



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

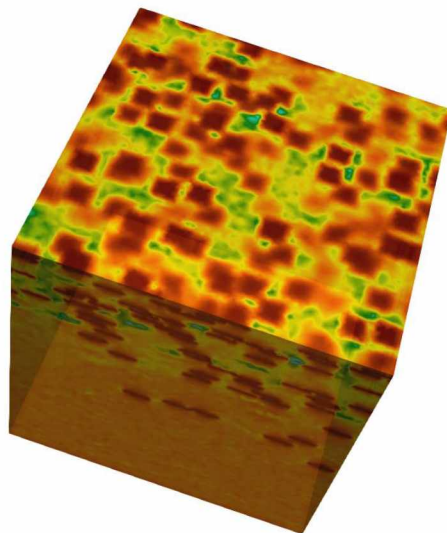
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΦΥΛΛΙΔΙΑ: 3D
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΣΕ ΒΑΘΜΩΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ**

υπό

ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΚΑΛΥΒΑ



Διπλωματική Εργασία

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για
την απόκτηση του Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος, 2021

© 2021 Γεώργιος Καλύβας

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων)	Δρ. Αθανάσιος Παπαθανασίου Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ. Γεώργιος Χαραλάμπους Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τρίτος Εξεταστής	Δρ. Ανδρέας Τσιαντής Διδάσκων του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, καθηγητή Δρ. Αθανάσιο Παπαθανασίου, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της εργασίας μου.

Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, καθηγητή κκ. Γεώργιο Χαραλάμπους και τον διδάσκοντα του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Ανδρέα Τσιαντή για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ.Τσιαντή για την βοήθεια που μου παρείχε σχετικά με την διεξαγωγή των προσομοιώσεων και την δημιουργία των γεωμετριών καθώς και για τις υπόδειξη του σχετικά με την σωστή χρήση του εργαστηριακού Cluster στο Εργαστήριο Ρευστομηχανικής & Στροβιλομηχανών του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και των λογισμικών που χρησιμοποιηθήκαν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την υποστήριξη και την βοήθεια τους .

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΦΥΛΛΙΔΙΑ: 3D ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΣΕ ΒΑΘΜΩΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΑΛΥΒΑΣ

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2021

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Αθανάσιος Παπαθανασίου,
Καθηγητής τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών

Περίληψη

Η χρήση των συνθέτων υλικών αυξάνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων τους. Το χαμηλό κόστος τους, η χαμηλή πυκνότητα, οι πολύπλοκες γεωμετρίες και η δυνατότητα, με κατάλληλη επιλογή της μικροδομής, να επιτευχθεί επιθυμητή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα αποτελούν κάποια από αυτά. Στην περίπτωση όπου τα σύνθετα υλικά έχουν ενισχυθεί με σωματίδια που έχουν σχήμα φυλλιδίων (flakes) αυτές βελτιώνουν τις ιδιότητες φραγμού του υλικού και εφαρμόζονται σε υλικά που χρησιμοποιούνται για την συντήρηση του φαγητού, για την ηχομόνωση και για αντιδιαβρωτική επίστρωση.

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής είναι να ερευνησει φαινόμενα μεταφοράς που αφορούν την μεταφορά μάζας και θερμότητας διαμέσου σύνθετων πολυμερών υλικών που διαθέτουν ενισχυτικά πρόσθετα με μορφή φυλλιδίων (flakes). Η έμφαση δόθηκε στην επίδραση της μικροδομής στον βαθμό φραγμού. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν ημι-κανονικές κατανομές των flakes στο εσωτερικό του υλικού με κέντρο την επιφάνεια του και ερευνήθηκε πως μεταβάλλονται η διαχυτότητα και οι ιδιότητες φραγμού του. Η παραπάνω επίδραση περιγράφεται από τον συντελεστή BIF (Barrier Improvement Factor), ο οποίος ποσοτικοποιεί την επίδραση της παρουσία των flakes στις ιδιότητες φραγμού του υλικού. Μελετήθηκε ακόμα πως αλλάζει ο εν λόγω συντελεστής αν μεταβάλουμε τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των φυλλιδίων καθώς επίσης και το πώς επηρεάζεται από την αλλαγή του συντελεστή διασποράς σ της ημι-κανονικής κατανομής.

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια υπολογιστικών μεθόδων και πακέτων λογισμικού (OpenFOAM, GMSH, Salome, Paraview και λογισμικό του κ.Τσιαντή που δημιουργήθηκε κατά την διάρκεια της διδακτορικής του διατριβής) και η διάχυση μάζας ερευνήθηκε σε σταθερές συνθήκες. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν γεωμετρίες τριών διαστάσεων (3D) οι οποίες ήταν περιοδικές με περιοδικές συνοριακές συνθήκες και περιείχαν 4000 flakes με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Πραγματοποιήθηκαν περίπου 1800 προσομοιώσεις με την βοήθεια της εργαλειοθήκης OpenFOAM στο Cluster στο Εργαστήριο Ρευστομηχανικής & Στροβιλομηχανών του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Τέλος, παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις.

Λέξεις κλειδιά: Σύνθετα υλικά, Διάχυση υπό μόνιμες συνθήκες, Flakes, Ιδιότητες φραγμού, Συντελεστής βελτίωσης BIF, Προσομοίωση, 3D μοντελοποίηση

TRANSFER OF MASS THROUGH COMPOSITE MEMBRANES REINFORCED WITH FLAKES HAVING A HALF-NORMAL DISTRIBUTIONS USING 3D SIMULATIONS

GEORGIOS KALYVAS

Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, 2021

Supervisor: Dr.Athanasios Papathanasiou

Professor of Mechanical Engineering

Abstract

The use of composite materials is growing rapidly due to their many advantages, such as their low cost, low density, the ability to form parts of complex shape and also the ability to achieve tailored properties profiles, such as thermal and electrical conductivity. In the case when the composite materials are made up with particles in the shape of flakes, they can have, in addition, improved barrier properties; such materials can be used in food and drink packaging, in fire-retarding polymers and in anti-corrosion coatings.

The aim of this thesis is to examine the effect of microstructure of the barrier properties of composite polymeric materials having reinforcing additives in the form of flakes. The distribution of the flakes inside the material was considered to be half-normal, with its center in the surface of the material, which is an advancement of the current state of the art, since most up-to-date studies have considered uniformly distributed flakes. The change of the barrier properties due to the presence of the flakes inside the material were being represented by the factor BIF (Barrier Improvement Factor). It was investigated how the BIF changed if the geometrical characteristics of the flakes are changed and how the BIF is affected by the change of dispersion coefficient σ .

The study was carried out with the help of computational methods and various software packages (GMSH, OpenFOAM, Paraview, Salome and the help of in-house software for geometry generation developed by Dr.A. Tsiantis) and the diffusion was examined under steady state conditions. Specifically, each geometry contained 4000 aligned flakes with specific orientation and the calculations were performed in three-dimensional (3D) periodic geometries with periodic boundary conditions. 1800 simulations were carried out with the software package OpenFOAM in the cluster of the Mechanical engineering University of Thessaly's Laboratory of Fluid Mechanics & Turbomachinery.

Key words: Composite materials, Steady-state diffusion, Flakes, Barriers properties, Barrier Improvement Factor (BIF), Simulation, 3D modeling

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	1
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση	5
3. Διάχυση υπό σταθερές συνθήκες	15
3.1. Ημι-κανονική κατανομή	20
3.2. Αποτελέσματα	23
4. Ανάλυση-σύγκριση δεδομένων.....	29
5. Συμπεράσματα	33
6. Βιβλιογραφία.....	35
Appendix A	37
Appendix B.....	39
Appendix C.....	41

Περιεχόμενα σχημάτων

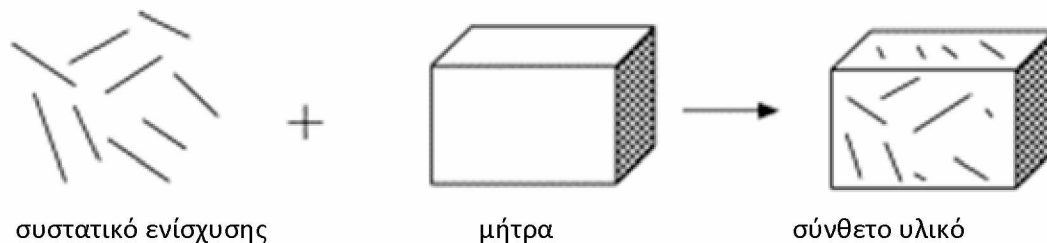
Σχήμα 1.1 Συστατικά σύνθετου πολυμερούς υλικού (πηγή: Nair και Joseph (2014)).....	1
Σχήμα 1.2 Σύνθετα υλικά που περιέχουν a. σύνθετες ίνες μικρού μήκους και τυχαίου προσανατολισμού, b. flakes τυχαίου προσανατολισμού, c. σύνθετες ίνες μεγάλου μήκους και ορισμένου προσανατολισμού d. flakes ορισμένου προσανατολισμού e. σφαιρικά σωματίδια (πηγή: Sikarwar et al.(2014))	3
Σχήμα 1.3 Παραδείγματα 3D προσομοιώσεων υλικών για διαφορετικές κατανομές των flakes που μελετήθηκαν.....	4
Σχήμα 2.1 Απεικόνιση 3D γεωμετρίας ενισχυμένη με ευθυγραμμισμένα σωματίδια που έχουν σχήμα τετράγωνο και συντελεστή aspect ratio $a=25$ (πηγή: Nagy και Duxbury (2002))	6
Σχήμα 2.2 Απεικόνιση flakes από γραφίτη μεγάλης (αριστερή εικόνα) και μικρής (δεξιά εικόνα) ακτίνας (πηγή: Lape et al.(2004))]	8
Σχήμα 2.3 Απεικόνιση 3D γεωμετρίας που έχει 50 σωματίδια σε σχήμα δίσκου με τυχαίο προσανατολισμό και συντελεστή $\phi=0.001$ (πηγή: Lusti et al.(2004))	9
Σχήμα 2.4 Γεωμετρίες 2 διαστάσεων (2D) με flakes ($N=500$, $\alpha=25$, $\phi=0.1$) και με γωνίες προσανατολισμού a. 0° και b. 10° (πηγή: Dondero et al.(2016)).....	10
Σχήμα 2.5 Απεικόνιση 3D γεωμετριών ενισχυμένες με σωματίδια διαφορετικών μεγεθών, κατανομών και προσανατολισμών (πηγή: Roding et al.(2018)).....	12
Σχήμα 2.6 Προφίλ συγκέντρωσης σε συστήματα που περιέχουν $N=3000$ flakes με $\alpha\phi=0.1$ και με προσανατολισμό 45° από την διεύθυνση διάχυσης. Εφαρμόζονται κυκλικές συντομικές συνθήκες (αριστερή εικόνα) και συνθήκες μηδενικής κλίσης (δεξιά εικόνα). (πηγή: Parathanasiou et al.(2019))	13
Σχήμα 2.7 3D προσομοιώσεις γεωμετριών με a. εξαγωνικά, b. κυκλικά και c. τετραγωνικά flakes. Κάθε προσομοίωση περιείχε 4000 flakes. (πηγή: Tsiantis και Parathanasiou (2020))]	13
Σχήμα 3.1 Αναπαράσταση των σύνθετων υλικών στο πακέτο λογισμικού ParaView που περιέχουν ημι-κανονικές κατανομές φυλλιδίων με κέντρο την επιφάνεια του υλικού για διάφορους συντελεστές διασποράς a. $\sigma=0.1$, b. $\sigma=0.2$ και c. $\sigma=0.3$	16
Σχήμα 3.2 Δημιουργία τρισδιάστατου υπολογιστικού πλέγματος στο Graphical User Interface (GUI) του λογισμικού GMSH.....	16
Σχήμα 3.3 a. Απεικόνιση των χαρακτηριστικών μηκών της 3D κυψελίδας και του ορθογώνιου flake b. κυψελίδα που περιέχει 4000 flakes. (πηγή: Tsiantis και Parathanasiou (2020))	18
Σχήμα 3.4 Απεικόνιση κυψελίδων οι οποίες περιέχουν ίδιο αριθμό flakes N ($N=700$) που η κατανομή τους είναι ομοιόμορφη, με ίδιο συντελεστή M ($M=1$) και διαφορετικό συντελεστή r (a. $r=1$ (τετράγωνο), b. $r=3$, c. $r=6$, d. $r=16$)	19
Σχήμα 3.5 Απεικόνιση κυψελίδων οι οποίες περιέχουν ίδιο αριθμό τετραγωνικών flakes ($N=700$) που η κατανομή τους είναι ομοιόμορφη με διαφορετικό συντελεστή M (a. $M=0.01$, b. $M=0.05$, c. $M=0.1$, d. $M=0.5$).....	20
Σχήμα 3.6 Απεικόνιση γεωμετριών που περιέχουν ίδιο αριθμό flakes ($N=700$) που η κατανομή τους είναι ημι-κανονική για διάφορους συντελεστές διασποράς σ (a. ομοιόμορφη κατανομή, b. $\sigma=0.3$, c. $\sigma=0.2$, d. $\sigma=0.1$).....	21
Σχήμα 3.7 Χωρισμός της κυψελίδας σε $N1$ ίσους όγκους (αριστερή εικόνα) και υπολογισμό τον αριθμό των flakes (ΔN) σε κάθε ένα από αυτούς (δεξιά εικόνα).....	22

Σχήμα 3.8 Διαγράμματα όπου απεικονίζονται ο αριθμός των flakes (ΔN) σε κάθε ένα από τους N1 όγκους της γεωμετρίας με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων και η μορφή της εξίσωσης της ημι-κανονικής κατάνομης (εξίσωση 3.8) πολλαπλασιασμένη με τον παράγοντα h για διάφορους συντελεστές διασποράς σ	23
Σχήμα 3.9 Διαγράμματα M-BIF για $r=1$ και $r=16$	24
Σχήμα 3.10 Διαγράμματα σ -BIF για διάφορους συντελεστές M και r	25
Σχήμα 3.11 Μεταβολή του συντελεστή BIF συνάρτηση του M για ημι-κανονικές κατανομές με συντελεστή διασποράς $\sigma=0.1$ με flakes διαφορετικών συντελεστών r ($r=1.5,2,3,4,5,8,10,16$). Επίσης παρουσιάζεται η καμπύλη $(1 + M)^2$	26
Σχήμα 3.12 Μεταβολή του συντελεστή BIF συνάρτηση του M για ημι-κανονικές κατανομές με συντελεστή διασποράς $\sigma=0.2$ με flakes διαφορετικών συντελεστών r ($r=1.5,2,3,4,5,8,10,16$). Επίσης παρουσιάζεται η καμπύλη $(1 + M)^2$	26
Σχήμα 3.13 Μεταβολή του συντελεστή BIF συνάρτηση του M για ημι-κανονικές κατανομές με συντελεστή διασποράς $\sigma=0.3$ με flakes διαφορετικών συντελεστών r ($r=1.5,2,3,4,5,8,10,16$). Επίσης παρουσιάζεται η καμπύλη $(1 + M)^2$	27
Σχήμα 3.14 Απεικόνιση της μεταβολής της ροή μάζας σε υλικά που περιέχουν flakes ($N=1000$, $M=1$) ημι-κανονικής κατανομής με συντελεστή διασποράς $\sigma=0.3$ για διάφορους συντελεστές r ($a.r=1$, $b.r=4$ και $c.r=10$)	28
Σχήμα 3.15 Απεικόνιση της μεταβολής της ροή μάζας σε υλικά που περιέχουν flakes ($N=1000$, $M=1$) ημι-κανονικής κατανομής με συντελεστή διασποράς $\sigma=0.1$ για διάφορους συντελεστές r ($a.r=1$, $b.r=4$ και $c.r=10$)	28
Σχήμα 4.1 Διαγράμματα $M-(BIF-1)/M$ για διάφορους συντελεστές r	30
Σχήμα 4.2 Διάγραμμα σ - β με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για διάφορους συντελεστές r	31
Σχήμα 4.3 Διάγραμμα σ -Intercept με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για διάφορους συντελεστές r	31

1. Εισαγωγή

Ένα πολυμερές είναι μια χημική ένωση η οποία αποτελείται από μόρια τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους σε μακρές επαναλαμβανόμενες αλυσίδες. Τα πολυμερή υλικά διακρίνονται σε φυσικά και τεχνητά. Για παράδειγμα, το καουτσούκ αποτελεί ένα φυσικό πολυμερές υλικό το οποίο διακρίνεται για την ελαστικότητα του. Επίσης, φυσικά πολυμερή υλικά είναι το ξύλο, τα οστά και το DNA των κυττάρων. Αντίθετα, συνθετικά πολυμερή προχέονται από οργανικές πρώτες ύλες, οι οποίες είναι βασισμένες κυρίως στο πετρέλαιο. Συνθετικά πολυμερή υλικά είναι το νylon, ο βακελίτης και το PVC, όπως επίσης αυτά βρίσκονται σε είδη καθημερινής χρήσης όπως στα ρούχα, σε δομικά υλικά και σε πολλά άλλα προϊόντα.

Σύνθετα υλικά ορίστηκαν (Agarwal-1990) εκείνα τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους. Στο σχήμα 1.1 απεικονίζονται τα συστατικά ενός σύνθετου υλικού. Το ένα από αυτά χαρακτηρίζεται ως συστατικό ενίσχυσης και προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Το δεύτερο συστατικό ονομάζεται μήτρα, είναι συνήθως χαμηλής πυκνότητας και η συμμετοχή στο σύνθετο υλικό εξασφαλίζει την μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων ενίσχυσης καθώς και την προστασία των συστατικών ενίσχυσης από μηχανική ή άλλη βλάβη.



Σχήμα 1.1 Συστατικά σύνθετου πολυμερούς υλικού (πηγή: Nair και Joseph (2014)^[17])

Η χρήση των σύνθετων πολυμερών υλικών αυξάνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια. Τα εν λόγω υλικά μπορούν να μορφοποιηθούν πολύ εύκολα και να έχουν πολύπλοκες γεωμετρίες, έχουν χαμηλή πυκνότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες και

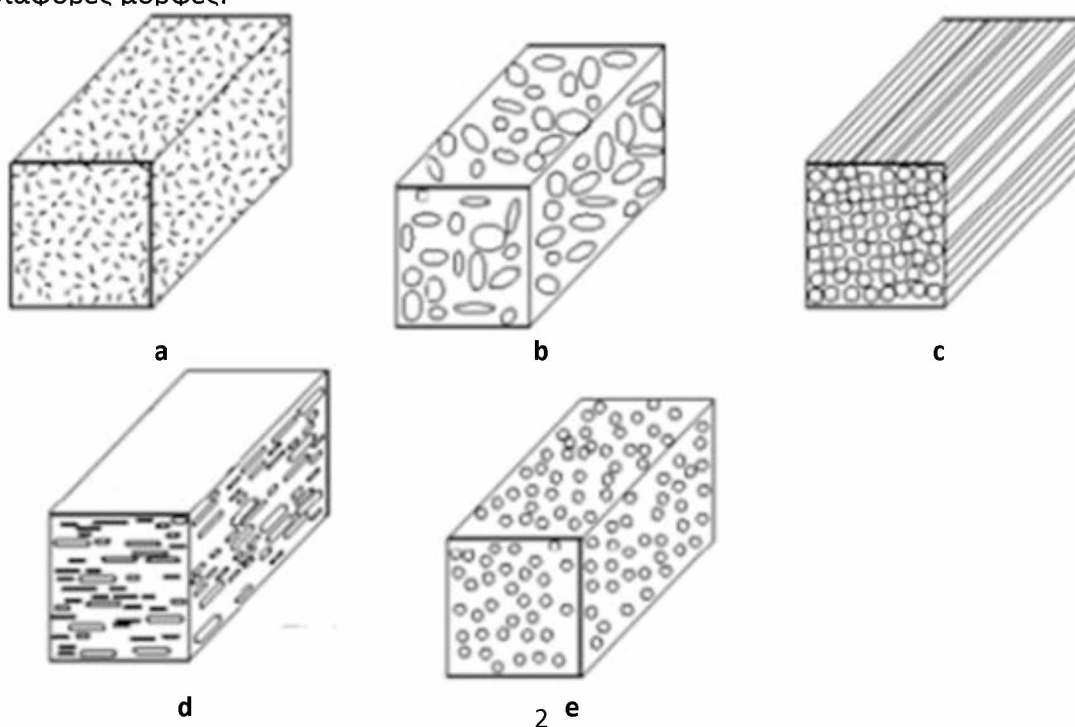
έχουν μεγάλη διαφάνεια γεγονός που τα καθιστά ικανά να αντικαταστήσουν το γυαλί. Επίσης, προσδίδουν υψηλότερη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις βελτιώνουν και τις ιδιότητες φραγμού του υλικού. Τέλος, κύριο χαρακτηριστικό των σύνθετων υλικών είναι ακόμα το χαμηλό κόστος τους.

Ως κύριο μειονέκτημα μπορούμε να πούμε ότι τα πολυμερή αποτελούν μια από τις κύριες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος καθώς διασπώνται δύσκολα, ενώ ακόμα είναι εύφλεκτα και όταν καίγονται παράγουν τοξικά αέρια. Επίσης, επειδή τα περισσότερα είναι βασισμένα στο πετρέλαιο, η παραγωγή τους είναι άμεσα εξαρτημένη από την παραγωγή και πολιτική του πετρελαίου.

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες ανάλογα με το σχήμα και την γεωμετρία του συνθετικού υλικού σε:

- 1) ενισχυμένα με σωματίδια,
- 2) ενισχυμένα με ίνες,
- 3) και δομικά σύνθετα.

Στην παρούσα μελέτη θα ασχοληθούμε με σύνθετα υλικά τα όποια είναι ενισχυμένα με σωματίδια. Τα σωματίδια συναντώνται σε διάφορες μορφές όπως είναι τα σφαιρικά σωματίδια, τα φυλλίδια (flakes) και οι ίνες. Στο σχήμα 1.1 απεικονίζονται διάφορα σύνθετα πολυμερή υλικά που περιέχουν σωματίδια σε διάφορες μορφές.



Σχήμα 1.2 Σύνθετα υλικά που περιέχουν a. σύνθετες ίνες μικρού μήκους και τυχαίου προσανατολισμού, b. flakes τυχαίου προσανατολισμού, c. σύνθετες ίνες μεγάλου μήκους και ορισμένου προσανατολισμού d. flakes ορισμένου προσανατολισμού e. σφαιρικά σωματίδια (πηγή: Sikarwar et al. (2014)^[18])

Ειδικότερα, μελετούνται φαινόμενα μεταφοράς που αφορούν την μεταφορά μάζας διαμέσου σύνθετων πολυμερών υλικών που διαθέτουν ενισχυτικά πρόσθετα με την μορφή φυλλιδίων (flakes). Τα εν λόγω υλικά χρησιμοποιούνται για την συντήρηση του φαγητού, για την ηχομόνωση και για αντιδιαβρωτική επίστρωση. Επίσης, χρησιμοποιούνται για την επιβράδυνση της διάδοσης της φωτιάς καθώς και για την προστασία ηλεκτρονικών συστημάτων.

Κύριο χαρακτηριστικό των flakes είναι οι υψηλές τιμές του λόγου a (aspect ratio) που ορίζεται ως ο λόγος του μήκους l του flake προς το πάχος του t . Οι διαστάσεις τους είναι της τάξης του μικρομέτρου και έχουν δημιουργηθεί από ανόργανα υλικά όπως το γυαλί, ο άνθρακας ή τα διάφορα κεραμικά και μέταλλα. Συνήθως τα flakes έχουν δημιουργηθεί από γραφίτη και από ορυκτά αργίλιου όπως ο Εκτορίτης (Hectorite), ο Σαπωνίτης (Saponite) και το Montmorillonite.

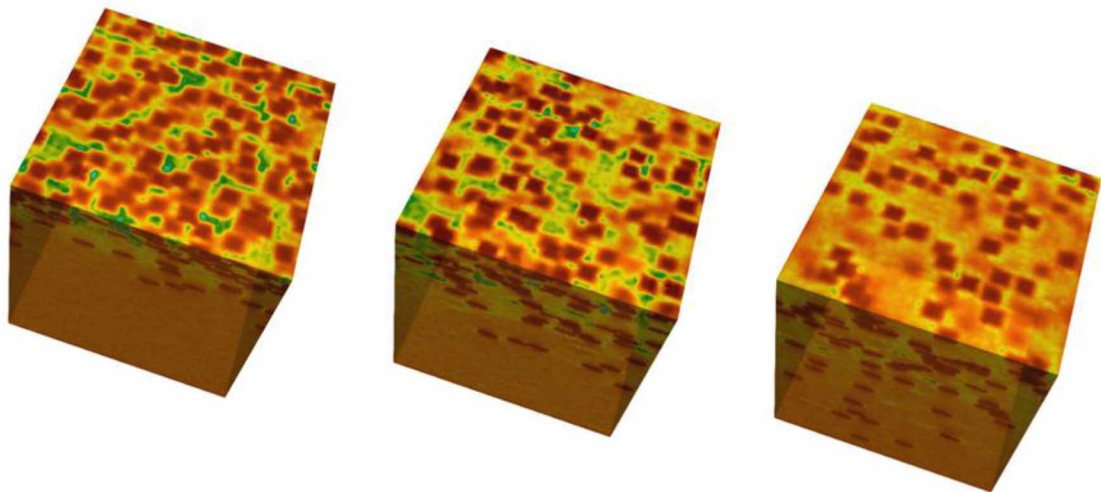
Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε κυψελίδα τριών διαστάσεων (RVE). Ο μεγάλος αριθμός των flakes μέσα στο υλικό καθιστά τα διαλύματα των προσομοιώσεων μη αραιά και για αυτό το λόγο η προσομοίωση με αναλυτικές μεθόδους μπορεί να θεωρηθεί ως και αδύνατη. Αντίθετα, οι λύσεις μας προκύπτουν από αριθμητική προσέγγιση. Αποδεικνύεται ότι η παρουσία των flakes, τα οποία χαρακτηρίζονται από μηδενική αγωγιμότητα, εμποδίζουν την ροή μάζας μέσα στο υλικό. Ακόμα, συμπεραίνεται ότι οι ιδιότητες φραγμού του υλικού επηρεάζονται σημαντικά από έναν αδιάστατο συντελεστή M , ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος $M = \frac{N \cdot (A)^2}{\Delta V \cdot P}$ όπου ΔV ο όγκος της κυψελίδας και N ο αριθμός των flakes που περιέχει, ενώ P και A η περίμετρος και το εμβαδόν αντίστοιχα του κάθε flake.

Οι προσομοιώσεις περιείχαν διατεταγμένα flakes με ορισμένο προσανατολισμό, με την μεγαλύτερη επιφάνεια τους να είναι κάθετη στην διεύθυνση διάχυσης. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν ημι-κανονικές κατανομές κατά την διεύθυνση της διάχυσης με κέντρο την επιφάνεια του υλικού για διάφορους συντελεστές διασποράς σ και μελετήθηκε η επίδραση τους στην διαπερατότητα, στον συντελεστή διάχυσης D_{yy} και στον συντελεστή βελτίωσης BIF (Barrier Improvement Factor) του υλικού. Ο συντελεστής βελτίωσης BIF ποσοτικοποιεί τις ιδιότητες φραγμού του υλικού και ορίζεται ως ο λόγος D_0/D_{yy} όπου D_{yy} ο

συντελεστής διάχυσης του υλικού με την επιφάνεια των flakes κάθετα στην διεύθυνση της διάχυσης και D_0 είναι ο συντελεστής διάχυσης της μήτρας χωρίς τα flakes.

Οι γεωμετρίες έγιναν με την βοήθεια του λογισμικού του κ.Τσιαντή AutoPilot, ενώ τα αποτελέσματα προήλθαν από την χρήση του υπολογιστικού πακέτου OpenFOAM.

Τέλος, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν. Στο σχήμα 1.3 παρουσιάζονται μερικά παραδείγματα προσομοιώσεων των υλικών για διαφορετικές κατανομές των flakes που μελετήθηκαν.



Σχήμα 1.3 Παραδείγματα 3D προσομοιώσεων υλικών για διαφορετικές κατανομές των flakes που μελετήθηκαν

2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η επίδραση των flakes στα σύνθετα υλικά αρχικά ερευνήθηκε σε γεωμετρίες δύο διαστάσεων (2D) και μελετήθηκε πως οι κατανομές και τα μεγέθη των flakes επηρεάζουν τις ιδιότητες φραγμού του υλικού. Οι περισσότερες μελέτες όμως δεν έχουν επιβεβαιωθεί ακόμα με προσομοιώσεις σε γεωμετρίες τριών διαστάσεων (3D).

Παρακάτω παρουσιάζεται, σε χρονολογική σειρά, μια ανασκόπηση δημοσιεύσεων που ασχολήθηκαν με την μελέτη υλικών ενισχυμένων με flakes και πως αυτά επηρέασαν της ιδιότητες φραγμού τους. Μερικές από αυτές πραγματοποιήθηκαν σε γεωμετρίες δύο διαστάσεων (2D) και άλλες σε γεωμετρίες τριών διαστάσεων (3D). Χρησιμοποιήθηκαν σαν μεμβράνες φραγμού σωματίδια διαφορετικού μεγέθους και αριθμού, με διαφορετικό σχήμα και κατανομή μέσα στο υλικό. Επίσης, μελετήθηκε ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται η διαχυτότητα και ο συντελεστής βελτίωσης BIF του κάθε υλικού.

Ο Nielsen (1967)^[16] μελέτησε σε γεωμετρίες δύο διαστάσεων σύνθετα υλικά που περιείχαν flakes με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Συγκεκριμένα, αν D_{11} είναι ο συντελεστής διάχυσης του υλικού που περιέχει flakes με προσανατολισμό κάθετο στην διεύθυνση διάχυσης και D_{22} ο συντελεστής διάχυσης του υλικού με flakes παράλληλα στην διεύθυνση διάχυσης τότε οι εν λόγω συντελεστές υπολογίζονται ως:

$$D_{11} = D_o \frac{1 - \varphi}{1 + \alpha\varphi/2} \quad (2.1)$$

και

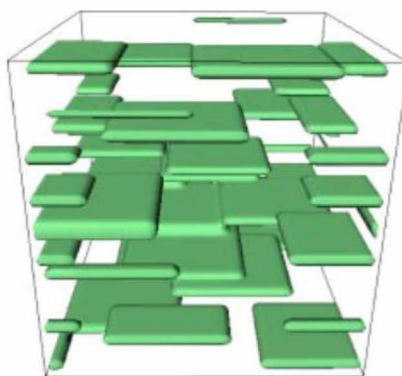
$$D_{22} = D_o \frac{1 - \varphi}{1 + \varphi/2\alpha} \quad (2.2)$$

Ως φ ορίζεται ο λόγος $\varphi = \frac{Nat^2}{LH}$ όπου H και L οι διαστάσεις της κυψελίδας δύο διαστάσεων (RVE) και N ο αριθμός των flakes μέσα στην κυψελίδα τα οποία έχουν διαστάσεις (t,α).

Οι Nagy και Duxbury (2002)^[6] μελέτησαν σαν μεμβράνες φραγμού υλικά μέσα στα οποία βρίσκονται προσανατολισμένα ορθογώνια παραλληλόγραμμα τριών διαστάσεων με πεπερασμένο όγκο όπως απεικονίζεται στο σχήμα 2.1. Αποδείχθηκε ότι ο συντελεστής βελτίωσης BIF περιγράφεται καλύτερα ως τετραγωνική από ότι ως γραμμική (όπως προβλέπει το μοντέλο του Nielsen, Εξ. 2.1 και 2.2) συνάρτηση της μεταβλητής $x = \alpha\phi$ όπου α το aspect ratio και ϕ το ποσοστό (%) φόρτισης flakes. Κατόπιν σύγκρισης με τα υπολογιστικά αποτελέσματα, ο συντελεστής BIF βρέθηκε ότι περιγράφεται από την εξίσωση 2.3:

$$BIF = 1 + c_1 \cdot x + c_2 \cdot x^2 \quad (2.3)$$

με τους συντελεστές c_1, c_2 να υπολογίζονται από υπολογιστικές μελέτες σε πλέγματα τριών διαστάσεων (3D).



Σχήμα 2.1 Απεικόνιση 3D γεωμετρίας ενισχυμένη με ευθυγραμμισμένα σωματίδια που έχουν σχήμα τετράγωνο και συντελεστή aspect ratio $a=25$ (πηγή: Nagy και Duxbury (2002)^[6])

Οι Lape et al. (2003)^[11] μελέτησαν τις περιπτώσεις δύο υλικών σε γεωμετρίες δύο διαστάσεων (2D). Το ένα υλικό περιείχε flakes με σχήμα εξαγωνικό και το άλλο flakes σε σχήμα κορδέλας. Στην συνέχεια, υπολογίστηκαν δύο μοντέλα σχετικά με τον συντελεστή βελτίωσης και το χρόνο καθυστέρησης (time lag) για κάθε περίπτωση. Ως time lag ορίστηκε ο χρόνος που απαιτείται για να διαπεράσει η θερμότητα το κελί από την μία άκρη του στην άλλη. Συγκεκριμένα, οι εξισώσεις που πρότειναν για τον συντελεστή βελτίωσης BIF ήταν :

$$BIF = 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \frac{\alpha^2 \phi^2}{1 - \phi} \quad (2.4)$$

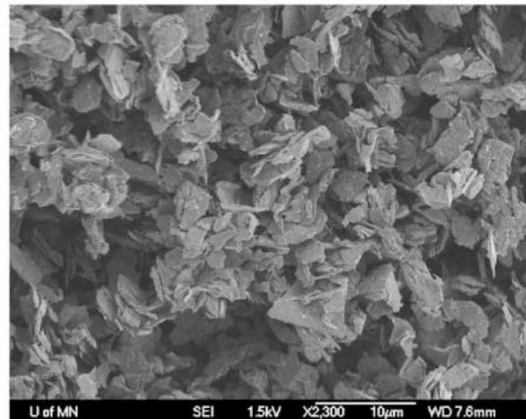
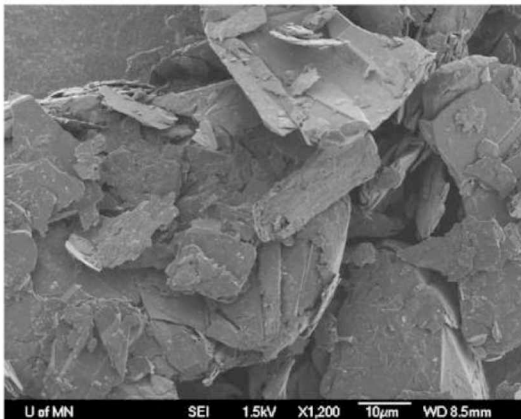
και

$$BIF = 1 + \left(\frac{2}{27}\right) \frac{\alpha^2 \varphi^2}{1 - \varphi} \quad (2.5)$$

για το ένα υλικό που περιείχε flakes σε σχήμα κορδέλας και για το άλλο που περιείχε flakes με σχήμα εξαγωνικό αντίστοιχα. Αποδείχθηκε ότι τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα μοντέλα που υπολογίστηκαν με ακρίβεια εντός του 5%, ενώ πιο ακριβή μοντέλα ήταν εκείνα που περιέγραφαν το υλικό με flakes σε σχήμα κορδέλας.

Επίσης, οι Lape et al.(2004)^[3] μελέτησαν σε δισδιάστατες γεωμετρίες (2D) την ενίσχυση των σύνθετων υλικών με φυλλίδια (flakes) τα οποία δημιουργήθηκαν από γραφίτη. Κάθε γεωμετρία περιείχε flakes ίδιου μεγέθους, ο προσανατολισμός και η τοποθέτηση τους ήταν τυχαίος και ερευνήθηκε υπολογιστικά και πειραματικά πως επηρεάζονται ο συντελεστής βελτίωσης και ο χρόνος καθυστέρησης (timelag) για τις διαφορετικές κατανομές των flakes μέσα στο υλικό. Απεικονίσεις από τα πειράματα που διενεργήθηκαν παραθέτονται στο σχήμα 2.2 και το μοντέλο που πρότειναν για την περιγραφή του συντελεστή βελτίωσης ήταν :

$$BIF = \frac{\left(1 + \frac{2\alpha\varphi}{3}\right)^2}{1 - \varphi} \quad (2.6)$$



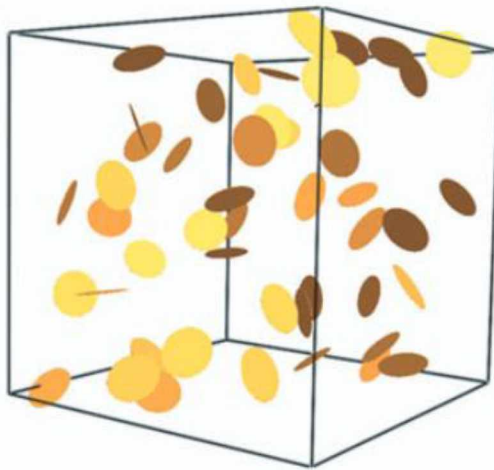
Σχήμα 2.2 Απεικόνιση flakes από γραφίτη μεγάλης (αριστερή εικόνα) και μικρής (δεξιά εικόνα) ακτίνας (πηγή: Lape et al.(2004)^[3])

Ο Lusti et al.(2004)^[5] προσομοίωσαν 40 3D γεωμετρίες οι οποίες είχαν 50 σωματίδια που είχαν σχήμα δίσκου για τιμές του συντελεστή aspect ratio (α) 3, 10 και 100. Μελέτησαν τις διαφορές μεταξύ της ευθυγραμμισμένης κατανομής και των κατανομών με τυχαίους προσανατολισμούς των σωματιδίων μέσα στο υλικό (όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3). Ειδικότερα, υπολόγισαν τον συντελεστή διάχυσης ($D_{aligned}$) για την περίπτωση που τα flakes είναι παράλληλα μεταξύ τους και πρότειναν την εξίσωση 2.7:

$$D_{aligned} = D_0 \exp\left(-\left(\frac{\alpha\varphi}{3.47}\right)^{0.71}\right) \quad (2.7)$$

Για την περίπτωση που ο προσανατολισμός των flakes ήταν τυχαίος, προσπάθησαν να υπολογίσουν το συντελεστή διάχυσης (D_{random}) ως το μέσο όρο των 3 συντελεστών διάχυσης (D_{11} , D_{22} και D_{33}) όπου σε κάθε μία περίπτωση τα flakes ήταν παράλληλα μεταξύ τους και κάθετα ως προς μια από τις τρεις διαστάσεις της 3D κυψελίδας. Συγκεκριμένα, το D_{random} υπολογίστηκε από την σχέση 2.8 ως :

$$D_{random} = \frac{D_{11} + D_{22} + D_{33}}{3} \quad (2.8)$$



Σχήμα 2.3 Απεικόνιση 3D γεωμετρίας που έχει 50 σωματίδια σε σχήμα δίσκου με τυχαίο προσανατολισμό και συντελεστή $\phi=0.001$ (πηγή: Lusti et al.(2004)^[5])

Οι Greco και Maffezzoli (2013)^[7] πραγματοποίησαν περίπου 85 προσομοιώσεις σε 2D και 3D γεωμετρίες. Σαν μέσα φραγμού χρησιμοποιήθηκαν ορθογώνια flakes στις 2D γεωμετρίες ενώ στις 3D γεωμετρίες flakes με σχήμα δίσκου. Η κατανομή των φυλλιδίων ήταν τυχαία, ο προσανατολισμός τους ήταν διαφορετικός, όπως διαφορετικό σε κάθε περίπτωση ήταν επίσης το ποσοστό φόρτισης ϕ των flakes. Χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις διάχυσης σε μόνιμες συνθήκες και τα εν λόγω μοντέλα εξισώσεων που προέκυψαν ήταν σε πλήρη συμφωνία με τις προσομοιώσεις. Συγκεκριμένα, το μοντέλο για την περιγραφή της μεταβολή του συντελεστή βελτίωσης BIF ήταν :

$$BIF = \left(1 + \frac{\pi}{\sqrt{3}} \frac{\phi}{3.62} \frac{\alpha}{2} \cos \theta (1 - \sin \theta)\right)^4 \quad (2.9)$$

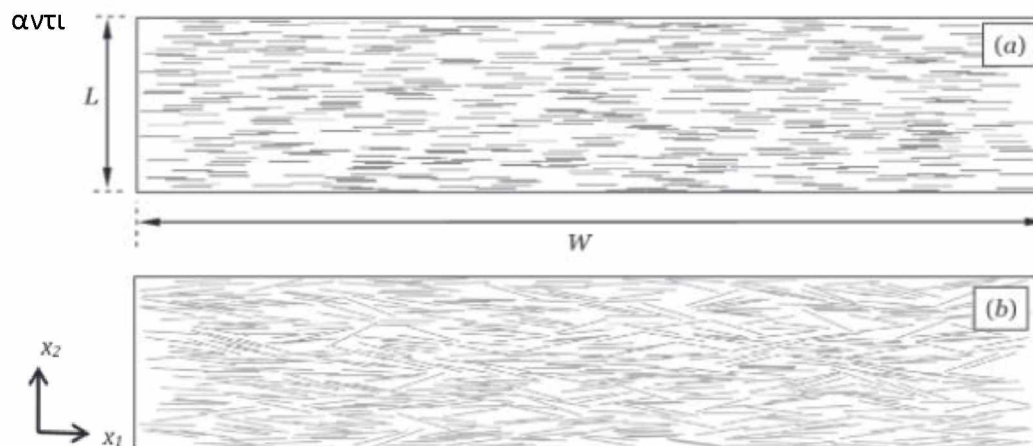
όπου θ η γωνία που δηλώνει τον προσανατολισμό των flakes σε σχέση με την διεύθυνση διάχυσης.

Οι Greco (2014)^[9] επίσης σε μετέπειτα μελέτη ερεύνησαν 3D γεωμετρίες που περιείχαν φυλλίδια σε σχήμα δίσκου με διάφορους συντελεστές aspect ratio (α) και διαφορετικό προσανατολισμό κάθε φορά. Προσπάθησαν να μοντελοποιήσουν την συμπεριφορά της διάχυσης του υλικού συναρτήσει του προσανατολισμού των flakes (θ) και τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις ήταν

επίσης σε πλήρη συμφωνία με τα μοντέλα που πρόεκυψαν από την έρευνα τους. Η εξίσωση του συντελεστή βελτίωσης BIF περιγράφεται σε αυτή την περίπτωση από την εξίσωση 2.10:

$$BIF = \frac{(1 + \sqrt{2} \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) \varphi \frac{\alpha}{2} \cos^2 \theta)^4}{1 - \varphi} \quad (2.10)$$

Ο Dondero et al.(2016)^[4] μελέτησαν δισδιάστατες γεωμετρίες (2D) που περιείχαν ορθογώνια flakes των οποίων η κατανομή τους ήταν κανονική και ο προσανατολισμός τους διαφορετικός σε κάθε περίπτωση όπως απεικονίζεται στο σχήμα 2.4. Σε αυτές τις περιπτώσεις θεωρήθηκαν ότι μπορεί να έχουμε ροή μάζας όχι μόνο κατά την διεύθυνση του άξονα x_2 αλλά και κατά την διεύθυνση x_1 και υπολογίστηκαν δύο διαφορετικοί συντελεστές διάχυσης D_{11} και D_{22} που αντι



Σχήμα 2.4 Γεωμετρίες 2 διαστάσεων (2D) με flakes ($N=500$, $\alpha=25$, $\phi=0.1$) και με γωνίες προσανατολισμού **a.** 0° και **b.** 10° (πηγή: Dondero et al.(2016)^[4])

Προσέγγισαν με δύο τρόπους την μεταβολή της διαχυτότητας των υλικών. Στην πρώτη προσέγγιση χρησιμοποίησαν την εξίσωση 2.12 για την περιγραφή και των δύο συντελεστών βελτίωσης που προέκυψαν από τους διαφορετικούς συντελεστές διάχυσης, ενώ στην δεύτερη προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε επίσης η εξίσωση 2.12 αλλά και η εξίσωση 2.11 για τον υπολογισμό του συντελεστή BIF_{22} και BIF_{11} αντίστοιχα, καθώς η εξίσωση 2.11 θεωρήθηκε καταλληλότερη όταν η τιμή του aspect ratio είναι χαμηλή. Ως BIF_{11} και BIF_{22} οριστικέ ο συντελεστής βελτίωσης κατά τον x_1 και x_2 άξονα αντίστοιχα. Παρακάτω παρουσιάζονται οι εξισώσεις 2.11 και 2.12 :

$$BIF_{11} = \frac{(1 + \frac{5}{9}\alpha\varphi(S + \frac{1}{2}))^2}{\frac{1-\varphi}{(1+\frac{2\varphi}{3\alpha})^2}} \quad (2.11)$$

και

$$BIF_{22} = \frac{(1 + \frac{5}{9}\alpha\varphi(S + \frac{1}{2}))^2}{1 - \varphi} \quad (2.12)$$

με τον συντελεστή S να σχετίζεται με τον βαθμό προσανατολισμού των flakes

Βασισμένοι στις δημοσιεύσεις των Lape et al.(2004)^[3] και Cussler et al.(1988)^[13] οι Tsiantis και Parathanasiou (2017)^[14] μελέτησαν γεωμετρίες 2 διαστάσεων (2D) και πρότειναν τις εξισώσεις 2.13 και 2.14 για τον συντελεστή βελτίωσης υλικών που περιέχουν flakes με συγκεκριμένο προσανατολισμό:

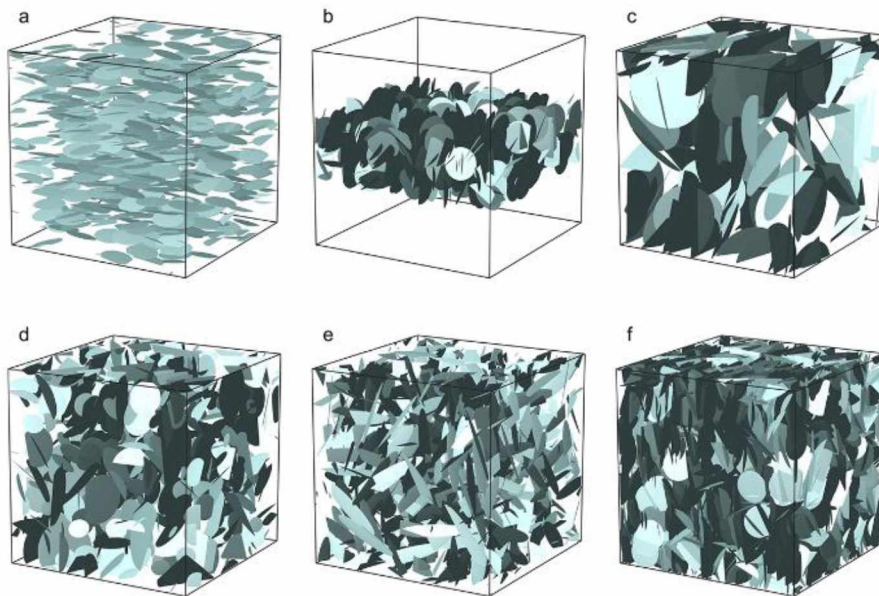
$$BIF = \frac{(1 + \frac{\alpha\varphi}{\lambda})^2}{(1 - \varphi)} \quad (2.13)$$

και

$$BIF = 1 + \frac{\alpha^2\varphi^2}{\beta(1 - \varphi)} \quad (2.14)$$

με τους συντελεστές λ και β να είναι γεωμετρικοί παράγοντες.

Ο Roding et al.(2018)^[10] συμπέραναν επίσης ότι ο προσανατολισμός, το μέγεθος και το πλήθος των σωματιδίων επιδρούν στην διαχυτότητα του υλικού. Πραγματοποιήθηκαν περίπου 1000 προσομοιώσεις που περιείχαν 1000 σωματίδια κυκλικού και ελλειπτικού σχήματος μερικές από τις οποίες απεικονίζονται στο σχήμα 2.5. Αποδείχτηκε ότι οι ιδιότητες φραγμού του υλικού βελτιώνονται σημαντικά όταν μετατρέπεται η κατανομή με τυχαίο προσανατολισμό των σωματιδίων σε τέλεια ευθυγραμμισμένη κατανομή. Στην συνέχεια, παρατηρήθηκε ότι το πλήθος το στρώσεων των σωματιδίων επηρεάζει ελάχιστα τον συντελεστή βελτίωσης BIF, ενώ αυξάνεται επίσης ελάχιστα όταν μειώνεται η διασπορά της κανονικά-κατανεμημένης κατανομής των σωματιδίων.

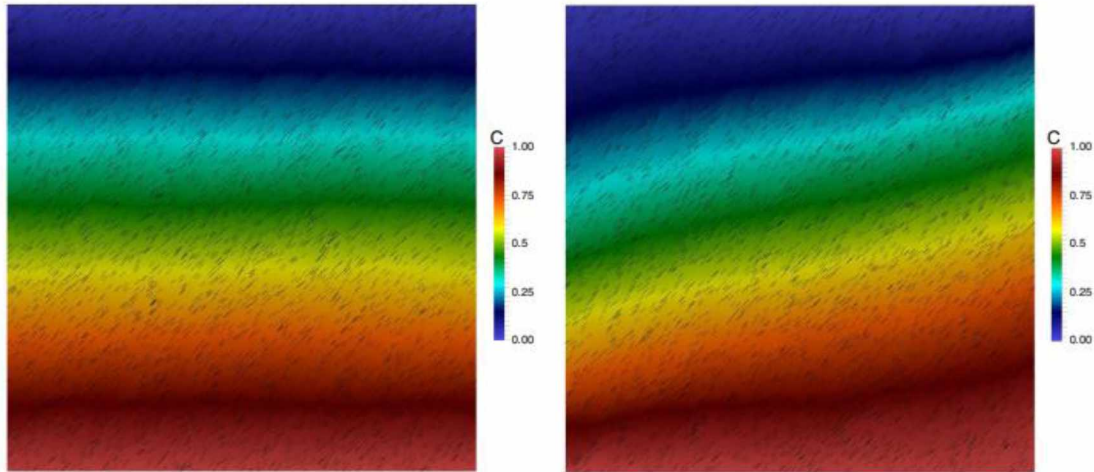


Σχήμα 2.5 Απεικόνιση 3D γεωμετριών ενισχυμένες με σωματίδια διαφορετικών μεγεθών, κατανομών και προσανατολισμών (πηγή: Roding et al.(2018)^[10])

Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι στην βελτίωση του συντελεστή βελτίωσης BIF συνεισφέρουν σε μεγαλύτερο βαθμό τα σωματίδια με μεγάλη ακτίνα σε σχέση με τα σωματίδια μικρής ακτίνας και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα υλικά που περιέχουν σωματίδια με μικρή ακτίνα δημιουργούνται περισσότερες <<διαδρομές διάχυσης>>, και επομένως, η διαχυτότητα του υλικού είναι μεγαλύτερη. Όσον αφορά την αλλαγή του σχήματος των σωματιδίων από κυκλικό σε ελλειπτικό, οι ιδιότητες φραγμού του υλικού βελτιώνονται όταν τα σωματίδια προσεγγίζουν το κυκλικό σχήμα και τέλος, στην παραπάνω βελτίωση συμβάλει η αύξηση της συνολικής επιφάνειας των σωματιδίων.

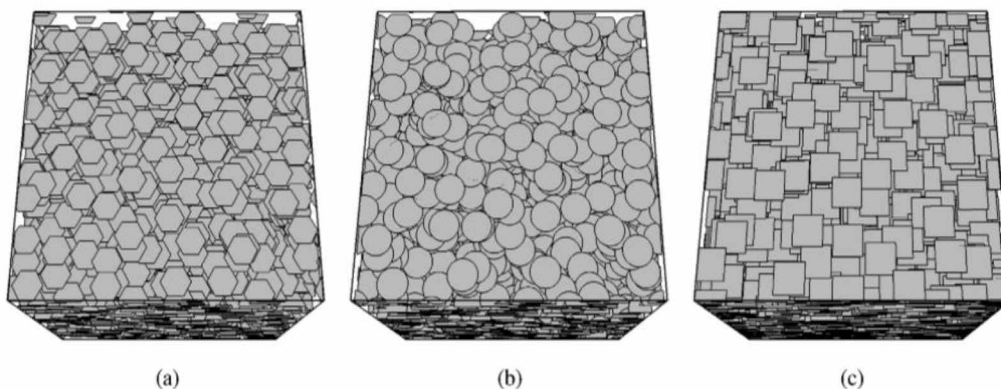
Οι Parathanasiou et al.(2019)^[2] επίσης ερεύνησαν σύνθετα υλικά ενισχυμένα σωματίδια που είχαν την μορφή flakes. Μελετήθηκαν γεωμετρίες δύο διαστάσεων (2D) με την κατανομή των flakes να είναι τυχαία και με διάφορες τιμές του γινομένου $\alpha\phi$ (όπου α το aspect ratio και όπου ϕ το ποσοστό (%) φόρτισης flakes). Επίσης, όλα τα flakes ήταν κάθετα ή σε προσανατολισμό 45° από την διεύθυνση διάχυσης σε κάθε προσομοίωση. Απέδειξαν ότι η διαχυτότητα περιγράφεται καλύτερα όταν χρησιμοποιούνται περιοδικές συνοριακές συνθήκες για οποιοδήποτε από τους παραπάνω προσανατολισμούς των flakes. Αντίθετα, η χρησιμοποίηση μη περιοδικών συνοριακών συνθηκών οδηγούν σε λάθος

αποτελέσματα σχετικά με τον υπολογισμό του συντελεστή βελτίωσης BIF. Η διαφορά στην μεταβολή συγκέντρωσης όταν εφαρμόζονται κυκλικές συνοριακές συνθήκες και συνοριακές συνθήκες μηδενικής κλίσης απεικονίζεται στο σχήμα 2.6



Σχήμα 2.6 Προφίλ συγκέντρωσης σε συστήματα που περιέχουν $N=3000$ flakes με $\alpha\phi=0.1$ και με προσανατολισμό 45° από την διεύθυνση διάχυσης. Εφαρμόζονται κυκλικές συνοριακές συνθήκες (αριστερή εικόνα) και συνθήκες μηδενικής κλίσης (δεξιά εικόνα). (πηγή: Parathanasiou et al.(2019)^[2])

Τέλος, οι Tsiantis και Parathanasiou (2020)^[1] πραγματοποίησαν περίπου 3000 προσομοιώσεις σε γεωμετρίες τριών διαστάσεων (3D) όπου η κάθε μία περιείχε 4000 flakes. Επιλύθηκαν οι εξισώσεις διάχυσης υπό σταθερές συνθήκες και εφαρμόστηκαν περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Όσον αναφορά τα flakes, τοποθετήθηκαν με διαφορετικούς προσανατολισμούς και μελετηθήκαν περιπτώσεις με διάφορα σχήματα (τετραγωνικά, εξαγωνικά και κυκλικά) όπως απεικονίζονται στο σχήμα 2.7.



Σχήμα 2.7 3D προσομοιώσεις γεωμετριών με **a.** εξαγωνικά, **b.** κυκλικά και **c.** τετραγωνικά flakes. Κάθε προσομοίωση περιείχε 4000 flakes. (πηγή: Tsiantis και Parathanasiou (2020)^[1])

Παρατηρήθηκε ότι ο συντελεστής M (που ορίζεται παρακάτω στην εξίσωση 3.7) είναι η κύρια μεταβλητή που επιδρά στην διαχυτότητα του υλικού και ότι ο συντελεστής βελτίωσης (BIF) περιγράφεται ικανοποιητικά από την σχέση:

$$\mathbf{BIF} = (\mathbf{1} + \mathbf{M})^2 \quad (2.15)$$

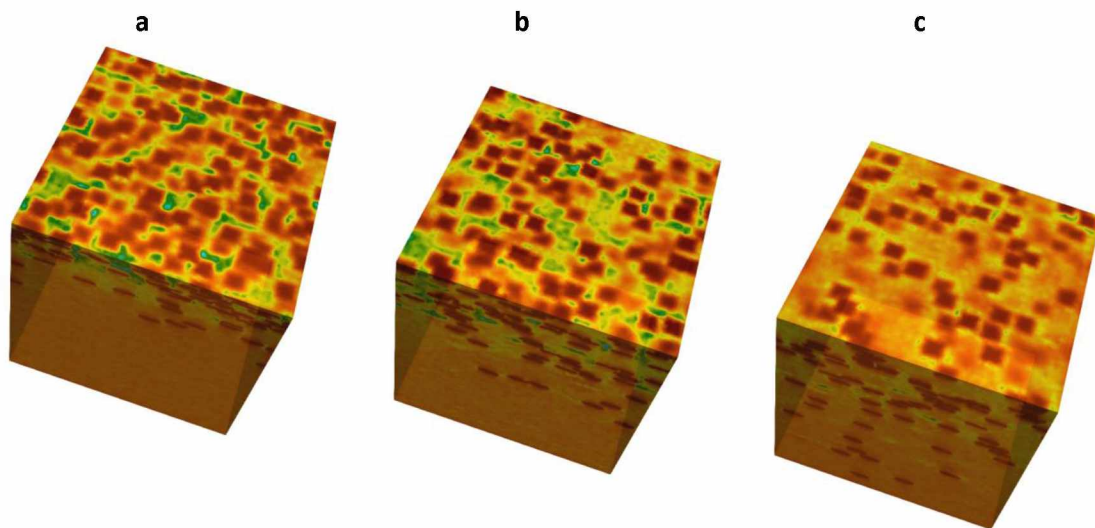
Επίσης, αποδείχθηκε ότι όσο ο προσανατολισμός των flakes αποκλίνει από το να είναι κάθετος στην διεύθυνση της διάχυσης, τόσο αυξάνεται η διαχυτότητα και συνεπώς μειώνεται ο συντελεστής βελτίωσης BIF. Επιπλέον, η εξίσωση 2.15 βρέθηκε να ισχύει ανεξάρτητα από το σχήμα των flakes.

Παρά τις μελέτες που αναφέρθηκαν παραπάνω, δεν έχει γίνει λεπτομερής μελέτη αναφορικά με την διάχυση του υλικού σε γεωμετρίες τριών διαστάσεων. Έχουν μελετηθεί κυρίως υλικά τα οποία είναι ενισχυμένα με flakes τετραγωνικού ή κυκλικού σχήματος ενώ οι νεότερες έρευνες αμφισβητούν την εγκυρότητα των υπαρχόντων ερευνών που πρόεκυψαν από προσομοιώσεις δύο διαστάσεων (2D). Επιπλέον, δεν έχει γίνει λεπτομερής μελέτη σχετικά με την κατανομή των flakes μέσα στο υλικό και πώς οι διαφορετικές κατανομές επηρεάζουν τις ιδιότητες του.

3. Διάχυση υπό σταθερές συνθήκες

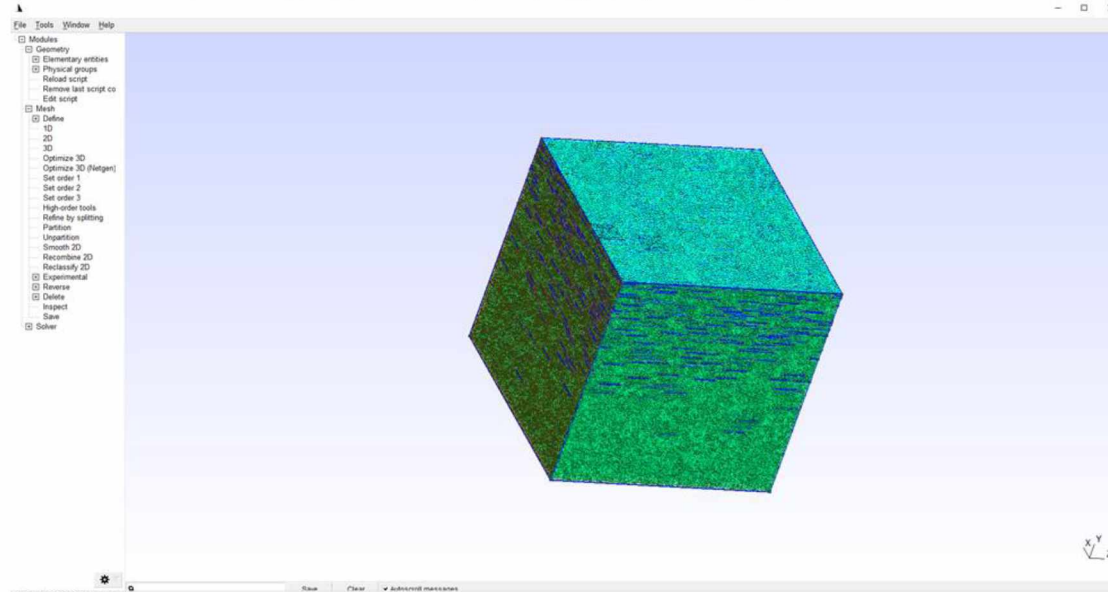
Μελετήθηκαν σταθερές συνθήκες διάχυσης σε κυψελίδα τριών διαστάσεων RVE (Representative Volume Element). Στις περίπου 1800 προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν, ο αριθμός N των flakes που περιείχε το κάθε κελί ήταν 4000 και οι διαστάσεις της κυψελίδας ήταν L , H , D όπου αντιπροσωπεύουν το μήκος σε κάθε ένα από του X , Y και Z άξονες της τρισδιάστατης γεωμετρίας αντίστοιχα, ενώ η γωνία προσανατολισμού ήταν ίδια για όλα τα flakes ($\theta=0$). Το πάχος t του κάθε flake μπορεί να θεωρηθεί μηδενικό, γεγονός που δεν απέχει από την πραγματικότητα καθώς αυτό είναι πολύ μικρό σε σχέση με τις υπόλοιπες διαστάσεις του. Η επιλογή των συντεταγμένων των κέντρων των flakes έγινε με την χρήση αλγόριθμου τυχαίας κατανομής ανίχνευσης σύγκρουσης τριγώνου-τριγώνου (triangle-triangle collision detection algorithm). Συγκεκριμένα, κάθε flake αναπαριστάται ως ένας συνδυασμός τριγώνων και εάν οποιοδήποτε τρίγωνο του νέου flake επικαλύπτεται με οποιοδήποτε τρίγωνο των προϋπαρχόντων flakes αυτή η θέση απορρίπτεται. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται και διακόπτεται όταν έχουμε το επιθυμητό αριθμό flakes N μέσα στην κυψελίδα ή όταν απορρίπτονται όλες οι υποψήφιες θέσεις του νέου flake και έχει ήδη γίνει ο προκαθορισμένος αριθμός αποτυχημένων προσπαθειών (10^7). Είναι επιθυμητό να υπάρχει μια συγκεκριμένη ελάχιστη απόσταση μεταξύ των flakes έτσι ώστε να είναι δυνατό να δημιουργηθεί τρισδιάστατο υπολογιστικό πλέγμα (3D) στην γεωμετρία, κάτι που είναι απαραίτητο στην χρήση του υπολογιστικού μας πακέτου. Σαν υπολογιστικό πακέτο χρησιμοποιήθηκε το πακέτο OpenFOAM (Open-source Field Operation And Manipulation). Πρόκειται για ένα πακέτο λογισμικού Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής που έχει ως κύρια γλώσσα προγραμματισμού την γλώσσα C++ και χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη εξατομικευμένων αριθμητικών λύσεων.

Στο σχήμα 3.1 παρουσιάζονται γεωμετρικές τριών διαστάσεων σύνθετων υλικών που περιέχουν ημι-κανονικές κατανομές φυλλιδίων με κέντρο την επιφάνεια του υλικού για διάφορους συντελεστές διασποράς σ .



Σχήμα 3.1 Αναπαράσταση των σύνθετων υλικών στο πακέτο λογισμικού ParaView που περιέχουν ημι-κανονικές κατανομές φυλλιδίων με κέντρο την επιφάνεια του υλικού για διάφορους συντελεστές διασποράς **a.** $\sigma=0.1$, **b.** $\sigma=0.2$ και **c.** $\sigma=0.3$

Η γεωμετρία δημιουργήθηκε με την βοήθεια του λογισμικού Salome του και του λογισμικού AutoPilot, ενώ για το υπολογιστικό πλέγμα χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα GMSH. Το υπολογιστικό πλέγμα περιείχε περίπου $100 \cdot 10^6$ κελιά σε μορφή τετραέδρων και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2. Με την βοήθεια του τρισδιάστατου πλέγματος και με την λύση των κατάλληλων διαφορικών εξισώσεων και συνοριακών συνθηκών, οδηγηθήκαμε στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, με την χρήση του υπολογιστικού πακέτου OpenFOAM, τα οποία τα οπτικοποίησαμε με τα κατάλληλα διαγράμματα και με την χρήση του λογισμικού ParaView.



Σχήμα 3.2 Δημιουργία τρισδιάστατου υπολογιστικού πλέγματος στο Graphical User Interface (GUI) του λογισμικού GMSH

Στο σχήμα 3.3 απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά μήκη της 3D κυψελίδας και οι διαστάσεις του flake. Αρχικά, ορίσαμε τα επίπεδα που δημιουργούνται από τους άξονες X-Y, X-Z και Y-Z ως PXY, PXZ και PYZ αντίστοιχα. Το επίπεδο PXZ είναι κάθετο στο άξονα της διάχυσης Y ενώ τα επίπεδα PXY και PYZ είναι κάθετα στους άξονες Z και X αντίστοιχα. Το επίπεδο της μεγαλύτερης επιφάνειας των flakes είναι κάθετο στο άξονα της διάχυσης Y. Η διαφορική εξίσωση οι οποία επιλύουμε είναι η εξίσωση διάχυσης σε σταθερές συνθήκες η οποία είναι :

$$\nabla^2 C = 0 \quad (3.1)$$

Οι συνοριακές συνθήκες στην κάτω και πάνω επιφάνεια του υλικού παίρνουν την μορφή:

$$C_{(ZX \text{ plane}, Y=0)} = 1$$

και (3.2)

$$C_{(ZX \text{ plane}, Y=1)} = 0$$

ενώ στις παράπλευρες επιφάνειες της κυψελίδας επικρατούν περιοδικές συνοριακές συνθήκες οι οποίες εκφράζονται ως:

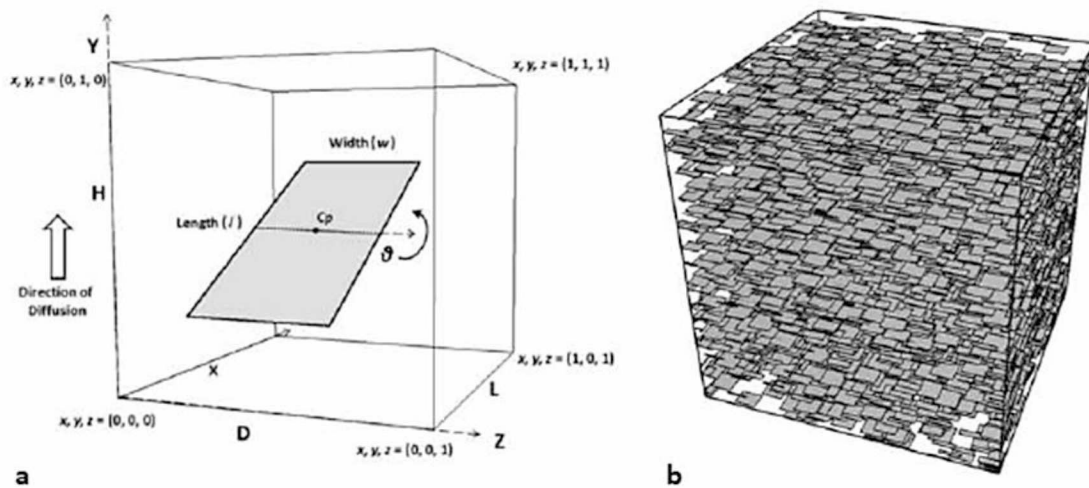
$$C_{(XY \text{ plane}, Z=0)} = C_{(XY \text{ plane}, Z=1)}$$

και (3.3)

$$C_{(YZ \text{ plane}, X=0)} = C_{(YZ \text{ plane}, X=1)}$$

Επίσης, επειδή τα flakes είναι μη διαπερατά ισχύει η αντίστοιχη συνθήκη στην επιφάνεια τους :

$$\frac{\partial c}{\partial n} = 0 \quad (3.4)$$



Σχήμα 3.3 **a.** Απεικόνιση των χαρακτηριστικών μηκών της 3D κυψελίδας και του ορθογώνιου flake **b.** κυψελίδα που περιέχει 4000 flakes. (πηγή: Tsiantis και Parathanasiou (2020)^[1])

Η επίλυση της μερικής διαφορικής εξίσωσης διάχυσης (3.1) δίνει την συγκέντρωση C και την κλίση της $\partial C / \partial n$ σε κάθε σημείο της κυψελίδας. Ο συντελεστής διάχυσης του υλικού D_{eff} υπολογίζεται από τον νόμο Fick ως:

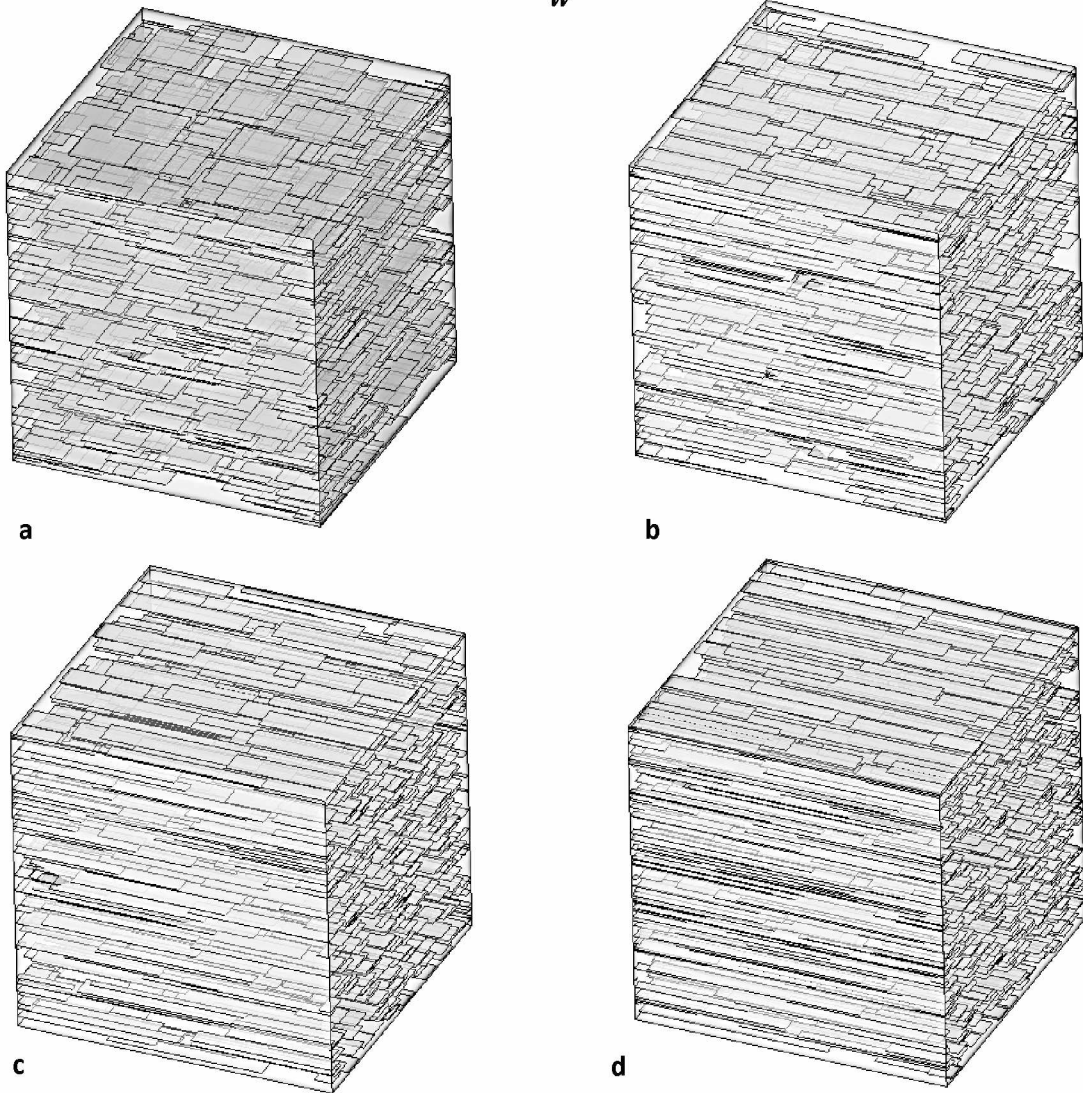
$$D_{eff} = \frac{H \cdot D_0}{\Delta C \cdot D \cdot L} \int_0^L \int_0^D \frac{\partial C}{\partial n} dx dz \quad (3.5)$$

Στην παρούσα μελέτη θα ορίσουμε ως $D_{eff} = D_{yy}$ όπου D_{yy} ο συντελεστής διάχυσης του υλικού με την επιφάνεια των flakes κάθετα στην διεύθυνση της διάχυσης Y και D_0 είναι ο συντελεστής διάχυσης της μήτρας χωρίς τα flakes. Οι διαστάσεις τις κυψελίδας είναι μοναδιαίες ($H=L=D=1$) ενώ η διαφορά συγκέντρωσης είναι επίσης μοναδιαία ($\Delta C=1$).

Ο λόγος D_0/D_{yy} είναι ένας συντελεστής που εκφράζει την ιδιότητα φραγμού του υλικού και ονομάζεται συντελεστής βελτίωσης (BIF) (Barrier Improvement Factor). Στις προσομοιώσεις υπολογίσαμε τον εν λόγω συντελεστή αφού εφαρμόσαμε στο υλικό ημι-κανονικές κατανομές με διάφορους συντελεστές διασποράς σ από 0.1 έως 0.4 με κέντρο την επιφάνεια του υλικού για διάφορα ορθογώνια και τετράγωνα flakes.

Η αναλογία διαστάσεων των flakes εκφράζεται από τον συντελεστή r και γεωμετρικές τριών διαστάσεων που περιέχουν ίδιο αριθμό flakes ($N=700$) αλλά διαφορετικό συντελεστή r παρουσιάζεται στο σχήμα 3.4. Συγκεκριμένα, αν l είναι το μήκος του flake και w το πλάτος του, τότε ο συντελεστής r ορίζεται ως ο λόγος:

$$r = \frac{l}{w} \quad (3.6)$$



Σχήμα 3.4 Απεικόνιση κυψελίδων οι οποίες περιέχουν ίδιο αριθμό flakes N ($N=700$) που η κατανομή τους είναι ομοιόμορφη, με ίδιο συντελεστή M ($M=1$) και διαφορετικό συντελεστή r (**a.** $r=1$ (τετράγωνο), **b.** $r=3$, **c.** $r=6$, **d.** $r=16$)

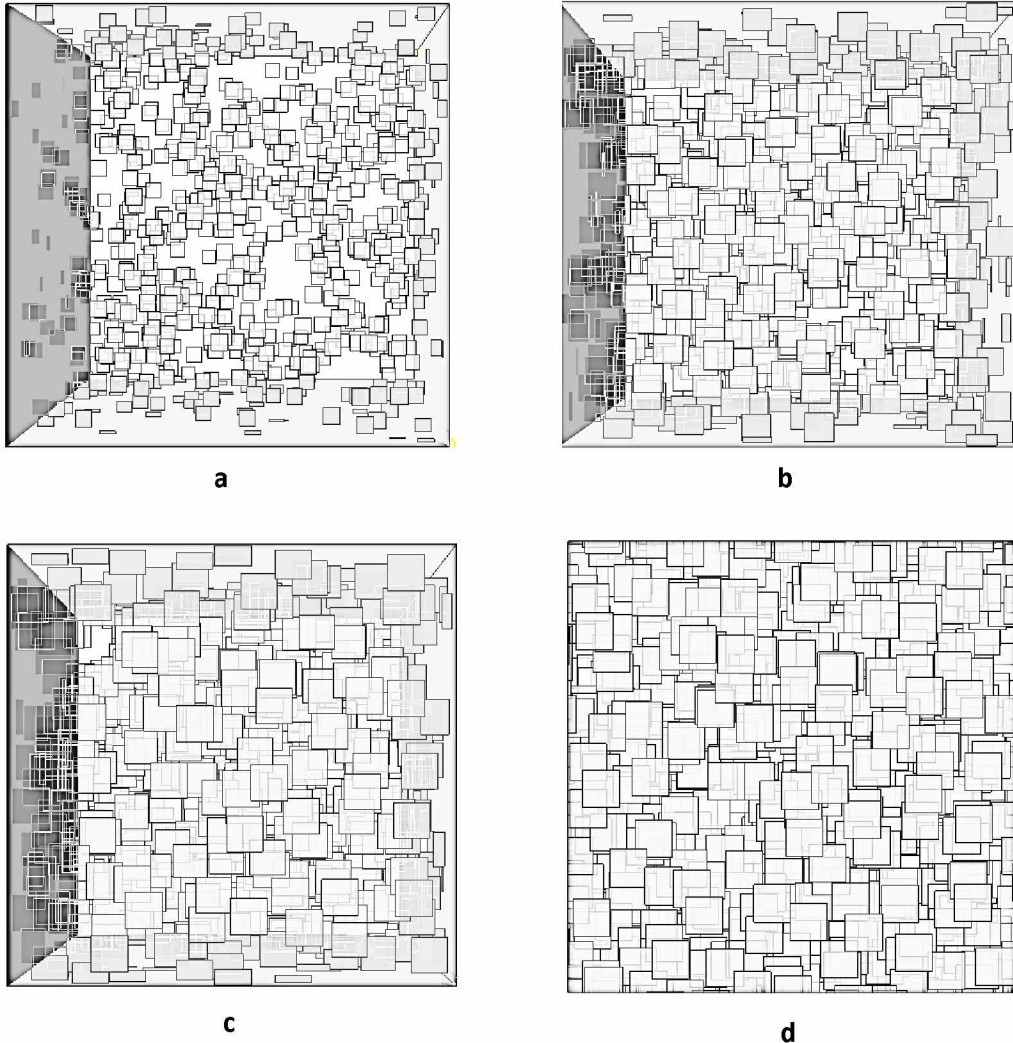
Επίσης, στο σχήμα 3.5 απεικονίζονται γεωμετρίες που περιέχουν ίδιο αριθμό flakes που έχουν σχήμα τετράγωνο ($r=1$) αλλά διαφορετικό συντελεστή M στον οποίο πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή καθώς έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες φραγμού του υλικού και αυτός ορίζεται από τον παρακάτω τύπο :

$$M = \frac{N \cdot (A)^2}{\Delta V \cdot (P)} \quad (3.7)$$

όπου

- Α το εμβαδόν του flake ($A=l \cdot w$),

- P η περίμετρος του ($P=2l+2w$),
- ΔV ο τρισδιάστατος όγκος της κυψελίδας(RVE),
- και N ο αριθμός των flakes στην κυψελίδα.



Σχήμα 3.5 Απεικόνιση κυψελίδων οι οποίες περιέχουν ίδιο αριθμό τετραγωνικών flakes ($N=700$) που η κατανομή τους είναι ομοιόμορφη με διαφορετικό συντελεστή M (**a.** $M=0.01$, **b.** $M=0.05$, **c.** $M=0.1$, **d.** $M=0.5$)

3.1. Ημι-κανονική κατανομή

Στην ημι-κανονική κατανομή η συγκέντρωση παίρνει την μέγιστη τιμή στην μία επιφάνεια του υλικού και την ελάχιστη στην άλλη πλευρά του ακλουθώντας την εξίσωση της κατανομής στο ενδιαμέσο διάστημα. Η κατανομή των flakes είναι ημι-κανονική κατά την διεύθυνση της διάχυσης (Y) της τρισδιάστατης γεωμετρίας (3D). Η μεταβολή της κατανομής των flakes με την αλλαγή του συντελεστή διασποράς σ

απεικονίζεται στο σχήμα 3.6. Συγκεκριμένα, η εξίσωση της κατανομής περιγράφεται από την παρακάτω σχέση και εκφράζει τον αριθμό των flakes ανά μονάδα όγκου κατά την διεύθυνση της διάχυσης :

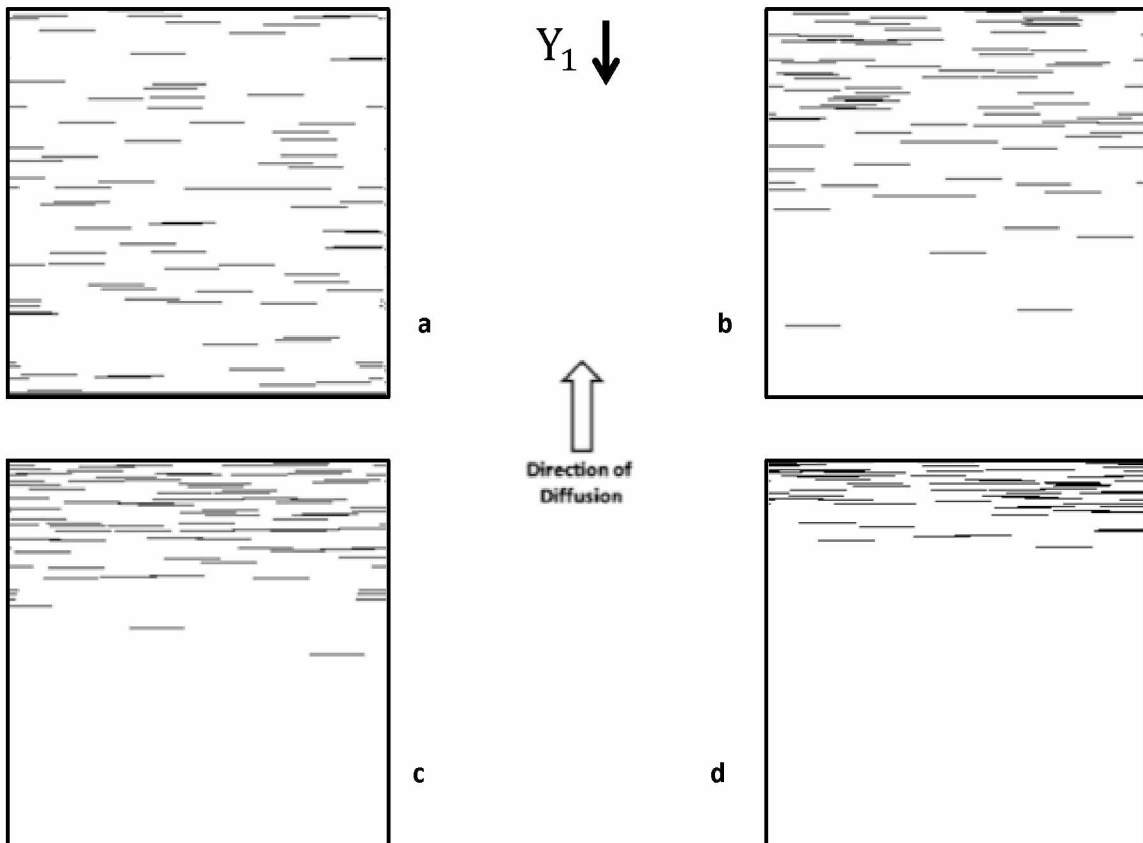
$$N(y_1) = \frac{A\sqrt{2}}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.8)$$

όπου $y_1 = H - y$. Δηλαδή, θεωρήσαμε ότι ο άξονας Y_1 έχει αντίθετη φορά από τον άξονα Y και η αρχή του βρίσκεται στην επιφάνεια του υλικού και καταλήγει στην κάτω πλευρά του (όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6). Επίσης, η σταθερά A εκφράζει την επίδραση του συνολικού αριθμού των flakes (N) στην κατανομή ως:

$$A = \frac{N}{\text{erf}\left(\frac{H}{\sigma 2^{0.5}}\right)} \quad (3.9)$$

όπου N :

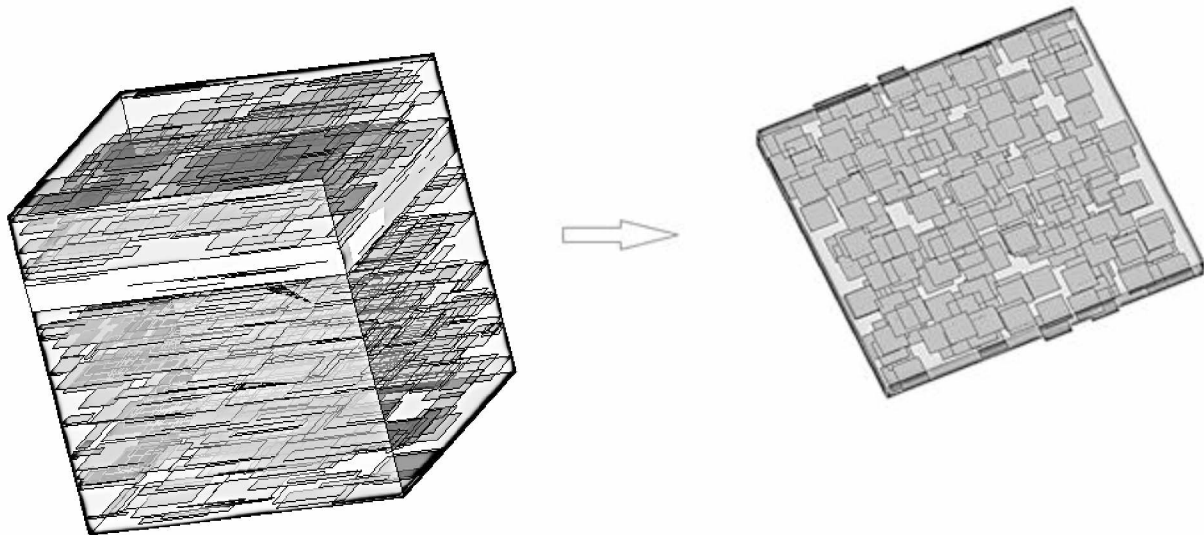
$$N = \int_0^H N(y_1) dy_1 \quad (3.10)$$



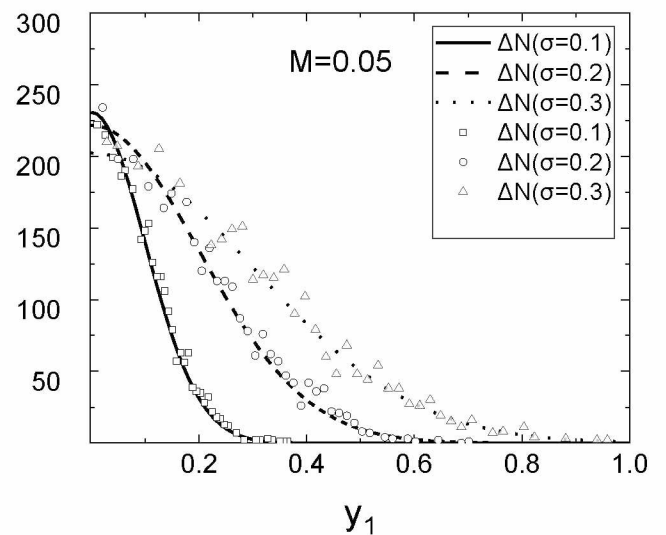
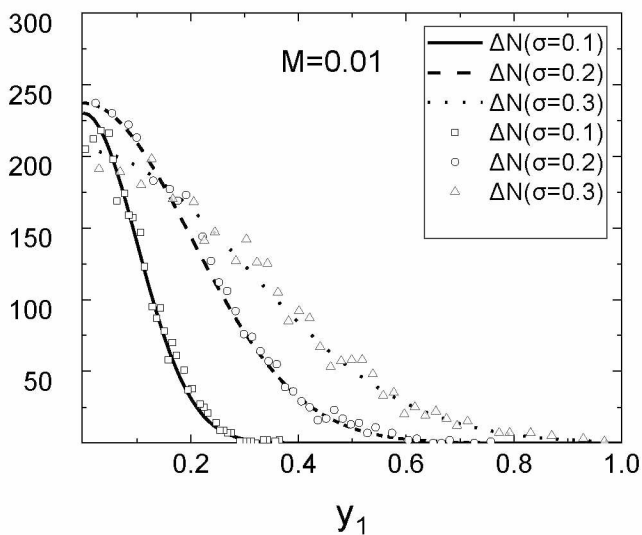
Σχήμα 3.6 Απεικόνιση γεωμετριών που περιέχουν ίδιο αριθμό flakes ($N=700$) που η κατανομή τους είναι ημι-κανονική για διάφορους συντελεστές διασποράς σ (**a.** ομοιόμορφη κατανομή, **b.** $\sigma=0.3$, **c.** $\sigma=0.2$, **d.** $\sigma=0.1$)

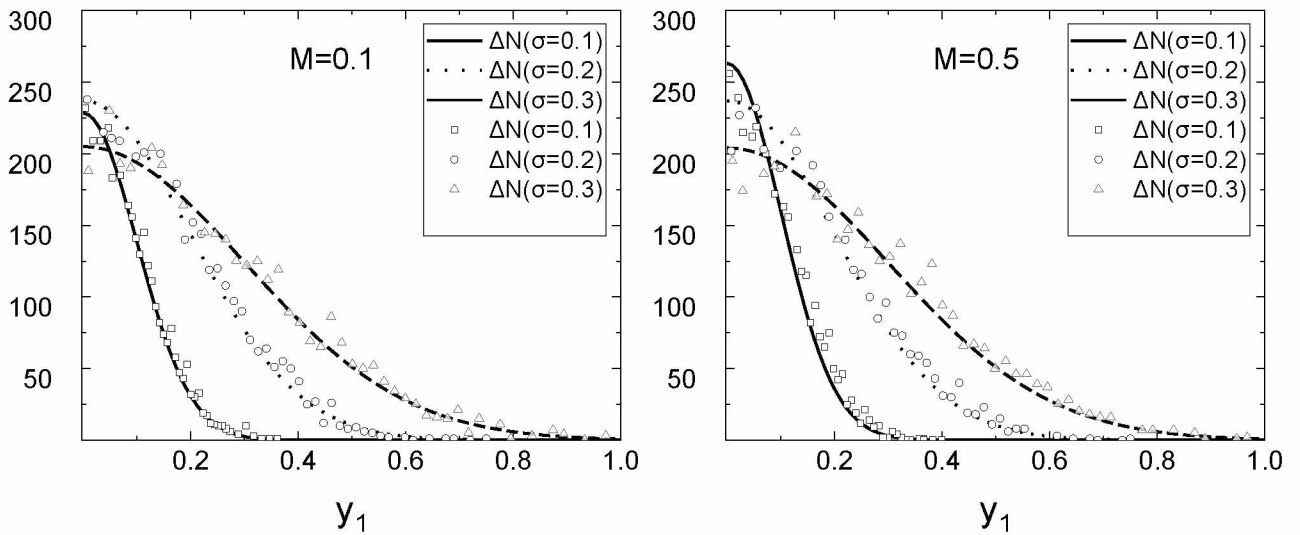
Στην συνέχεια, χωρίσαμε την 3D γεωμετρία σε $N1$ ίσους όγκους κατά την διεύθυνση της διάχυσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7, και υπολογίσαμε τον αριθμό των flakes (ΔN) που περιείχε ο κάθε ένας από αυτούς. Τα διαγράμματα του σχήματος 3.8 αποδεικνύουν ότι ο αριθμός των flakes σε κάθε όγκο ακολουθεί την εξίσωση της ημι-κανονικής κατανομής (3.8) πολλαπλασιασμένη από ένα παράγοντα h που υπολογίζεται από την εξίσωση 3.11 ως :

$$h = \frac{H}{N1} \quad (3.11)$$



Σχήμα 3.7 Χωρισμός της κυψελίδας σε $N1$ ίσους όγκους (αριστερή εικόνα) και υπολογισμό του αριθμού των flakes (ΔN) σε κάθε ένα από αυτούς (δεξιά εικόνα)





Σχήμα 3.8 Διαγράμματα όπου απεικονίζονται ο αριθμός των flakes (ΔN) σε κάθε ένα από τους N1 όγκους της γεωμετρίας με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων και η μορφή της εξίσωσης της ημι-κανονικής κατάνομης (εξίσωση 3.8) πολλαπλασιασμένη με τον παράγοντα h για διάφορους συντελεστές διασποράς σ

3.2. Αποτελέσματα

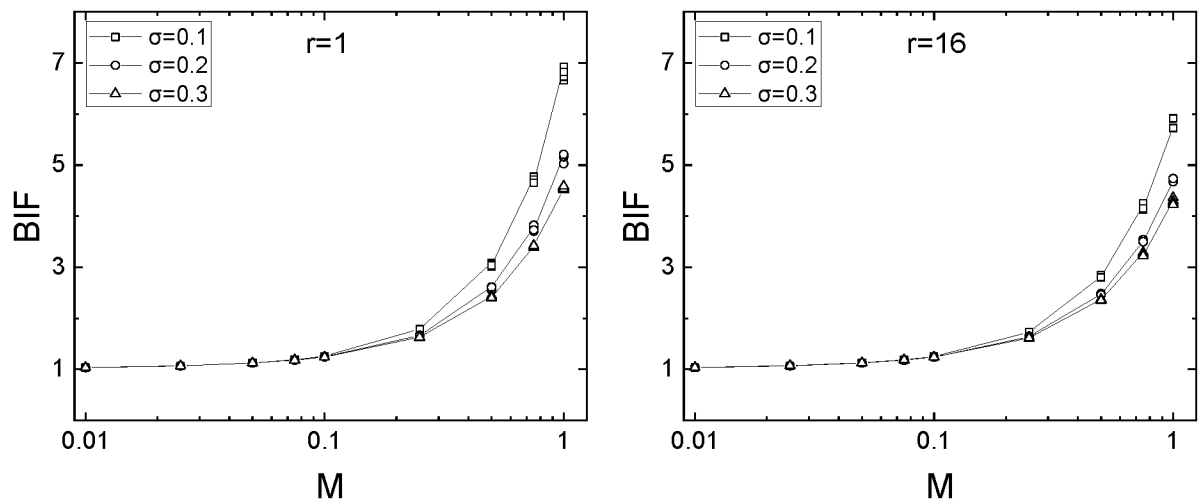
Έχοντας περιγράψει την διαδικασία με την οποία δημιουργήθηκαν οι γεωμετρίες και τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιήθηκαν οι προσομοιώσεις, στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και συγκρίνονται τα δεδομένα σχετικά με την επίδραση στον συντελεστή βελτίωσης BIF και στο συντελεστή διάχυσης του υλικού D_{yy} . Στην συνέχεια, εξετάζονται μεταξύ των διάφορων ημι-κανονικών κατανομών και διαστάσεων των flakes που εφαρμόστηκαν στα υλικά σε κάθε περίπτωση.

Όπως έχει προαναφερθεί ο συντελεστής βελτίωσης BIF ορίζεται ως ο λόγος D_0/D_{yy} όπου D_{yy} ο συντελεστής διάχυσης του υλικού με την επιφάνεια των flakes κάθετα στην διεύθυνση της διάχυσης και D_0 ο συντελεστής διάχυσης της μήτρας χωρίς τα flakes. Στην μελέτη μας θεωρήθηκε ο συντελεστής διάχυσης D_0 ως μοναδιαίος και συνεπώς ο συντελεστής BIF υπολογίζεται από την σχέση $BIF = 1/D_{yy}$.

Αρχικά, στο σχήμα 3.9 όπως και στα διαγράμματα που παρουσιάζονται στο Appendix A επιβεβαιώθηκε ότι ο BIF αυξάνεται με την αύξηση του συντελεστή M . Επίσης, ο συντελεστής βελτίωσης BIF αυξάνεται με την μείωση του συντελεστή διασποράς σ για μεγάλους συντελεστές M ($M > 0.1$), ενώ για μικρές τιμές του M

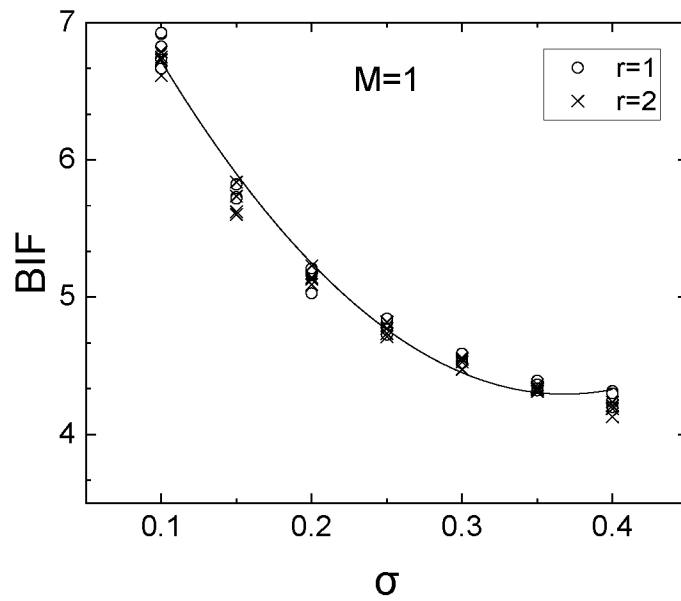
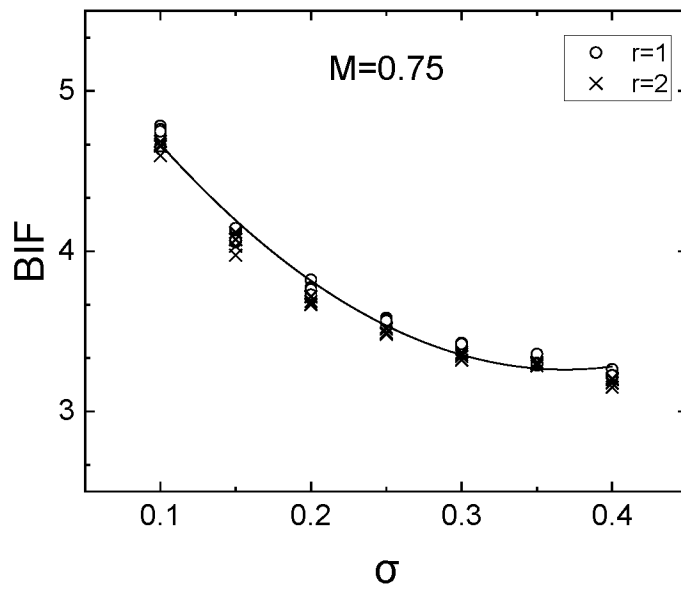
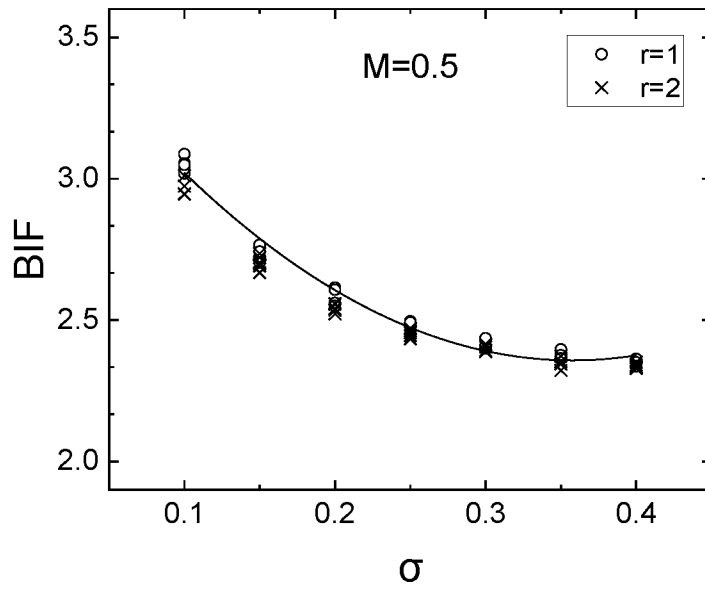
($M < 0.1$) ο συντελεστής βελτίωσης BIF είναι σχεδόν ίδιος για οποιοδήποτε συντελεστή διασποράς σ . Αυτό συμβαίνει για όλες τις ημι-κανονικές κατανομές των flakes για οποιοδήποτε συντελεστή r .

Στην συνέχεια, παρατηρήθηκε ότι αν στόχος μας είναι να κατασκευάσουμε ένα υλικό με συγκεκριμένο συντελεστή βελτίωσης BIF και διαθέτουμε flakes με συγκεκριμένο r , μπορούμε να το πετύχουμε εφαρμόζοντας διάφορες ημι-κανονικές κατανομές με διαφορετικούς συντελεστές διασποράς σ , μεταβάλλοντας κατάλληλα τον παράγοντα M . Για παράδειγμα, εάν επιθυμούμε να κατασκευάσουμε ένα υλικό με συντελεστή βελτίωσης $BIF=4$ και με τετραγωνικά flakes ($r=1$), αυτό γίνεται εφικτό τοποθετώντας τα flakes σε ημι-κανονική κατανομή με κέντρο την επιφάνεια του υλικού και με συντελεστές $\sigma=0.1$ και $M=0.65$ ή με $\sigma=0.2$ και $M=0.8$ ή και ακόμα με $\sigma=0.3$ και $M=0.87$. Αυτό μπορεί να εξαρτηθεί από τα οικονομικά κριτήρια της κατασκευής καθώς μια κατασκευή πιο πυκνής γεωμετρίας μπορεί να μην είναι οικονομικά συμφέρουσα σε σχέση με μια πιο αραιή. Επιπρόσθετα, είναι πιθανόν η κατασκευή μια πυκνής γεωμετρίας να μην είναι εφικτή.



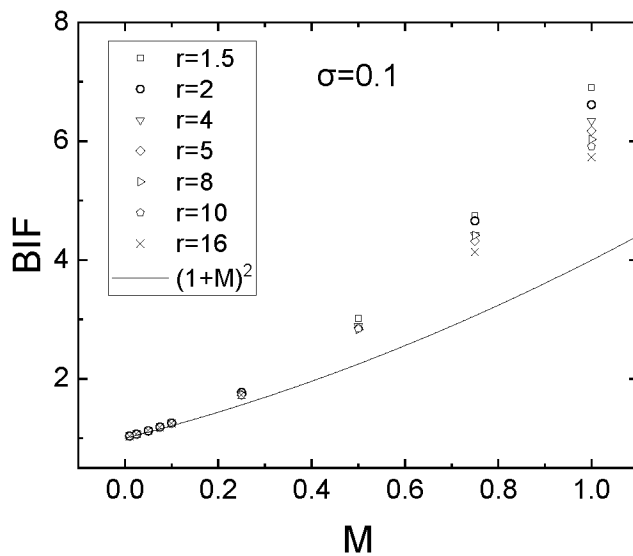
Σχήμα 3.9 Διαγράμματα M-BIF για $r=1$ και $r=16$

Το συμπέρασμα ότι ο συντελεστής βελτίωσης BIF μειώνεται με την αύξηση του συντελεστή διασποράς σ όταν η τιμή του M ($M > 0.1$) είναι μεγάλη, επιβεβαιώνεται στα σχήμα 3.10 όπου παρουσιάζεται ο συντελεστής BIF συναρτήσει του σ για συντελεστές $r=1$ και $r=2$.

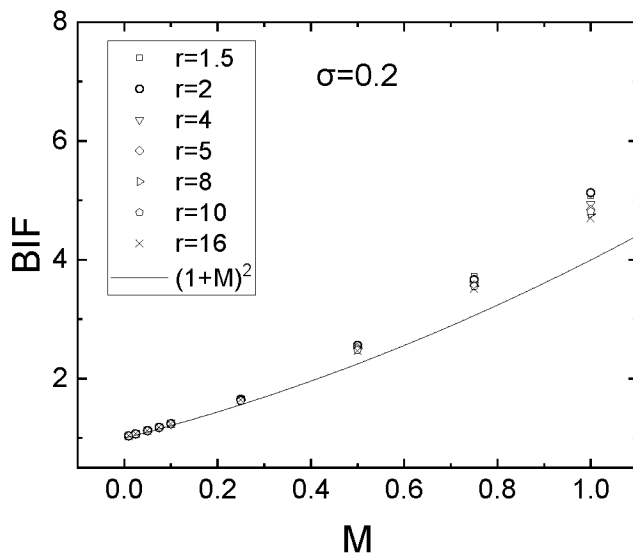


Σχήμα 3.10 Διαγράμματα σ -BIF για διάφορους συντελεστές M και r

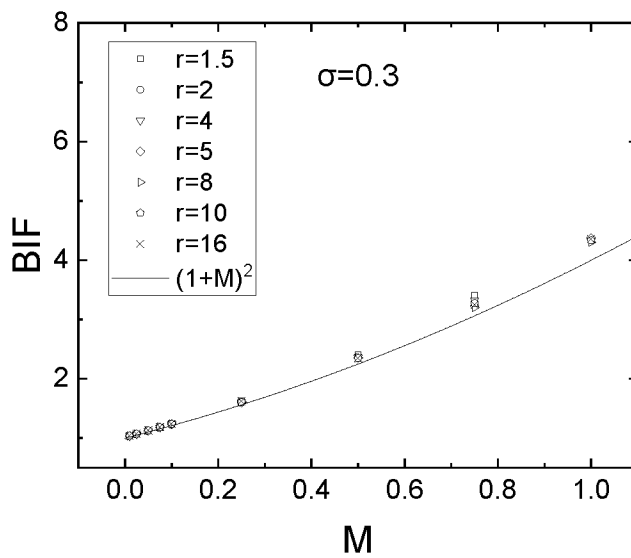
Επίσης, από τα σχήματα 3.11-3.13 μελετήθηκε πως ο συντελεστής BIF αλλάζει αν στις ημι-κανονικές κατανομές με ίδιο συντελεστή διασποράς σ τοποθετήσουμε flakes με ίδιο συντελεστή M αλλά διαφορετικό συντελεστή r . Στις πυκνές κατανομές, παρατηρήθηκε ότι για flakes με μικρά M ($M < 0.25$) ο συντελεστής BIF δεν επηρεάζεται για οποιαδήποτε αλλαγή στον συντελεστή r ενώ για μεγάλα M ($M > 0.25$) η αύξηση του συντελεστή r συνεπάγεται την μείωση του συντελεστή βελτίωσης BIF. Αντίθετα, για αραιές κατανομές η διαχυτότητα του υλικού δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα ακόμα και για μεγάλες τιμές του συντελεστή M .



Σχήμα 3.11 Μεταβολή του συντελεστή BIF συνάρτηση του M για ημι-κανονικές κατανομές με συντελεστή διασποράς $\sigma=0.1$ με flakes διαφορετικών συντελεστών r ($r=1.5, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 16$). Επίσης παρουσιάζεται η καμπύλη $(1 + M)^2$.



Σχήμα 3.12 Μεταβολή του συντελεστή BIF συνάρτηση του M για ημι-κανονικές κατανομές με συντελεστή διασποράς $\sigma=0.2$ με flakes διαφορετικών συντελεστών r ($r=1.5, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 16$). Επίσης παρουσιάζεται η καμπύλη $(1 + M)^2$.

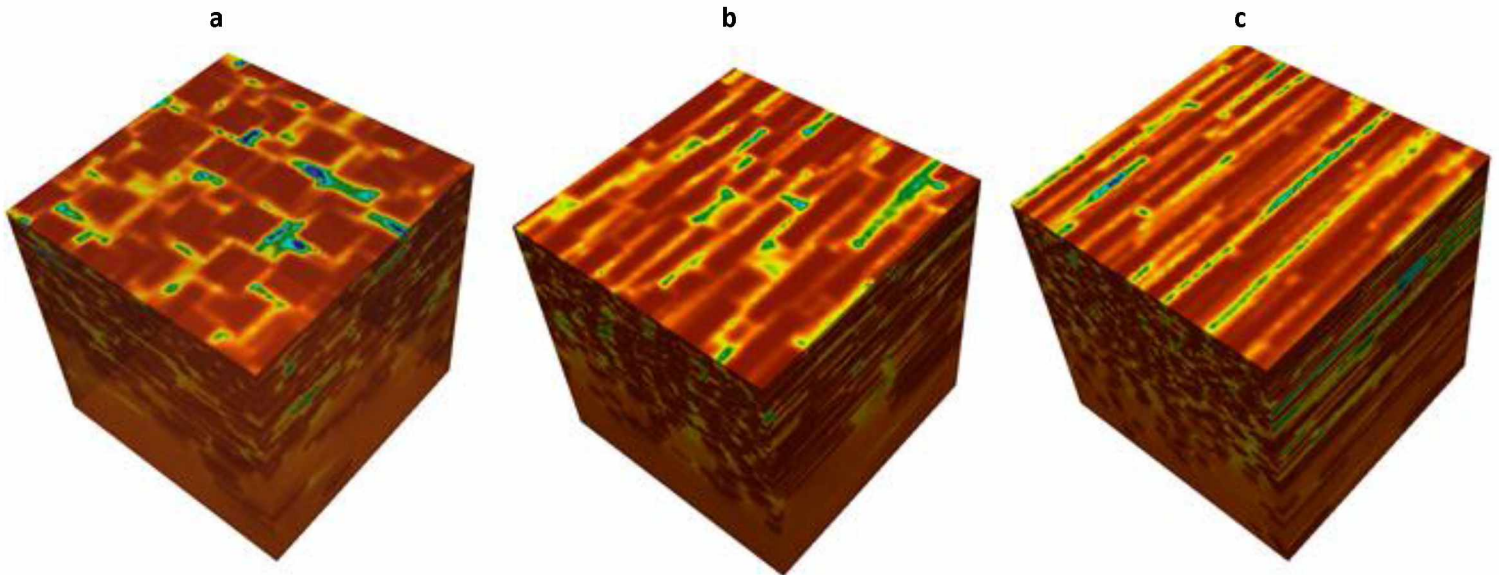


Σχήμα 3.13 Μεταβολή του συντελεστή BIF συνάρτηση του M για ημι-κανονικές κατανομές με συντελεστή διασποράς $\sigma=0.3$ με flakes διαφορετικών συντελεστών r ($r=1.5,2,3,4,5,8,10,16$). Επίσης παρουσιάζεται η καμπύλη $(1 + M)^2$.

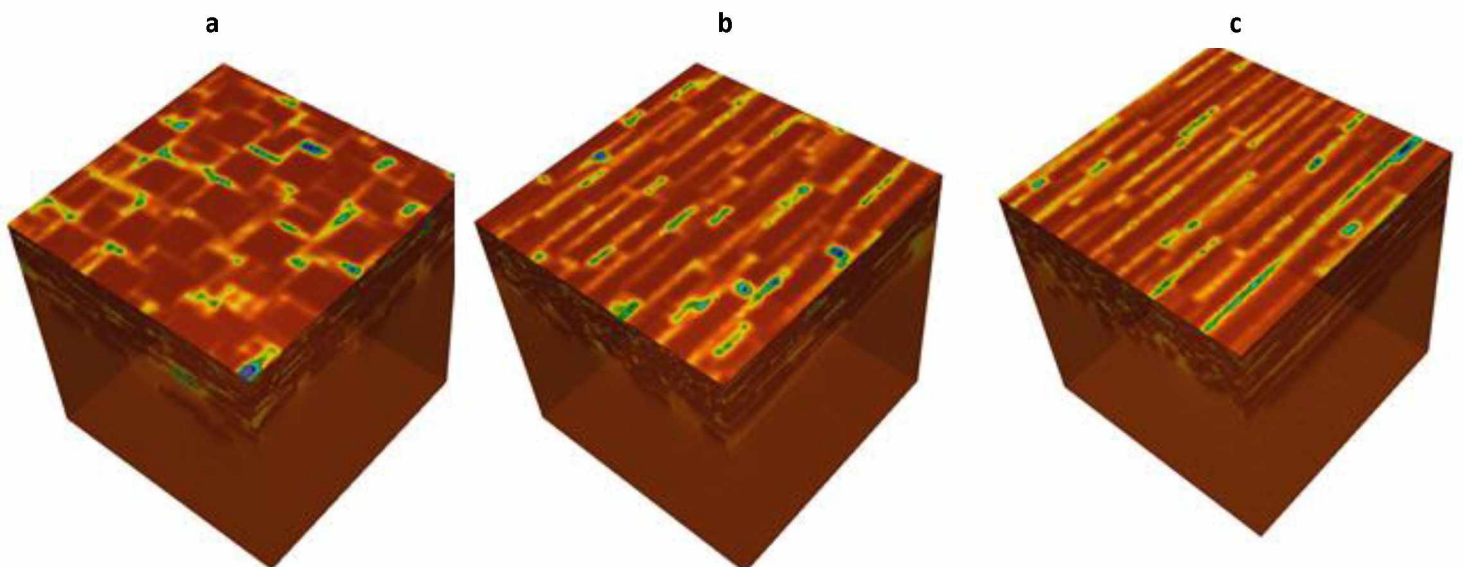
Επίσης, απεικονίζεται και η πολυωνυμική συνάρτηση δευτέρου βαθμού του BIF σε συνάρτηση του συντελεστή M ($BIF=(1 + M)^2$). Η εξίσωση αυτή περιγράφει την συμπεριφορά του συντελεστή βελτίωσης BIF του υλικού όταν η κατανομή των flakes στο εσωτερικό του είναι ομοιόμορφη. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο συντελεστής διασποράς σ , δηλαδή η κατανομή τείνει να γίνει ομοιόμορφη, οι τιμές του συντελεστή BIF που υπολογίστηκαν από τις προσομοιώσεις μας τείνουν να ταυτιστούν με την εν λόγω καμπύλη για οποιοδήποτε συντελεστή r . Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και από το Appendix B όπου παραθέτονται και άλλα παρόμοια διαγράμματα με διαφορετικούς συντελεστές σ .

Τα σχήματα 3.14 και 3.15 μπορούν να επαληθεύσουν όσα έχουν σχολιαστεί. Παρουσιάζονται 3D προσομοιώσεις σύνθετων υλικών που περιέχουν τον ίδιο αριθμό flakes ($N=1000$) και ίδιο συντελεστή M ($M=1$). Ο συντελεστής r είναι διαφορετικός και οι κατανομές είναι ημι-κανονικές με συντελεστές διασποράς $\sigma=0.1$ και $\sigma=0.3$. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται πως μεταβάλλεται η ροή της μάζας στο υλικό. Όσο το χρώμα είναι κόκκινο δεν έχουμε ροή της μάζας, ενώ όσο το χρώμα γίνεται πιο ανοιχτό η ροή αυξάνεται. Παρατηρείται ότι από τις επιφάνειες των flakes δεν έχουμε ροή μάζας και ότι ανάμεσα τους δημιουργούνται <<διαδρομές διάχυσης>>. Άρα συγκρίνοντας τις εικόνες, παρατηρούμε ότι η αύξηση του συντελεστή διασποράς σ βελτιώνει την διαχυτότητα του υλικού και συνεπώς μειώνεται ο συντελεστής βελτίωσης BIF. Επίσης, στην μείωση του συντελεστή BIF συντελεί ή αύξηση του συντελεστή r . Αυτό γίνεται διακριτό κυρίως όταν η κατανομή των flakes είναι πιο πυκνή ενώ σε αραιές κατανομές η διαχυτότητα δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα από την μεταβολή του r . Τέλος, στο

Appendix C, παρουσιάζεται πως μεταβάλλεται η συγκέντρωση κατά το μήκος της διάχυσης για τις ίδιες περιπτώσεις.



Σχήμα 3.14 Απεικόνιση της μεταβολής της ροή μάζας σε υλικά που περιέχουν flakes ($N=1000$, $M=1$) ημι-κανονικής κατανομής με συντελεστή διασποράς $\sigma=0.3$ για διάφορους συντελεστές r (**a.** $r=1$, **b.** $r=4$ και **c.** $r=10$)



Σχήμα 3.15 Απεικόνιση της μεταβολής της ροή μάζας σε υλικά που περιέχουν flakes ($N=1000$, $M=1$) ημι-κανονικής κατανομής με συντελεστή διασποράς $\sigma=0.1$ για διάφορους συντελεστές r (**a.** $r=1$, **b.** $r=4$ και **c.** $r=10$)

4. Ανάλυση-σύγκριση δεδομένων

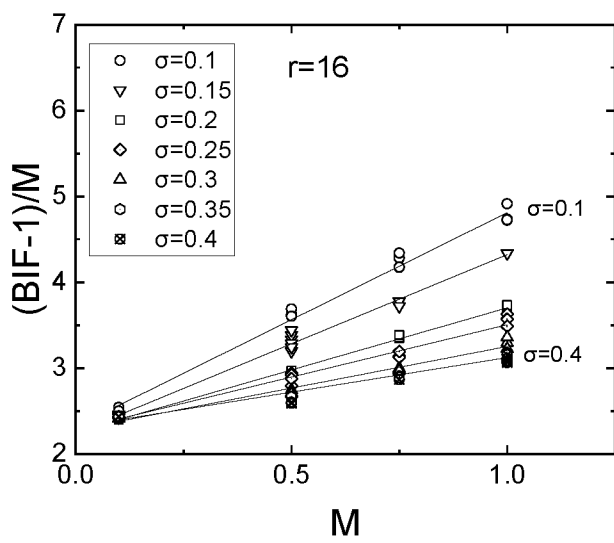
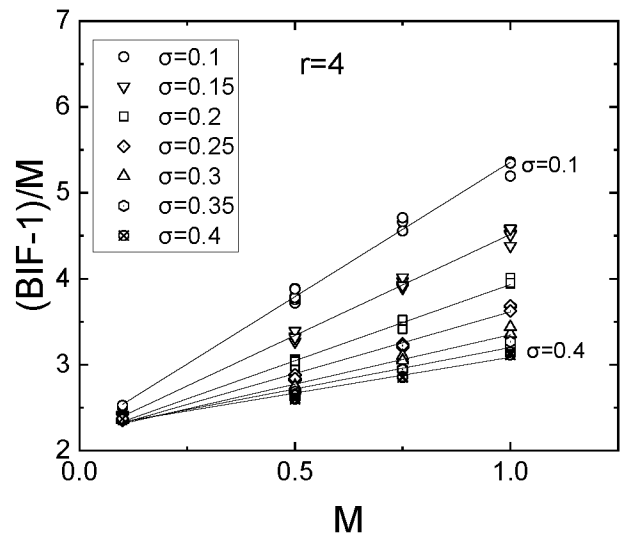
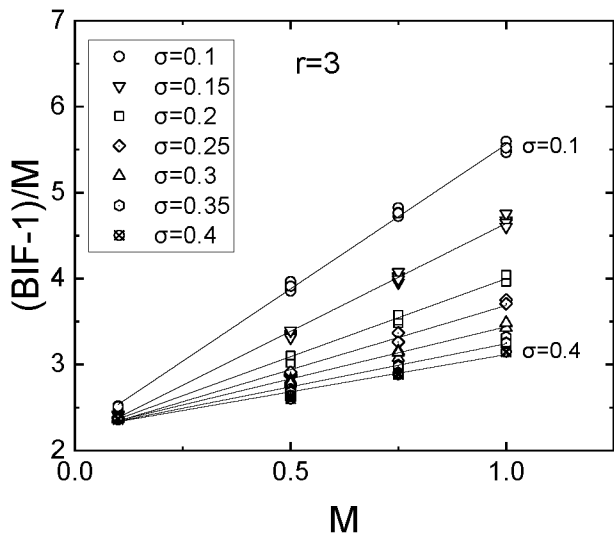
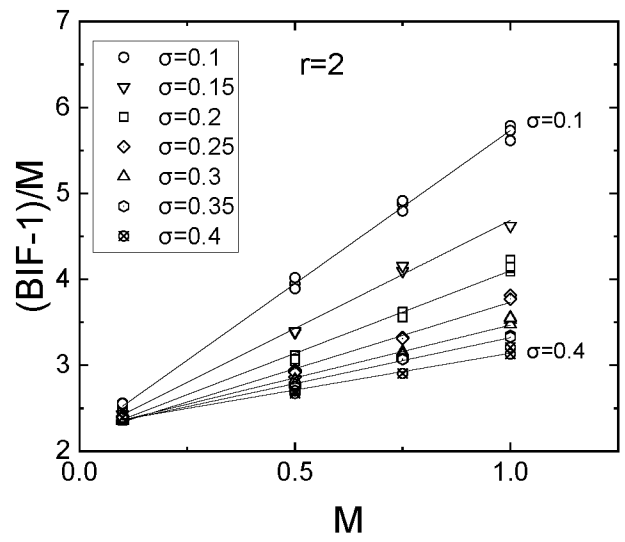
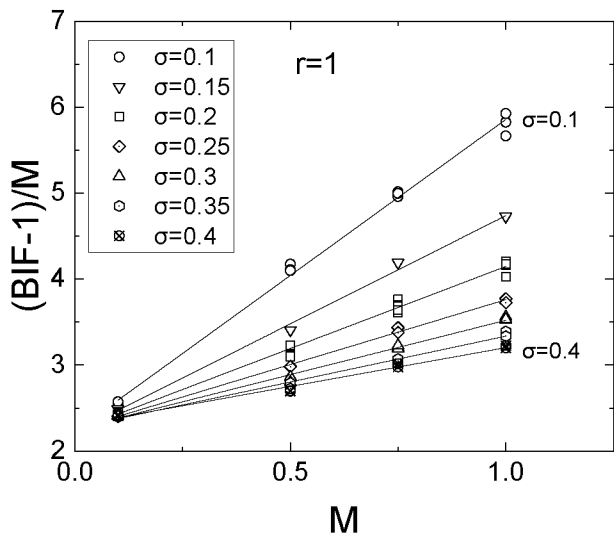
Έχοντας αξιολογήσει τα παραπάνω αποτελέσματα, σε αυτή την ενότητα θα συγκρίνουμε τα δεδομένα που προέκυψαν από την έρευνα.

Θεωρήσαμε ότι η τιμή του συντελεστή βελτίωσης BIF εξαρτάται από τον συντελεστή M σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο :

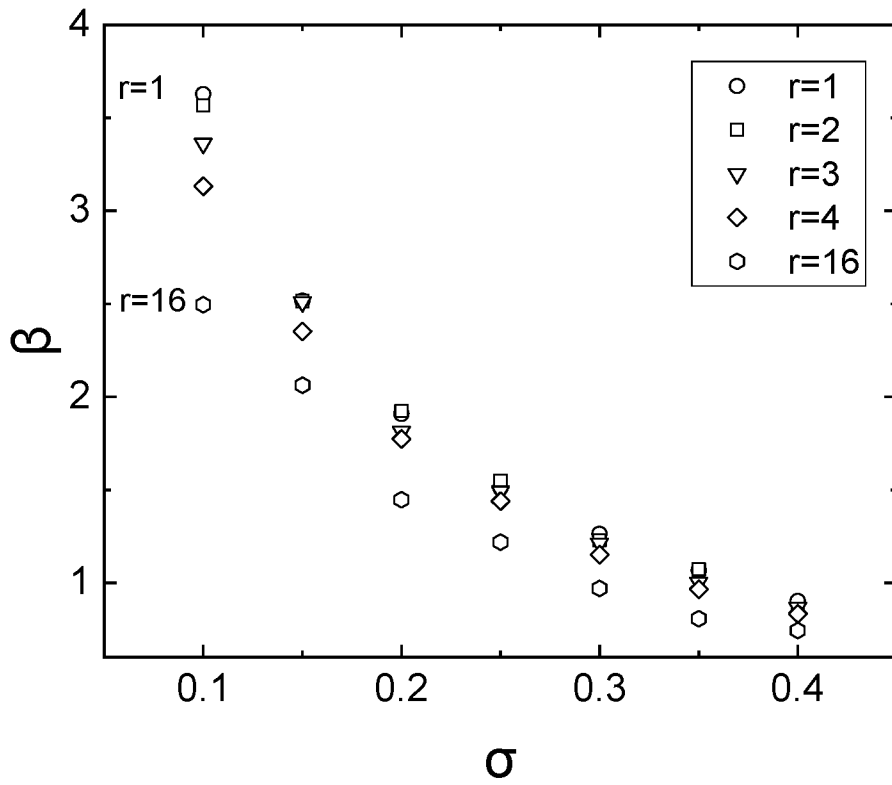
$$BIF = 1 + 2M + \beta \cdot M^2 \quad (4.1)$$

όπου β ένας παράγοντας βελτίωσης ο οποίος εκφράζει την αυξημένη αποτελεσματικότητα ενός διαβαθμισμένου συστήματος έναντι ενός κατά τα άλλα ισοδύναμου ομογενούς.

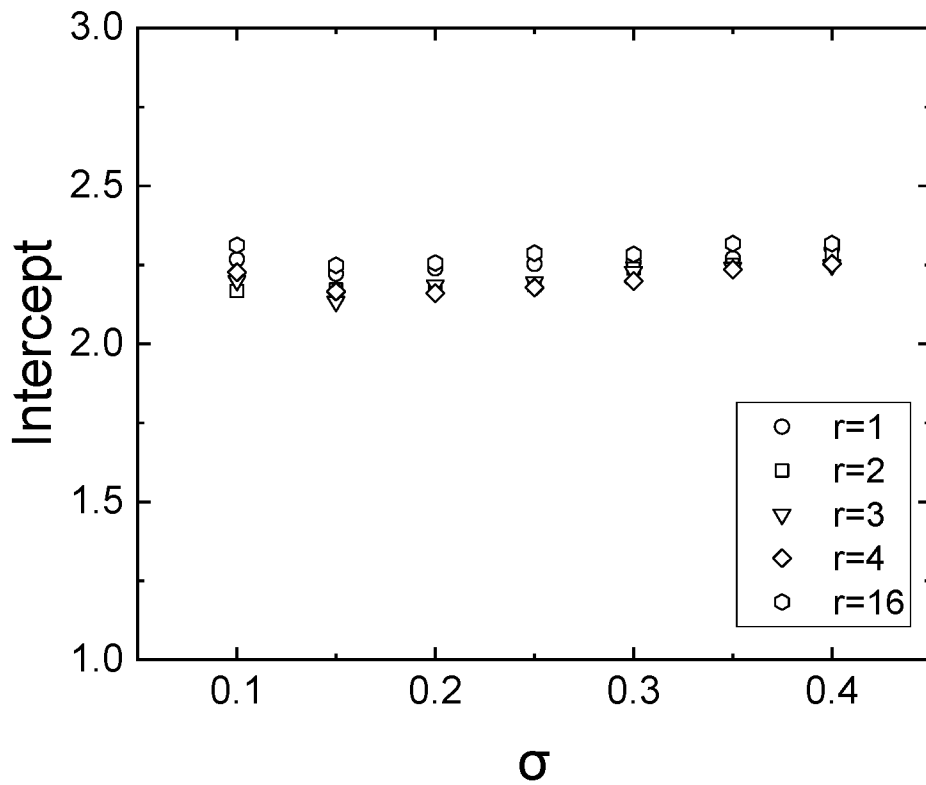
Στην συνέχεια, στο σχήμα 4.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα του όρου $\frac{BIF-1}{M}$ συναρτήσει του συντελεστή των flakes M για διάφορους συντελεστές διασποράς σ και λόγους r ενώ στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι κλίσεις και οι υποτέμνουσες (τομή των ευθειών με τον άξονα BIF) των ευθειών που προέκυψαν με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων. Από τον εν λόγω πίνακα και από το σχήμα 3.10 προκύπτει επίσης ότι η κλίση της κάθε ευθείας, η οποία ισούται με τον συντελεστή βελτίωσης β , εξαρτάται από τον συντελεστή διασποράς σ και από το συντελεστή r . Παρατηρείται ότι η αύξηση της διασποράς συντελεί την μείωση του συντελεστή β . Όσο αναφορά την επίδραση στο β από την μεταβολή του συντελεστή r , αποδείχθηκε ότι οι τιμές του β μειώνονται με την αύξηση του συντελεστή r όταν η κατανομή των flakes είναι πυκνή ($\sigma < 0.2$), ενώ είναι παρόμοιες όταν η κατανομή των flakes είναι αραιή ($\sigma > 0.2$) και σχεδόν συμπίπτουν όταν αυτή τείνει να γίνει ομοιόμορφη. Τέλος, η τιμή της υποτέμνουσας (Intercept) είναι κοντά στο 2 για κάθε ευθεία του σχήματος 4.1 (όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.3), γεγονός που επιβεβαιώνει την εξίσωση 4.1 του συντελεστή βελτίωσης BIF.



Σχήμα 4.1 Διαγράμματα $M-(BIF-1)/M$ για διάφορους συντελεστές r



Σχήμα 4.2 Διάγραμμα σ - β με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για διάφορους συντελεστές r



Σχήμα 4.3 Διάγραμμα σ -Intercept με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για διάφορους συντελεστές r

Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα της κλίσης β και της υποτέμνουσας των ευθειών για διάφορους συντελεστές σ καθώς και τα σφάλματα που προκύπτουν από την εύρεση τους

r=1				
σ	slope(β)	Intercept	Intercept error	Slope error
0.1	3.62759	2.26752	0.06134	0.08708
0.15	2.51607	2.22186	0.03554	0.05265
0.2	1.90761	2.23873	0.03642	0.05395
0.25	1.50881	2.25261	0.03358	0.04471
0.3	1.26321	2.25790	0.02272	0.03366
0.35	1.06615	2.27092	0.03048	0.04516
0.4	0.90195	2.30159	0.02835	0.04200

r=2				
σ	slope(β)	Intercept	Intercept error	Slope error
0.1	3.56619	2.16700	0.01656	0.02748
0.15	2.51455	2.17155	0.04561	0.0742
0.2	1.92357	2.17657	0.01705	0.02816
0.25	1.54863	2.18539	0.04028	0.06256
0.3	1.22871	2.23888	0.01565	0.02584
0.35	1.07153	2.25045	0.03082	0.04567
0.4	0.85790	2.28282	0.02692	0.03988

r=4				
σ	slope(β)	Intercept	Intercept error	Slope error
0.1	3.13226	2.22659	0.04322	0.06729
0.15	2.35198	2.16551	0.02295	0.03400
0.2	1.77330	2.16052	0.02470	0.03836
0.25	1.43855	2.17807	0.03046	0.04512
0.3	1.15105	2.19850	0.02810	0.04364
0.35	0.96603	2.23525	0.02488	0.03685
0.4	0.83418	2.25314	0.02573	0.03812

r=16				
σ	slope(β)	Intercept	Intercept error	Slope error
0.1	2.49513	2.31200	0.05741	0.08336
0.15	2.06204	2.24896	0.03084	0.05543
0.2	1.44682	2.25599	0.01941	0.02876
0.25	1.21897	2.28712	0.03119	0.04582
0.3	0.96950	2.28323	0.03142	0.04654
0.35	0.80663	2.31729	0.02065	0.03060
0.4	0.74335	2.31753	0.02197	0.02746

5. Συμπεράσματα

Στην μελέτη που παρουσιάστηκε ερευνήθηκε η μεταφορά μάζας, υπό σταθερές συνθήκες, σε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με flakes που έχουν κατανομή ημι-κανονική με κέντρο την επιφάνεια του υλικού και συντελεστές διασποράς σ από 0.1 έως 0.4 σε γεωμετρίες τριών διαστάσεων (3D). Χρησιμοποιήθηκαν τετράγωνα και ορθογώνια flakes με διάφορους συντελεστές M και r σε κάθε προσομοίωση και μελετήθηκε η επίδραση τους στον συντελεστή διάχυσης D_{yy} και στον συντελεστή βελτίωσης BIF. Σαν αποτέλεσμα αυτής την εργασίας μπορούμε τώρα να πούμε ότι ο συντελεστής BIF εξαρτάται από τους συντελεστές M , r και σ .

Εξετάσαμε το πώς επηρεάζονται οι συντελεστές διάχυσης D_{yy} και βελτίωσης BIF. Αποδείχτηκε ότι η αύξηση της διασποράς σ αυξάνει την διαχυτότητα του υλικού όταν η τιμή του M είναι μεγάλη ($M > 0.1$) ενώ για μικρές τιμές του M ($M < 0.1$) η διαχυτότητα του είναι περίπου ίδια για οποιοδήποτε τιμή του σ .

Επίσης, μελετήθηκε πώς θα αλλάξει ο συντελεστής βελτίωσης BIF αν τοποθετήσουμε σε ένα υλικό flakes με την ίδια ημι-κανονική κατανομή (ίδιο συντελεστή διασποράς σ) αλλά με διαφορετικό συντελεστή αναλογίας r . Παρατηρήθηκε ότι για μικρό συντελεστή διασποράς σ και με μεγάλο συντελεστή M ($M > 0.1$), η αύξηση του συντελεστή r οδηγεί στην αύξηση της διαχυτότητας και άρα στην μείωση του συντελεστή βελτίωσης BIF. Επεξηγηματικά, όσο τα flakes γίνονται πιο στενόμακρα η διαχυτότητα του υλικού αυξάνεται. Αντίθετα, για κάθε μικρή τιμή του συντελεστή M ($M < 0.1$) η διαχυτότητα του υλικού επηρεάζεται ελάχιστα με την μεταβολή του r ανεξάρτητα της διασποράς την ημι-κανονικής κατανομής ακόμα και αν η κατανομή είναι πολύ πυκνή.

Στην συνέχεια προτείνουμε μία εξίσωση για την μεταβολή που συντελεστή βελτίωσης BIF συναρτήσει του συντελεστή M (εξίσωση 4.1) με τον συντελεστή β να αποτελεί έναν παράγοντα βελτίωσης ο οποίος εκφράζει την αυξημένη αποτελεσματικότητα ενός διαβαθμισμένου συστήματος έναντι ενός κατά τα άλλα ισοδύναμου ομογενούς συστήματος. Αποδείχθηκε ότι ο παράγοντας $(BIF - 1)/M$ μεταβάλλεται γραμμικά με τον συντελεστή M με κλίση η οποία εκφράζεται από τον

συντελεστή βελτίωσης β . Το β εξαρτάται από τον συντελεστή διασποράς σ και από τον συντελεστή r . Συγκεκριμένα, η κλίση β μειώνεται με την αύξηση του σ . Όσο αναφορά την επίδραση στο β από την μεταβολή του συντελεστή r , αποδείχθηκε ότι οι τιμές του β μειώνονται με την αύξηση του συντελεστή r όταν η κατανομή των flakes είναι πυκνή ($\sigma < 0.2$), ενώ είναι παρόμοιες όταν η κατανομή των flakes είναι αραιή ($\sigma > 0.2$) και σχεδόν συμπίπτουν όταν αυτή τείνει να γίνει ομοιόμορφη.

Μερικά από τα ερωτήματα που έχουν μείνει αναπάντητα και θα μπορούσαν να αποτελέσουν αντικείμενο περαιτέρω έρευνας είναι πως θα επηρεαστούν οι ιδιότητες φραγμού του σύνθετου υλικού αν η κατανομή των flakes είναι ημι-κανονική αλλά σε αυτή την περίπτωση το σχήμα τους να είναι εξαγωνικό ή κυκλικό. Επίσης, θα έχει ενδιαφέρον αν εκτός από την ημι-κανονική κατανομή μελετηθούν και άλλες κατανομές των flakes σε 3D προσομοιώσεις όπως η γραμμική ή η τριγωνική. Τέλος, αντικείμενο μελέτης θα μπορούσε να αποτελέσει η μεταβολή των ιδιοτήτων φραγμού υλικών που είναι ενισχυμένα με flakes που έχουν κανονική κατανομή και έχουν ως κέντρο τους όχι την επιφάνεια του αλλά κάποιο εσωτερικό επίπεδο του όπως για παράδειγμα το μέσο του.

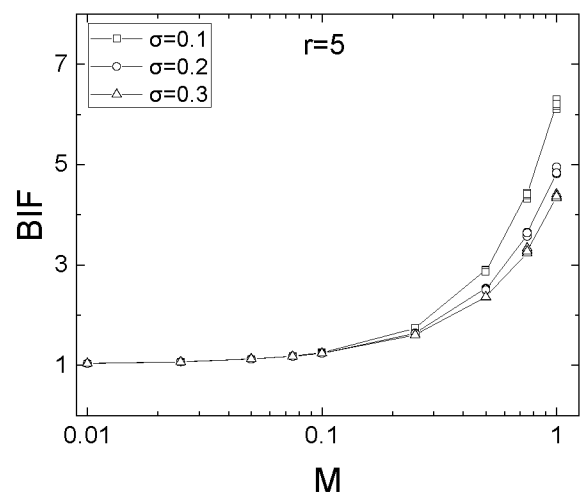
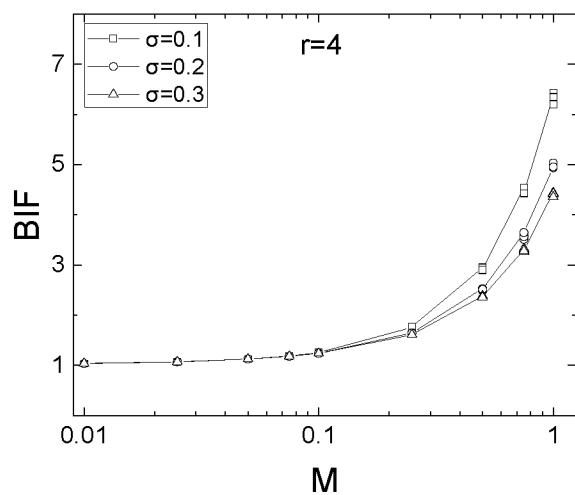
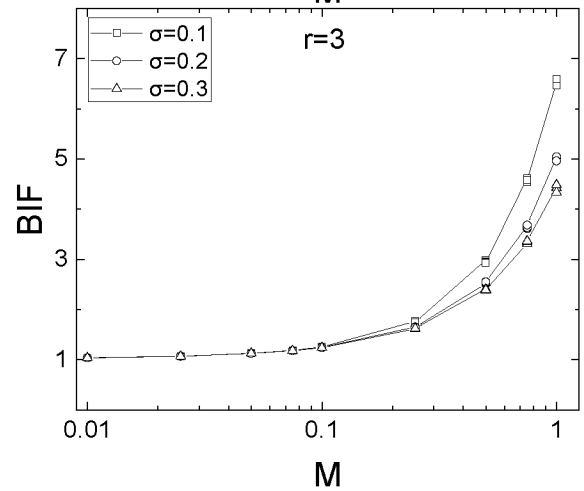
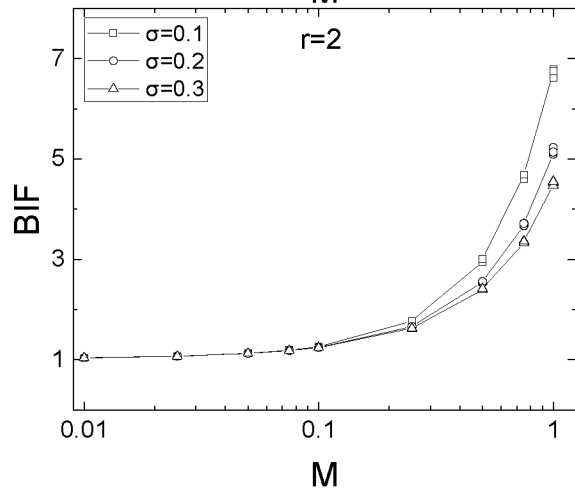
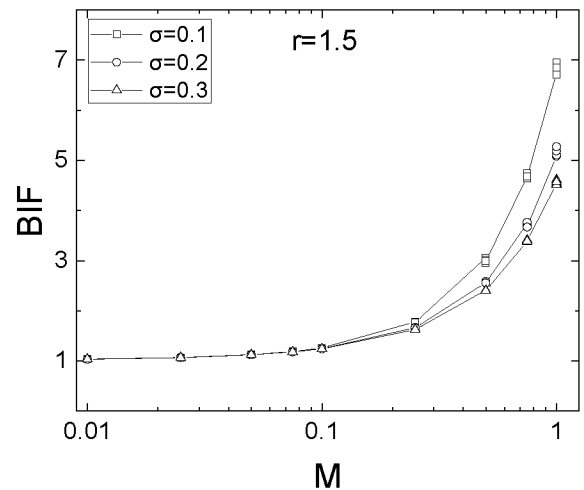
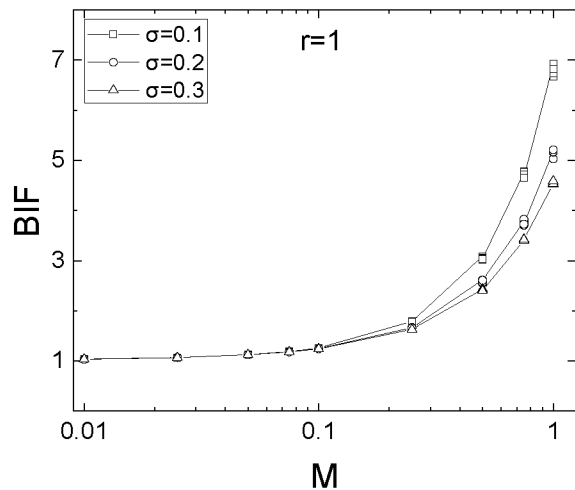
6. Βιβλιογραφία

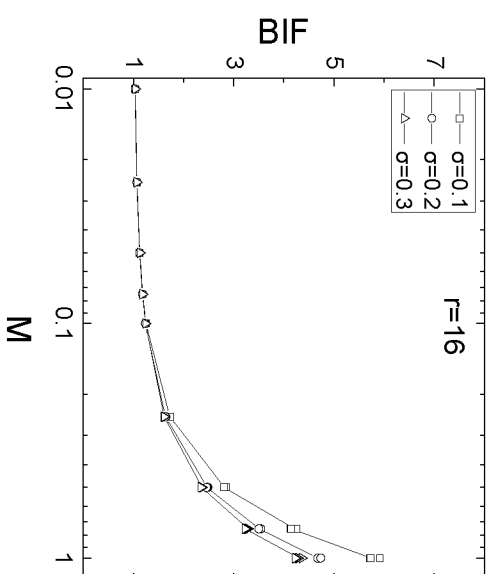
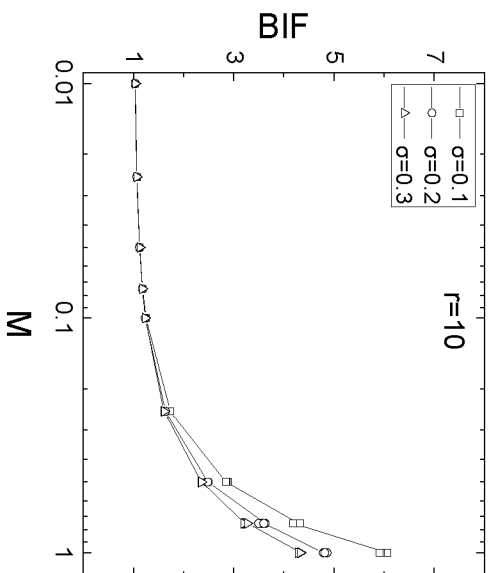
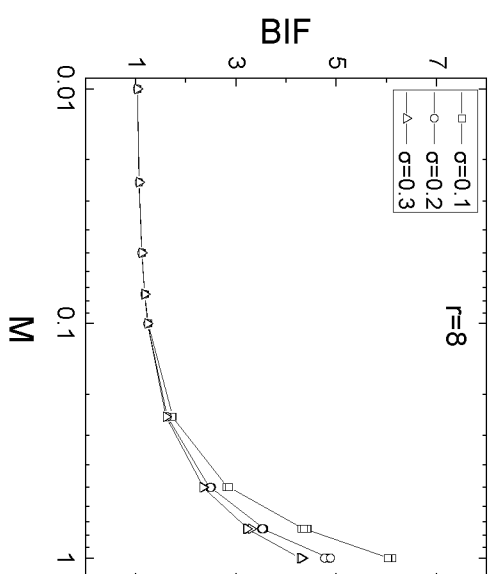
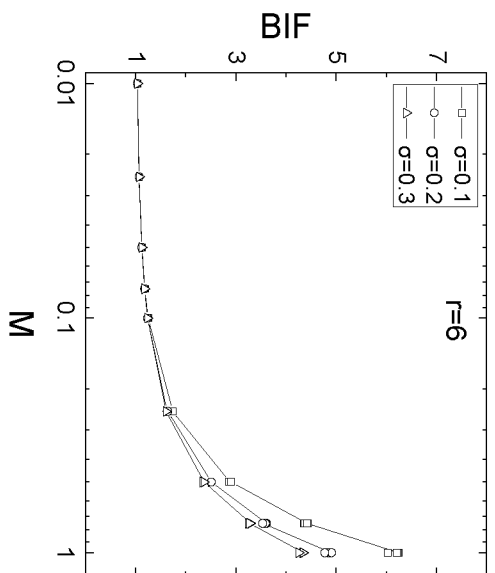
- [1] A. Tsiantis, T.D. Papathanasiou, (2020), A general scaling for the barrier factor of composites containing thin layered flakes of rectangular, circular and hexagonal shape, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 157, 11996
- [2] A. Tsiantis, T.D. Papathanasiou, (2019), An evaluation of models and computational approaches for the barrier properties of coatings containing flakes of high aspect ratio, *J. Coat. Technol. Res.* 16 (2) 521–53
- [3] N.K. Lape, E.E. Nuxoll, E.L. Cussler, (2004), Polydisperse flakes in barrier films, *J. Memb. Sci.* 236 (1) (2004) 29–3,
- [4] M. Dondero, J.P. Tomba, A.P. Cisilino, (2016), The effect of flake orientational order on the permeability of barrier membranes: numerical simulations and predictive models, *J. Memb. Sci.* 514 95–104
- [5] H. Lusti, A. Gusev, O. Guseva, (2004), The influence of platelet disorientation on the barrier properties of composites: a numerical study, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 12 (2004) 1201
- [6] T.F. Nagy, P.M. Duxbury, (2002), Permeability and conductivity of platelet-reinforced membranes and composites, *Phys. Rev. E* 66 (2)
- [7] A. Greco, A. Maffezzoli, (2013), Two-dimensional and three-dimensional simulation of diffusion in nanocomposite with arbitrarily oriented lamellae, *J. Memb. Sci.* 442 238–244
- [8] A. Greco, C.E. Corcione, A. Maffezzoli, (2017), Diffusion in oriented lamellar nanocomposite: numerical analysis of the effects of dispersion and intercalation, *Comput. Mater. Sci* 133 45–51
- [9] A. Greco, (2014), Simulation and modeling of diffusion in oriented lamellar nanocomposites, *Comput. Mater. Sci* 83 164–170
- [10] M. Röding, K. Gaska, R. Kádár, N. Lorén, (2018), Computational screening of diffusive transport in nanoplatelet-filled composites: use of graphene to enhance polymer barrier properties, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (1) (2018) 160–167
- [11] G.D. Moggridge, N.K. Lape, C. Yang, E.L. Cussler, (2003), Barrier films using flakes and reactive additives, *Prog. Org. Coat.* 46 (4) 231–240
- [12] S. Zid, M. Zinet, E. Espuche, (2018), Modeling Diffusion Mass Transport in Multiphase Polymer Systems for Gas Barrier Applications: A Review, *JH. Polymer Science Part B Polymer Physics*
- [13] E.L. Cussler, S.E. Hughes, W.J. Ward, R. Aris, (1988), Barrier membranes, *J. Memb. Sci.* 38 (2) 161–174
- [14] A. Tsiantis, T.D. Papathanasiou, (2017), The Barrier Properties of Flake-Filled Composites with Precise Control of Flake Orientation, *Materials Sciences and Applications*, 8, 234-246

- [15] E.L. Cussler, S.E. Hughes, W.J. Ward and R. Aris, (1988), Barrier Membranes, *Journal of Membrane Science*, 38, 161-74
- [16] L.E. Nielsen, (1967), Models for the Permeability of Filled Polymer Systems, *Journal of Macromolecular Science Part A: Chemistry*, 5, 929-942
- [17] A.B. Nair, R. Joseph, (2014), Eco-friendly bio-composites using natural rubber (NR) matrices and natural fiber reinforcements, *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber* 249-283
- [18] S. Sikarwar, S.B. Yadav, A.K. Yadav, B.C. Yadav, (2014), Nanocomposite Material For Packaging of Electronic Goods, *International Journal of Scientific and Innovative Research* 1(2):93-108
- [19] A. Tsiantis, (2020), *Computational Study of Transport Phenomena in Flake Filled Composite Materials*, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- [20] Τι είναι ακριβώς ένα πολυμερές;, (2019), [<https://www.greelane.com/what-is-a-polymer-820536/>, ανακτήθηκε 5/12/2019]

Appendix A

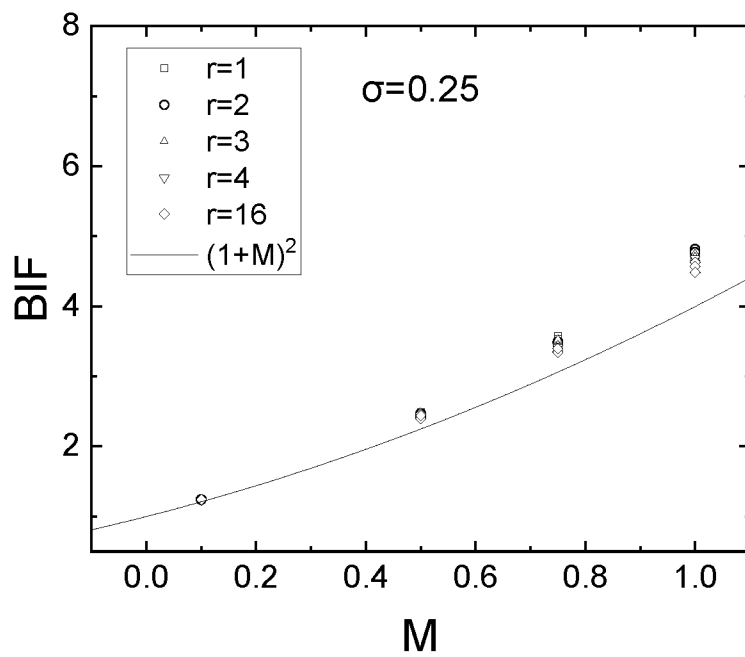
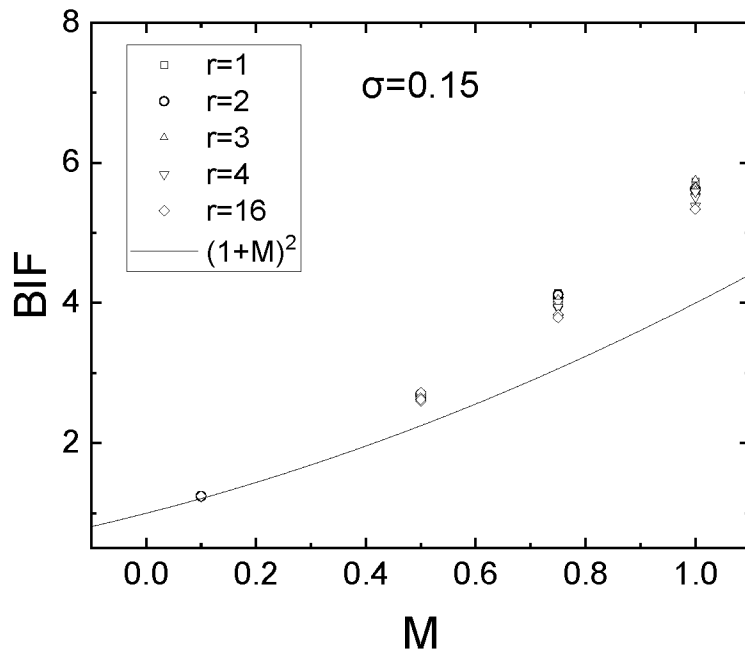
Παρακάτω παρουσιάζεται η μεταβολή του συντελεστή BIF συναρτήσει του M για διάφορους συντελεστές διασποράς σ και συντελεστές r . (όπου r ο λόγος του μήκους προς το πλάτος του flake).

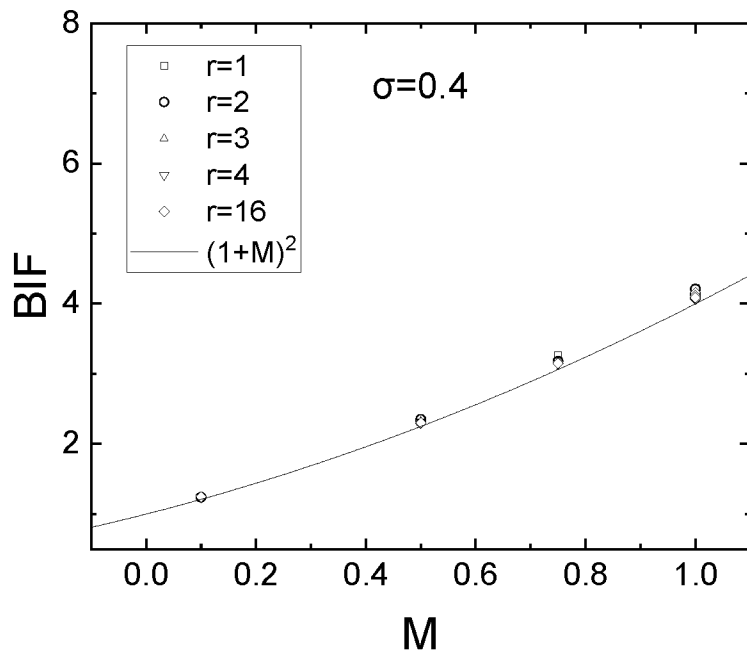
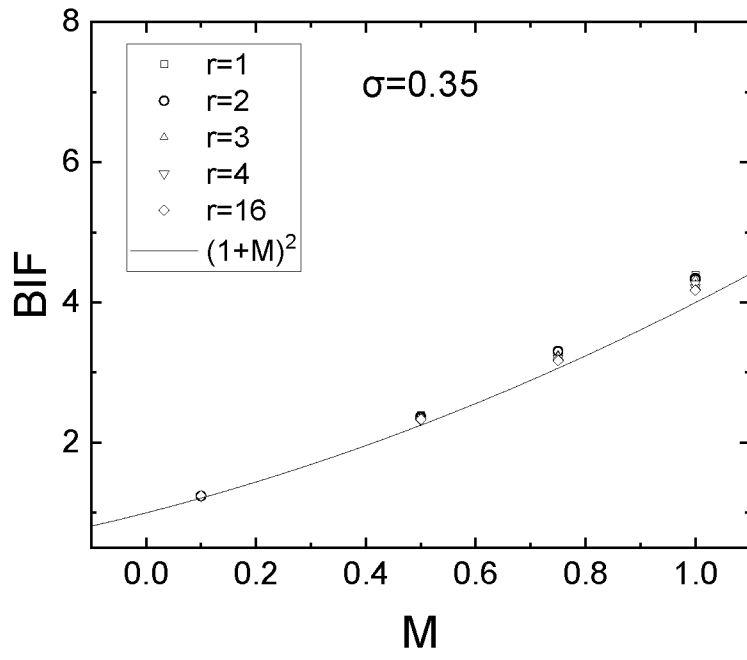




Appendix B

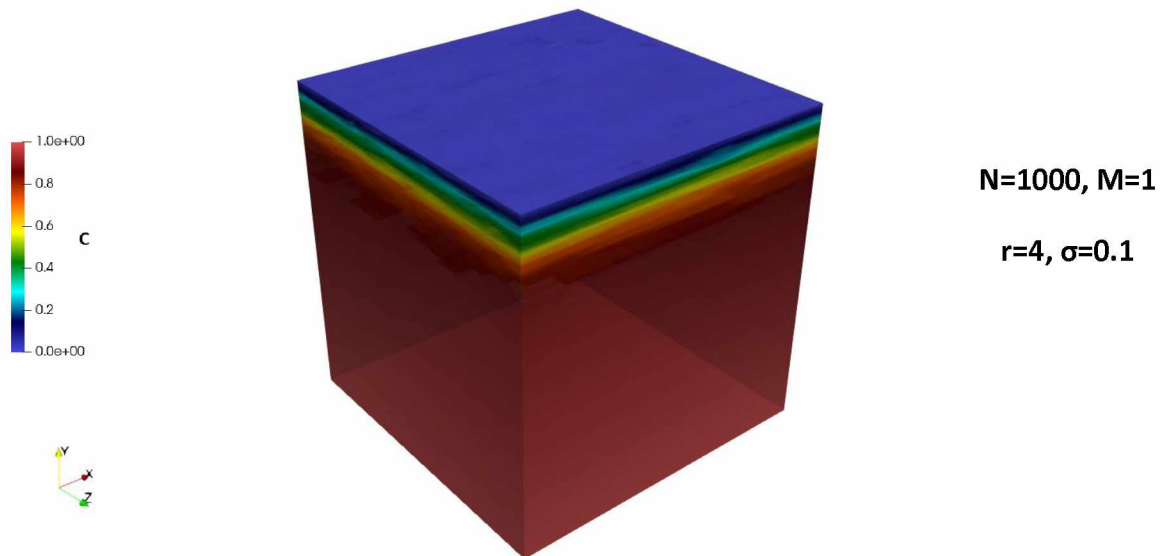
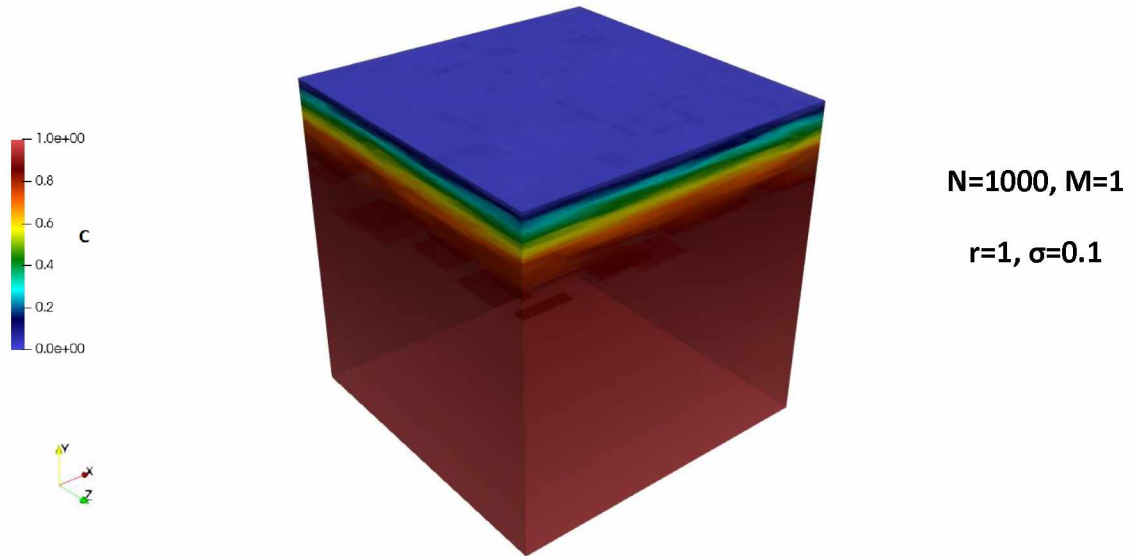
Σε αυτό το Appendix παραθέτονται τα διαγράμματα M-BIF για διάφορους συντελεστές σ της ημι-κανονικής κατανομής.

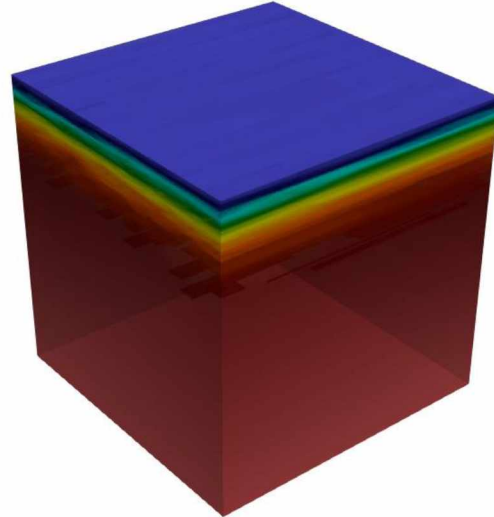
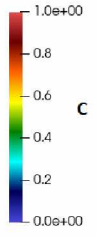




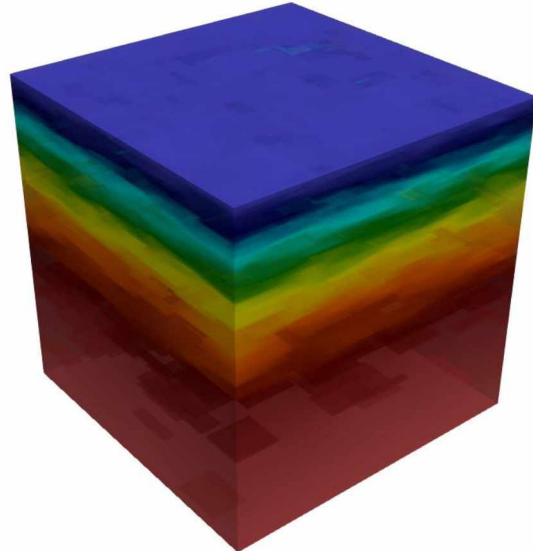
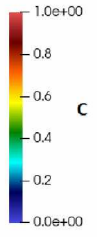
Appendix C

Παρακάτω παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης στην μοναδιαία κυψελίδα κατά την διεύθυνση της διάχυσης όταν είναι ενισχυμένη με flakes που η κατανομή τους είναι ημι-κανονική για διάφορους συντελεστές σ και r .

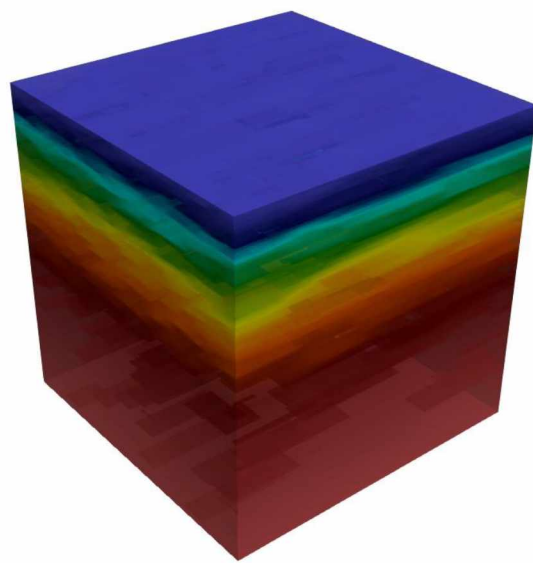
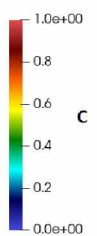




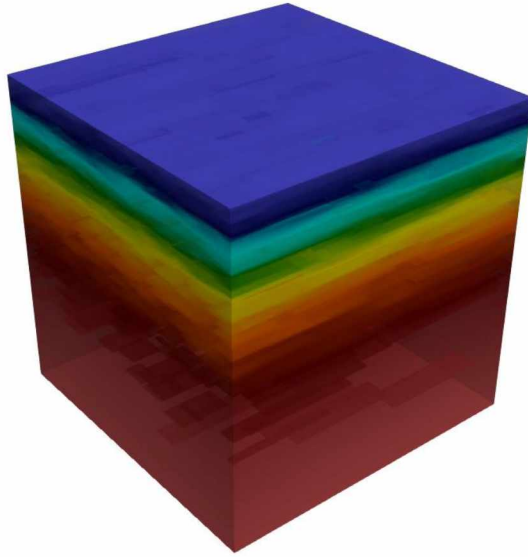
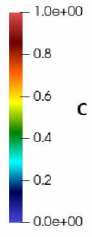
N=1000, M=1
r=10, $\sigma=0.1$



N=1000, M=1
r=1, $\sigma=0.3$



N=1000, M=1
r=4, $\sigma=0.3$



$N=1000, M=1$

$r=10, \sigma=0.3$