف-۷)، تابع $H(\eta)$ مطابق رابطه زیر به دست می‌آید.

$$H(\eta) = \frac{0.5\pi}{\sqrt{\gamma}} \int_0^1 [G(\alpha\eta)]^2 \alpha d\alpha - \frac{2}{3} G(\eta) \quad (\text{الف-۱۴})$$

با داشتن $G(\eta)$ از رابطه (الف-۸) می‌توان تابع $H(\eta)$ را با کمک رابطه (الف-۱۴) و به دنبال آن بازشدگی ترک را از رابطه (۲۶) به دست آورد. در نتیجه با استفاده از رابطه (۲۳) و جایگذاری $m(x)$ از رابطه (الف-۱) ضریب شدت تنش در عمیق‌ترین نقطه از ترک محاسبه می‌شود.

و $w/b_{pl} < 0.5$ ، ضریب شکل $G(\eta)$ برای نقطه عمیق ترک، یعنی نقطه D (شکل ۳)، به صورت زیر نوشته می‌شود [۲۰].

$$G(\eta) = \frac{1}{\sqrt{Q(a/w)}} \left[M_1(a/w) + M_2(a/w)\eta^2 + M_3(a/w)\eta^4 \right] g_w(\eta; w/b_{pl}) \quad (\text{الف-۸})$$

$$Q(\beta) = 1 + 1.464\beta^{1.65} \quad (\text{الف-۹})$$

$$M_1(\beta) = 1/13 - 0.09\beta \quad (\text{الف-۱۰})$$

$$M_2(\beta) = -0.54 + \frac{0.89}{0.2 + \beta} \quad (\text{الف-۱۱})$$

$$M_3(\beta) = 0.5 - \frac{1}{0.65 + \beta} + 14(1-\beta)^{2.4} \quad (\text{الف-۱۲})$$