



Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

**ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΑ
ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΥΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΑ**

Κωνσταντίνος Γκλούμπος

Διπλωματική Εργασία

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

Βόλος, Μάρτιος 2022



Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

**ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΑ
ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΥΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΑ**

Κωνσταντίνος Γκλούμπος

Διπλωματική Εργασία

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

Βόλος, Μάρτιος 2022

© 2022 Κωνσταντίνος Γκλούμπος

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

Αθανάσιος Παπαθανασίου

(Επιβλέπων)

Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής

Δρ. Ανδρέας Τσιαντής

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής

Δρ. Κωνσταντίνος Ρήτος

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητή κ. Αθανάσιο Παπαθανασίου, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της εργασίας μου. Να ευχαριστήσω ακόμη τον κ. Ανδρέα Τσιαντή για τη υποστήριξη, τη βοήθεια και τη συνεργασία.

Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητές κ. Ανδρέα Τσιαντή και κ.Κωνσταντίνο Ρήτο και για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Τέλος, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Αθανάσιο και Ελένη για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια. Αφιερώνω αυτή την εργασία στην μητέρα μου και στον πατέρα μου.

**ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΕ
ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΥΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΑ**

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΓΚΛΟΥΜΠΟΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία

Επιβλέπων Καθηγητής:

Δρ. Αθανάσιος Παπαθανασίου

Καθηγητής τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών

Βόλος, Μάρτιος 2022

Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει δημιουργηθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τα σύνθετα υλικά και ειδικότερα τα σύνθετα ενισχυμένα με πρόσθετα που έχουν το σχήμα φυλλιδίων αναπτύσσονται ως ανερχόμενα υλικά λόγω του ότι παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες φραγμού στη μοριακή διάχυση. Λόγω αυτού του αυξημένου ενδιαφέροντος αλλά και των πολύπλοκων διαφορετικών απαιτήσεων που χαρακτηρίζουν τη σύγχρονη βιομηχανία υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για τη χρησιμοποίηση των σύνθετων πολυμερών επειδή πετυχαίνουν καλύτερες θερμικές, φυσικοχημικές (χαμηλή μοριακή διαχυτότητα), μηχανικές ιδιότητες (πχ ως δομικά υλικά) και χαμηλότερο κόστος. Πιο συγκεκριμένα έχει δημιουργηθεί μια νέα τάση προς την έρευνα και σχεδιασμό πολυμερικών υλικών με πάρα πολλές εφαρμογές από τη κατασκευή κτηρίων, ενεργειακές εφαρμογές (κυψέλες καυσίμου) έως τη συσκευασία προϊόντων άμεσης κατανάλωσης. Εδώ θα μελετήσουμε τα πολυμερή που συνδυάζονται στο εσωτερικό τους με αδιαπέραστα πληρωτικά υλικά, σε σχήμα φυλλιδίων. Στη συγκεκριμένη διπλωματική θα αναλύσουμε το πως αυτά τα υλικά μέσω συγκεκριμένων παραμέτρων της γεωμετρίας και της κατανομής των φυλλιδίων βελτιώνουν την αντίσταση στη μοριακή διάχυση. Για να πετύχουμε την επιθυμητή μοριακή διαπερατότητα τα φυλλίδια πρέπει να είναι διεσπαρμένα και προσανατολισμένα κατάλληλα. Όλες οι προηγούμενες εργασίες αναφέρθηκαν στη μοριακή διαχυτότητα των σύνθετων υλικών και το πως επηρεάζεται από ομοιόμορφες κατανομές φυλλιδίων. Η κατανομή των φυλλιδίων που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία είναι ανομοιόμορφη και παρουσιάζει συσσωματώματα. Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την επίδραση του ποσοστού του εμβαδού (ϕ_2) που καταλαμβάνουν τα συσσωματώματα αλλά και του ποσοστού φόρτισης των φυλλιδίων (ϕ) μέσα στη κυψελίδα, στο συντελεστή διάχυσης. Οι προσομοιώσεις διεξάγονται σε δισδιάστατες γεωμετρίες για σύνθετα υλικά με χιλιάδες φυλλίδια προσανατολισμένα κάθετα στη ροή της μάζας. Με τη βοήθεια πακέτων λογισμικού (GMSH, OpenFoam, Salome, Paraview και ένα πρόγραμμα το οποίο κατασκευάζει τις γεωμετρίες και τα απαραίτητα αρχεία για την εκτέλεση των προσομοιώσεων και το οποίο ανέπτυξε ο Δρ. Α. Τσιαντής κατά τη διάρκεια του διδακτορικού του) λύνουμε την εξίσωση του Laplace για την μοριακή διάχυση σε μόνιμες συνθήκες και βρίσκουμε το συνολικό συντελεστή διάχυσης D_{eff} για διαφορετικές κάθε φορά παραμέτρους (ϕ_2 , ϕ) και κατανομές φυλλιδίων. Οι παραπάνω υπολογισμοί διερευνούν τη σχέση ανάμεσα στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των κατανομών και το συντελεστή διάχυσης.

**COMPUTATIONAL ANALYSIS OF TRANSPORT PHENOMENA IN
COMPOSITE MATERIALS THAT EXHIBIT AGGREGATES**
KONSTANTINOS GLOUMPOS

DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING, UNIVERSITY OF THESSALY

Διπλωματική Εργασία

SUPERVISOR:

PROF. ATHANASIOS PAPATHANASIOU

PROFESSOR OF DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING

VOLOS, MARCH 2022

Abstract

In the recent decades, remarkable interest has been created for composite materials and in particular composites reinforced with flake-shaped additives are developed as emerging materials due to the fact that they present improved barrier properties to molecular diffusion. Due to this increased interest and the complex different requirements that characterize modern industry, there is an increased interest in the use of composite polymers because they achieve better thermal, physicochemical (low molecular diffusivity), mechanical properties (eg as building materials) and lower costs. We prefer flake fillers because they improve the properties of a molecular barrier. In this paper we will analyze how these materials through specific parameters of geometry and flake distribution improve resistance to molecular diffusion. To achieve the desired molecular permeability the flakes must be dispersed and oriented appropriately. All previous work referred to the molecular diffusivity of composite materials and how it is influenced by uniform distributions of flakes. The distribution of the fillers studied in this paper is uneven and exhibit aggregations. The present diploma thesis deals with the influence of the percentage of the area occupied by the aggregates ϕ_2 , and the rate of concentration of the flakes (ϕ) within the unit cell, on the diffusion coefficient. The simulations are carried out on two-dimensional geometries for composite materials with thousands of flakes oriented perpendicular to the mass flow. With the help of software packages (GMSH, OpenFoam, Salome, Paraview and a program that constructs the geometries which was developed by Dr. A. Tsiantis during his PhD and the necessary files for the execution of the simulations) we solve the Laplace equation for molecular diffusion under permanent conditions and we find the total diffusion factor D_{eff} for different parameters each time (ϕ_2 , $\alpha\phi$) and flake distributions in the layer. The above calculations investigate the relationship between the geometrical characteristics of the distributions and the diffusion factor.

Περιεχόμενα

Κατάλογος εικόνων	15
1 Εισαγωγή	19
1.1 Μοριακή διάχυση	19
1.2 Μεταφορά θερμότητας	20
1.3 Πολυμερή	21
1.4 Σύνθετα υλικά	22
1.5 Ινώδη πληρωτικά υλικά	24
1.6 Φυλλίδια	24
1.7 Οργάνωση Διπλωματικής Εργασίας	26
2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	27
2.1 Υπολογιστική ανάλυση	31
2.1.1 Παραγωγή γεωμετρίας	31
2.1.2 Διατύπωση προβλήματος και τρόπος επίλυσης	33
2.1.3 Προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για την αριθμητική επίλυση	34
3 Αποτελέσματα	35
3.1 Συντελεστής φραγμού ανομοιογενών κατανομών φυλλιδίων σε μοναδικό συσσωμάτωμα	35
3.2 Ανάλυση των δεδομένων	41
3.3 Γεωμετρίες ανομοιογενών κατανομών φυλλιδίων με 50 συσσωματώματα	42
3.4 Γεωμετρίες συσσωματωμάτων με λόγο οριζόντιας προς κάθετη διάσταση $R=2$	48
3.5 Ανάλυση αποτελεσμάτων	53
4 Συμπεράσματα	57
5 Παράρτημα	59
5.1 Αρχεία τυπικού case OpenFOAM (0/T)	59
5.2 Αρχεία τυπικού case OpenFOAM (system/controlDict)	60
5.3 Αρχεία τυπικού case OpenFOAM (system/fvSchemes)	61

5.4	Αρχεία τυπικού case OpenFOAM (constant/fvSolution)	62
5.5	Αρχεία τυπικού case OpenFOAM (constant/transportProperties)	63
Βιβλιογραφία		64

Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Κατηγοριοποίηση πολυμερών	22
1.2	Μικροδομή σύνθετων υλικών	23
1.3	Τνες με α. τυχαίο προσανατολισμό β. οριζόντιος προσανατολισμός γ. κάθετο προσανατολισμό δ. πολλαπλών προσανατολισμών	23
1.4	Φυλλίδια -σφαιρίδια	24
1.5	Γεωμετρίες από δισδιάστατα σύνθετα υλικά με ομοιόμορφη κατανομή φυλλιδίων . .	25
1.6	Στην αριστερή εικόνα παρουσιάζεται μια γεωμετρία με ανομοιόμορφη κατανομή με μοναδικό συσσωμάτωμα τοποθετημένο στο κέντρο. Στη κεντρική εικόνα απεικονίζεται μια απο τις γεωμετρίες που χαρακτηρίζεται από 50 συσσωματώματα ορθογωνικού παραλληλόγραμμου σχήματος και στη δεξιά τετράγωνου σχήματος.	26
2.1	Ομοιόμορφη κατανομή προσανατολισμένα κάθετα στη διάχυση flakes	27
2.2	Μοντέλα για ομοιόμορφα κατανεμημένα και προσανατολισμένα κάθετα στη διάχυση φυλλίδια	28
2.3	Γεωμετρία με φυλλίδια προσανατολισμένα με γωνία	30
2.4	Τρισδιάστατο πρόβλημα γεωμετρίας που περιέχει ομοιόμορφη κατανομή φυλλιδίων	30
2.5	Γεωμετρικοί παράμετροι γεωμετρίας	32
2.6	Παραδείγματα γεωμετριών που θα ασχοληθούμε με οριακές συνθήκες	33
2.7	Αναπαράσταση πλέγματος μέσω gmsh.	34
3.1	Γεωμετρία με παραμέτρους $\phi_2=36\%$ και $\alpha\phi=0.5$	35
3.2	Απεικόνιση γεωμετρίας με φυλλίδια για $\phi_2=36\%$ και $\alpha\phi=1$	36
3.3	Πιο λεπτομερειακή απεικόνιση του mesh	36
3.4	Κατανομή συγκέντρωσης για $\alpha\phi=0.05$ και $\phi_2=0.04$	37
3.5	Διάγραμμα απο Paraview που δείχνει τη κλίση της συγκέντρωσης, τη συνιστώσα ως προς το y άξονα της παραγωγού μέσα στη κυψελίδα.	37
3.6	Προσομοιώσεις για $\alpha\phi=5$ και $\phi_2=0.16$	38
3.7	Κλίση της συγκέντρωσης.	38
3.8	Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=0.05$	39
3.9	Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF- ϕ_2 για $\alpha\phi=0.75$	39
3.10	Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF- ϕ_2 για $\alpha\phi=1$	39
3.11	Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF- ϕ_2 για $\alpha\phi=5$	40

3.12 Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - φ_2 και BIF- φ_2 για $\alpha\varphi=10$	40
3.13 Διάγραμμα που περιγράφει τη μεταβολή της διαχυτότητας σε σχέση με τη παράμετρο $\alpha\varphi$	40
3.14 Απεικόνιση γραφικά των διαφορετικών συντελεστών (R) μοριακής αντίστασης στην περίπτωση ενός συσσωματώματος.	42
3.15 Σύγκριση θεωρητικού μοντέλου και υπολογιστικών αποτελεσμάτων	43
3.16 Γεωμετρία με συσσωματώματα με παραμέτρους $\alpha\varphi=2.5$ και $\varphi_2=0.5$ σε αυτή τη περίπτωση με $R=1$	43
3.17 Γεωμετρία με κατανομή φυλλιδίων σε συσσωματώματα με παραμέτρους $\alpha\varphi=1$ και $\varphi_2=0.4$	44
3.18 Κατανομή συγκέντρωσης γύρω από τα φυλλίδια κατανεμημένα σε συσσωματώματα με παραμέτρους $R=1$, $\alpha\varphi=1$ και $\varphi_2=0.5$	45
3.19 Κλίση της συγκέντρωσης μέσα στη κυψελίδα για $\alpha\varphi=1$ και $\varphi_2=0.5$	45
3.20 Κατανομή συγκέντρωσης C για $\alpha\varphi=5$, $\varphi_2=0.4$ και $R=1$	45
3.21 Κλίση συγκέντρωσης για $\alpha\varphi=5$, $\varphi_2=0.4$ και $R=1$	46
3.22 Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - φ_2 και BIF- φ_2 για $\alpha\varphi=0.05$	46
3.23 Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - φ_2 και BIF- φ_2 για $\alpha\varphi=0.8$	46
3.24 Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - φ_2 και BIF- φ_2 για $\alpha\varphi=1.5$	47
3.25 Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - φ_2 και BIF- φ_2 για $\alpha\varphi=2.5$	47
3.26 Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - φ_2 και BIF- φ_2 για $\alpha\varphi=6.25$	47
3.27 Η μεταβολή του D_{eff} συναρτήση του $\alpha\varphi$ για κάθε φ_2 και $R=1$	48
3.28 Η μεταβολή του BIF συναρτήση του $\alpha\varphi$ για κάθε φ_2 και $R=1$	48
3.29 Σύγκριση αποτελεσμάτων της γεωμετρίας με μοναδικό συσσωμάτωμα της προηγούμενης ενότητας με τα αποτελέσματα της παρούσας γεωμετρίας 50 συσσωματωμάτων.	49
3.30 Γεωμετρία με παραμέτρους $\alpha\varphi=1$, $\varphi_2=0.2$ και $R=2$	49
3.31 Γεωμετρία με παραμέτρους $\alpha\varphi=1$ και $\varphi_2=0.5$ και $R=2$	50
3.32 Κατανομή συγκέντρωσης C για γεωμετρία με $R=2$ λόγο διαστάσεων του κάθε συσσωματώματος για $\alpha\varphi=3$ και $\varphi_2=0.4$	50
3.33 Κλίση συγκέντρωσης στη κατεύθυνση της διάχυσης για $\alpha\varphi=3$ και $\varphi_2=0.4$	50
3.34 Κατανομή συγκέντρωσης για $\alpha\varphi=1$ και $\varphi_2=0.2$	51
3.35 Κλίση συγκέντρωσης συνιστώσα y κατεύθυνσης για $\alpha\varphi=3$ και $\varphi_2=0.2$	51
3.36 Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - φ_2 και BIF- φ_2 για $\alpha\varphi=0.05$	51

3.37	Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - φ_2 και BIF- φ_2 για $\alpha\varphi=0.8$	52
3.38	Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - φ_2 και BIF- φ_2 για $\alpha\varphi=1.5$	52
3.39	Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - φ_2 και BIF- φ_2 για $\alpha\varphi=2.5$	52
3.40	Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - φ_2 και BIF- φ_2 για $\alpha\varphi=6.25$	53
3.41	Η μεταβολή του D_{eff} συναρτήση του $\alpha\varphi$ για κάθε φ_2 με παράμετρο $R=2$	53
3.42	Data fit σε D_{eff} - $\alpha\varphi$ διάγραμμα	54
3.43	Εδώ βλέπουμε ότι οι παράμετροι b , c έχουν παρόμοια υπερβολική συναρτησιακή σχέση με το φ_2 και παίρνουν παρόμοιες τιμές.	54
3.44	Σύγκριση μαθηματικού θεωρητικού μοντέλου με αριθμητικά αποτελέσματα προσομοίωσης γεωμετρίας $R=1$	55
3.45	Σύγκριση μαθηματικού θεωρητικού μοντέλου με αριθμητικά αποτελέσματα προσομοίωσης γεωμετρίας $R=2$	56
4.1	Σύγκριση του D_{eff} των γεωμετριών $R=1$ με $R=2$ όπου $\alpha\varphi=1$	58

1 Εισαγωγή

Φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας συνιστούν μη αντιστρεπτές διεργασίες που πραγματοποιούνται λόγω της κλίσης των προφίλ της συγκέντρωσης και θερμοκρασίας αντίστοιχα. Εφαρμογές που αφορούν τη μεταφορά μάζας και ειδικά τη διάχυση αερίων αξιοποιούνται με σκοπό είτε να την αποτρέψουν όπως η συντήρηση τροφίμων, συσκευασία φαρμακευτικών προϊόντων, προστατευτικές επιστρώσεις ηλιακών κυψελών, είτε να την διευκολύνουν όπως οι μεμβράνες κυψελών υδρογόνου (fuel cell). Οι περισσότεροι από αυτούς τους τομείς χρειάζονται υλικά που συνδυάζουν χαμηλό κόστος, εύκολη επεξεργασία, μακροπρόθεσμη ευελιξία και καλές ιδιότητες φραγμού. Αν και τα πολυμερή παρουσιάζουν κατάλληλες ιδιότητες κόστους και επεξεργασίας δεν μπορούν να καλύψουν μόνα τους το συνεχώς αυξανόμενο επίπεδο απαιτήσεων διαφόρων εφαρμογών σχετικά με την ιδιότητα φραγμού. Τα πρόσθετα πληρωτικά υλικά καλούνται να διαδραματίσουν αυτό το ρόλο διασκορπισμένα μέσα στο μητρικό υλικό, έτσι ώστε να αυξήσουν τη στρεβλότητα της διαδρομής διάχυσης των μορίων του αερίου (tortuosity effect) και επομένως να ελαττώσουν το συνολικό συντελεστή διάχυσης. Σε αυτή την εργασία θα ασχοληθούμε με την επίδραση της ύπαρξης πληρωτικών υλικών που εμφανίζονται ως συσσωματώματα σωματιδίων, στις ιδιότητες φραγμού. Προτού προχωρήσουμε όμως πιο βαθιά στη διάχυση μέσα από «εμπόδια», πρέπει πρώτα να εισάγουμε τον όρο της διάχυσης και γενικότερα να μιλήσουμε για τα φαινόμενα μεταφοράς.

1.1 Μοριακή διάχυση

Όπως και στη μεταφορά θερμότητας έτσι και στη μεταφορά μάζας ο ρυθμός μεταφοράς είναι ανάλογος της ωθούσας δύναμης. Στη μοριακή διάχυση ορίζουμε ως συγκέντρωση τη ποσότητα ενός υλικού ανά μονάδα όγκου. Η ροή μάζας λαμβάνει χώρα πάντα προς την κατεύθυνση μείωσης της συγκέντρωσης, δηλαδή από την περιοχή με την υψηλότερη συγκέντρωση στην περιοχή με τη χαμηλότερη συγκέντρωση. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας του υλικού, είναι ανάλογος προς την κλίση της συγκέντρωσης $\frac{\partial C}{\partial x}$, και ανάλογος της επιφάνειας A που είναι κάθετη προς την κατεύθυνση της ροής. Το φαινόμενο της μοριακής διάχυσης περιγράφεται από το 1ο νόμο του Fick:

$$\frac{J}{A} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.1)$$

όπου:

J/A =μαζική ροή ($\frac{kg}{s \cdot m^2}$).

C = συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας ($\frac{kg}{m^3}$).

D =είναι η σταθερά αναλογίας η οποία ονομάζεται διαχυτότητα ($\frac{m^2}{s}$).

Η μοριακή διάχυση πραγματοποιείται για παράδειγμα στις κατεργασίες των μετάλλων όπως η ενανθράκωση κραμάτων του σιδήρου. Ενανθράκωση είναι μια διαδικασία θερμικής επεξεργασίας στην οποία ο σίδηρος ή ο χάλυβας θερμαίνεται σε ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με άνθρακα και απορροφά τα μόρια του άνθρακα μέσω της μοριακής διάχυσης που συμβαίνει λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης ανάμεσα στην εμπλουτισμένη ατμόσφαιρα και στο σίδηρο. Η διαδικασία οδηγεί σε σκλήρυνση του μετάλλου που επιτρέπει τη χρήση του προϊόντος σε μια ευρύτερη ποικιλία εφαρμογών λόγω της αυξημένης σκληρότητας. Επίσης η καθημερινότητα μας περιλαμβάνει και αυτή καταστάσεις μοριακής διάχυσης από τη διάχυση των κόκκων του καφέ και της ζάχαρης στο βρασμένο νερό μέχρι την οξείδωση των τροφίμων που αλλοιώνει τη ποιότητα τους.

Μάλιστα μέσω της συσκευασίας τροφίμων προλαμβάνεται το πρόβλημα της διάχυσης οξυγόνου ή υγρασίας στα οποία κάποια τρόφιμα είναι ευαίσθητα. Ένα από τα κύρια κριτήρια λοιπόν για την επιλογή ενός υλικού συσκευασίας είναι η διαπερατότητα του σε οξυγόνο και νερό, το οποίο αξιολογεί την ικανότητα του υλικού συσκευασίας να εμποδίζει τη μοριακή διάχυση. Σε τέτοιες εφαρμογές η βελτίωση της ιδιότητας φραγμού του υλικού είναι σημαντική. Τα σύνθετα πολυμερή υλικά που αποτελούνται από ενισχυτικά σωματίδια χαρακτηρίζονται από καλή ιδιότητα φραγμού, όπως θα δούμε παρακάτω.

1.2 Μεταφορά θερμότητας

Στην επιστήμη της μηχανολογίας συχνά ενδιαφερόμαστε για το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας κάτι που αποτελεί το αντικείμενο της μετάδοσης θερμότητας. Οι μηχανισμοί της μεταφοράς θερμότητας είναι η ακτινοβολία, η συναγωγή και αγωγή. Η αγωγή ορίζεται ως η μεταφορά ενέργειας από τα μόρια μιας ουσίας που έχουν υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο προς γειτονικά λιγότερο ενεργητικά μόρια, μεταφορά που αποτελεί συνέπεια της αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων, δηλαδή η κινούσα δύναμη είναι η διαφορά θερμοκρασίας. Το φαινόμενο περιγράφεται από το νόμο του Fourier:

$$\frac{Q}{A} = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.2)$$

όπου:

$$Q = \text{ειδική ροή θερμότητας} \left(\frac{W}{m^2} \right)$$

$$k = \text{θερμική αγωγιμότητα} \left(\frac{W}{K \cdot m} \right)$$

$$T = \text{θερμοκρασία} (K)$$

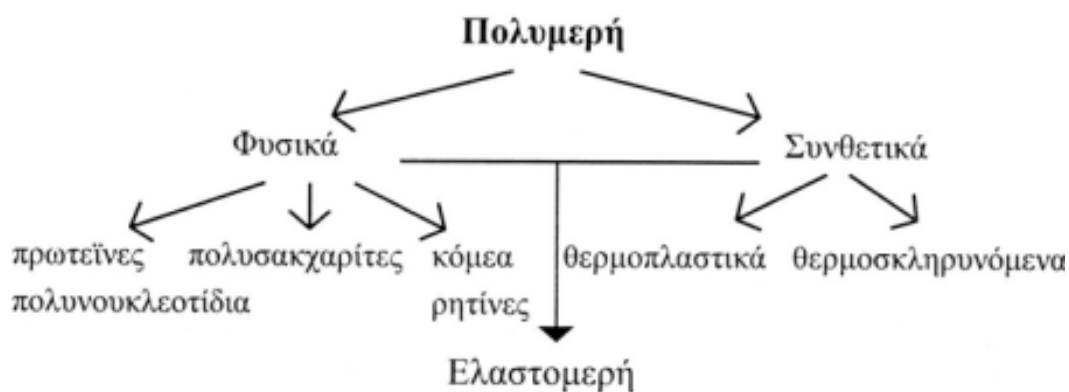
$$\frac{\partial T}{\partial x} = \text{θερμοκρασιακή κλίση} \left(\frac{K}{m} \right)$$

Αν αφήσουμε ένα ψυχρό αντικείμενο σε ένα θερμό δωμάτιο το αντικείμενο θα ζεσταθεί πράγμα που συμβαίνει λόγω της μεταφοράς ενέργειας από το θερμό μέσο προς το ψυχρό. Περιοχές εφαρμογής της μεταφοράς θερμότητας συναντώνται σε μηχανικά συστήματα όπως εναλλάκτες θερμότητας, αντλίες θερμότητας, συστήματα θέρμανσης καθώς και σε άλλους τομείς. Παρατηρούμε ότι οι εξισώσεις (1.1) και (1.2) έχουν την ίδια μορφή μαθηματικά επομένως όλα τα αποτελέσματα που αφορούν τη μοριακή διάχυση είναι εφαρμόσιμα και στη διάχυση θερμότητας.

1.3 Πολυμερή

Άπειρες χρήσεις στη καθημερινότητα μας βρίσκουν τα πολυμερή υλικά είτε είναι συνθετικά είτε είναι φυσικής προέλευσης. Όλα τα πολυμερή είναι κατασκευασμένα από επαναλαμβανόμενες μονάδες που ονομάζονται μονομερή. Φυσικά πολυμερή είναι τα οστά, το ξύλο, το καουτσούκ. Τα συνθετικά πολυμερή προέρχονται συνήθως από πετροχημικές πρώτες ύλες. Η πρωτογενής δομή τους είναι αντίστοιχη με αυτή που προδιαγράφεται στο μονομερές. Ο αριθμός των μονομερών μέσα στο πολυμερές μόριο ποικίλει σημαντικά και ο βαθμός στον οποίο εμφανίζεται η κανονικότητα με τη σειρά, ο σχετικός προσανατολισμός και η παρουσία διαφορετικών μονομερών μέσα στο ίδιο πολυμερές μόριο μπορεί επίσης να ποικίλει. Τα πολυμερή κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη συμπεριφορά τους σε εργοσκληρυνόμενα, θερμοπλαστικά και ελαστομερή όπως απεικονίζεται στο σχήμα (1.1). [1]

Πολυμερή που παράγονται σε μεγάλους όγκους για εφαρμογές όπου δεν χρειάζονται εξαιρετικές ιδιότητες υλικών (όπως συσκευασίες, δοχεία τροφίμων και οικιακά προϊόντα) είναι τα εμπορευματοποιημένα πλαστικά. Σε αντίθεση με τα πλαστικά μηχανικής, αυτά τα πλαστικά τείνουν να είναι φθηνά για την παραγωγή και την έκθεση σχετικά αδύναμων μηχανικών ιδιοτήτων. Μερικά παραδείγματα εμπορευματοποιημένων πλαστικών είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο, το πολυστυρένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Οι χρήσεις του πολυπροπυλενίου κυμαίνονται από τις πλαστικές άκαμπτες συσκευασίες καταναλωτικών αγαθών, τα πλαστικά (προστατευτι-



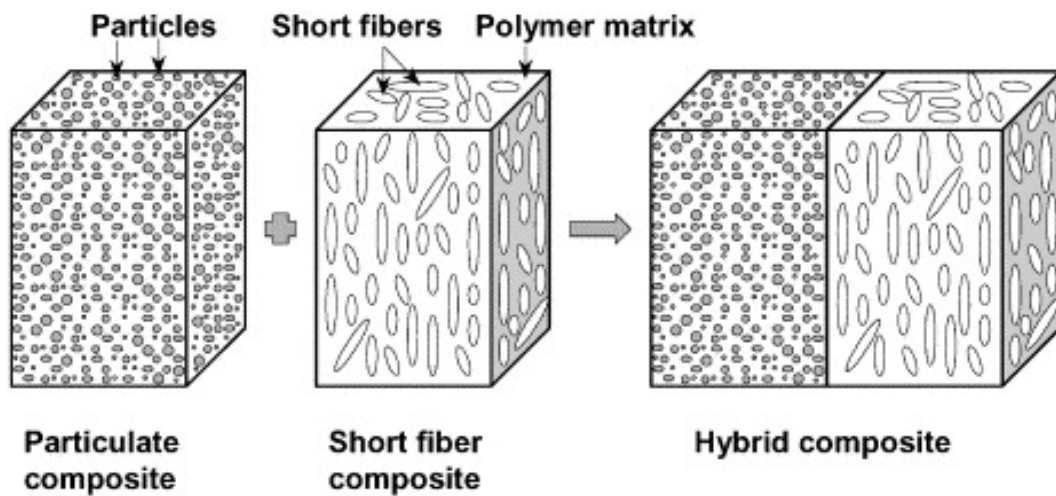
Σχήμα 1.1: Κατηγοριοποίηση πολυμερών

κά) μέρη για τα μηχανήματα και τον εξοπλισμό έως ακόμη τις ίνες και τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα. Το PVC είναι ένα ευέλικτο υλικό που προσφέρει πολλές πιθανές εφαρμογές. Αυτές περιλαμβάνουν πλαίσια παραθύρων, αγωγούς ύδρευσης, ιατρικές συσκευές, μόνωση καλωδίων, εσωτερικά αυτοκινήτων. Η πολυβινυλοαλκοόλη (PVA) και το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες τροφίμων διότι παρουσιάζουν σχετικά καλές ιδιότητες φραγμού [2]. Επίσης το πολυαιθυλένιο λόγω του χαμηλού του βάρους, κόστους και της ανθεκτικότητας του απέναντι στη διάβρωση από υδρογόνο χρησιμοποιείται και στην αποθήκευση υδρογόνου. Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι οι ιδιότητες φραγμού των πολυμερικών υλικών εξακολουθούν να είναι κακές σε σύγκριση με τα μεταλλικά υλικά, και αυτό περιορίζει την εφαρμογή τους αλλά επιτρέπει περιθώρια βελτίωσης. Μια απλή λύση για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του φραγμού είναι η ενσωμάτωση αδιαπέραστων πληρωτικών στη πολυμερική μήτρα, αναγκάζοντας τα μόρια αερίων να ακολουθήσουν μια οδό διάχυσης με μεγαλύτερη στρεβλότητα μέσα στο πολυμερές.

1.4 Σύνθετα υλικά

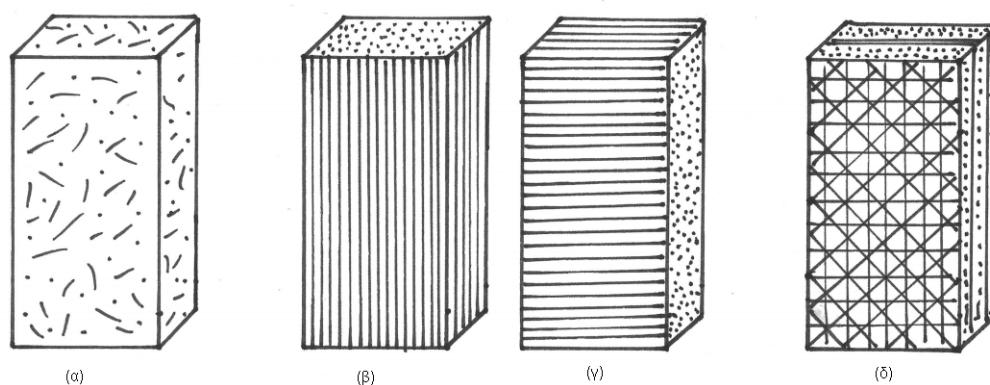
Ο συνεχής αγώνας προς την εξέλιξη των υλικών, λόγω των σύγχρονων τεχνολογικών απαιτήσεων, μας έχει οδηγήσει στον επιλεκτικό συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών ή αλλιώς τα σύνθετα υλικά. Ένα σύνθετο υλικό θεωρείται κάθε πολυφασικό υλικό το οποίο επιδεικνύει ένα μεγάλο ποσοστό από τις ιδιότητες και των δύο επιμέρους φάσεων ούτως ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερος συνδυασμός των ιδιοτήτων τους. Κατά συνέπεια οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών ξεπερνούν τις ιδιότητες των συμβατικών μεταλλικών κεραμικών και πολυμερών υλικών. Γενικά τέτοια υλικά πετυχαίνουν να είναι πιο δύσκαμπτα, ανθεκτικά, αντέχουν στην απόξεση και στην κρούση και δεν διαβρώνονται εύκολα σε σχέση με το αντίστοιχο μονοφασικό υλικό. [3] Πολλά σύνθετα υλικά αποτελούνται από δυο φάσεις. Η μία από αυτές ονομάζεται μήτρα η οποία είναι συνεχής

και περιβάλλει την άλλη φάση η οποία ονομάζεται διεσπαρμένη φάση. Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των συνιστωσών τους και της γεωμετρίας της διεσπαρμένης φάσης.

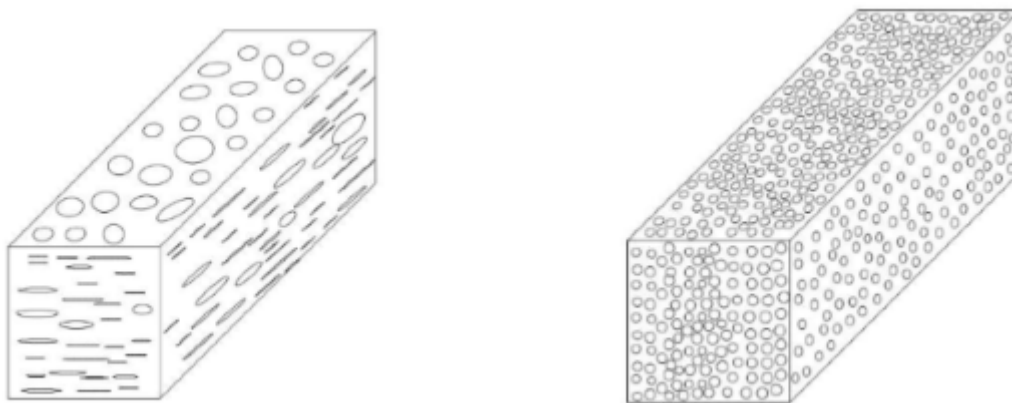


Σχήμα 1.2: Μικροδομή σύνθετων υλικών

Με τον όρο “γεωμετρία της διεσπαρμένης φάσης” σε αυτό το πλαίσιο εννοούμε το σχήμα και το μέγεθος των ενισχυτικών σωματιδίων, την κατανομή και τον προσανατολισμό τους. Τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το σχήμα των πρόσθετων πληρωτικών: ενίσχυση κόκκων στην οποία περίπτωση έχουμε σφαιρικά σωματίδια, ενίσχυση ινών, ενίσχυση με δομικά σύνθετα και ενίσχυση με φυλλίδια όπως θα δούμε εδώ.



Σχήμα 1.3: Ίνες με α. τυχαίο προσανατολισμό β. οριζόντιος προσανατολισμός γ. κάθετο προσανατολισμό δ. πολλαπλών προσανατολισμών



Σχήμα 1.4: Φυλλίδια -σφαιρίδια

1.5 Ινώδη πληρωτικά υλικά

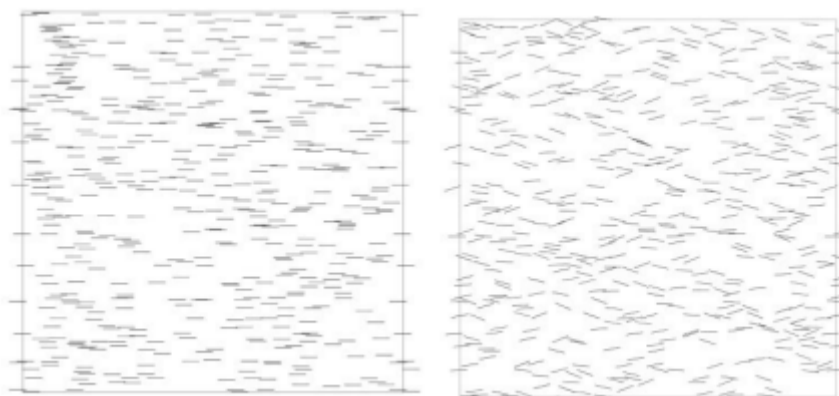
Για τα ινώδη πληρωτικά σε σύνθετα υλικά, η διεσπαρμένη φάση έχει τη γεωμετρία της ίνας (ο λόγος μήκους της ίνας προς το πάχος της είναι μεγάλος). Η διεσπαρμένη φάση είναι συνήθως υπεύθυνη για το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού, την υψηλή αντοχή και δυσκαμψία. Η ταξινόμηση ή ο προσανατολισμός των ινών αναφορικά της μίας με την άλλη, η συγκέντρωση και η κατανομή των ινών, όλα έχουν μία σημαντική επίδραση πάνω στην αντοχή αλλά και στη μοριακή και θερμοκρασιακή διάχυση. Η μητρική φάση των ινωδών σύνθετων υλικών μπορεί να είναι πολυμερική ή μεταλλική. Γενικά τα μέταλλα και τα πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται ως μητρικά υλικά γιατί είναι επιθυμητός κάποιος βαθμός ολκιμότητας. Το μητρικό υλικό πρέπει να είναι όλκιμο και το ελαστικό μέτρο της ίνας μεγαλύτερο από αυτό της μήτρας. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας αποτελούνται από μία πολυμερή ρητίνη και συνδυάζονται με γραφίτη, γραφένιο, ίνες άνθρακα, ορυκτά, όπως χημικές ενώσεις πυριτίου π. χ. αργίλιο, γυαλί, και διάφορες μορφές αργίλου. [4]

1.6 Φυλλίδια

Αν και οι μονοδιάστατες ίνες δίνουν μεγαλύτερη ακαμψία και αντοχή από τα φυλλίδια, παρ'όλα αυτά χρησιμοποιούνται συνήθως σε επίπεδες δομές ενισχύοντας σε δύο διαστάσεις τα σύνθετα υλικά. Σύνθετα πολυμερή υλικά εμπλουτισμένα με φυλλίδια ανήκουν σε μια κατηγορία των σύνθετων όπου το σχήμα του πληρωτικού είναι δισδιάστατο και χρησιμοποιείται σε επιστρώσεις και επενδύσεις σε μεταλλικούς αγωγούς (pipe lining) με σκοπό να βελτιώσει τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Τα φυλλίδια μπορεί να είναι κατασκευασμένα από γραφένιο, μοντμοριλλονίτη, σαπονίτη,

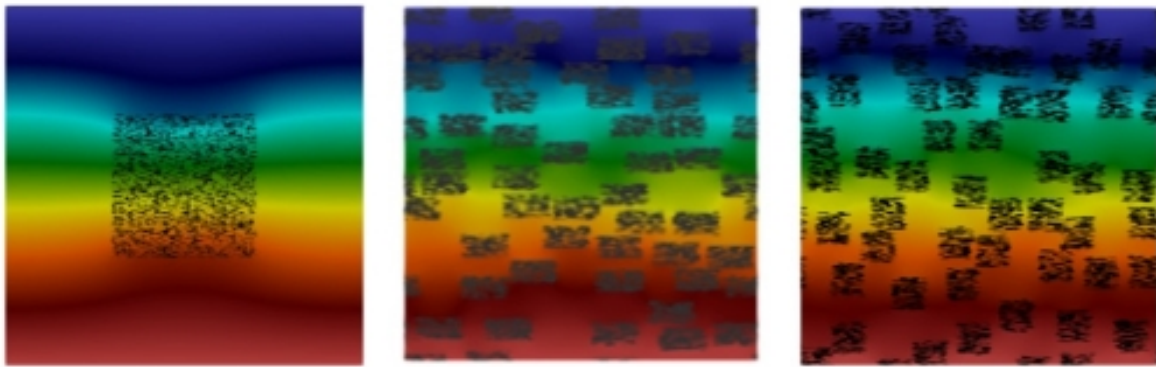
μικά, γυαλί και διάφορες άλλες ενώσεις του πυριτίου. Σε σύγκριση με τα άλλα διαθέσιμα σχήματα πληρωτικών, τα φυλλίδια υψηλής αναλογίας διαστάσεων παρέχουν τη μεγαλύτερη βελτίωση στις ιδιότητες φραγμού από την αύξηση του μήκους της διαδρομής διάχυσης και τη μείωση της περιοχής διάχυσης.

Η επίδραση της συγκέντρωσης φυλλιδίων στις ιδιότητες φραγμού έχει μελετηθεί κυρίως σε δισδιάστατο πρόβλημα. Σύνθετα πολυμερή ενισχυμένα με σωματίδια από υλικά όπως ο γραφίτης και το γραφένιο ανήκουν στη κατηγορία των σύνθετων ενισχυμένα με φυλλίδια. Η δομή του γραφίτη βασίζεται σε παράλληλα στρώματα μέσα στα οποία τα άτομα σχηματίζουν εξαγωνικές κυψέλες μέσω ομοιοπολικών δεσμών, ενώ τα στρώματα συνδέονται με δυνάμεις τύπου Van der Waals. Έτσι, η δύναμη των δεσμών είναι πολύ υψηλότερη μέσα στα στρώματα από ό,τι κάθετα σε αυτά. Ένα τέτοιο χαρακτηριστικό εξηγεί τις ανισοτροπικές ιδιότητες του γραφίτη ενώ ευνοεί λόγω της μορφολογίας της μικροδομής να έχουν σχήμα φυλλιδίου. Μέχρι στιγμής έχουν εφευρεθεί και προταθεί διάφορα μοντέλα για 2D γεωμετρίες με ομοιόμορφες κατανομές όπως θα δούμε παρακάτω ωστόσο αφορούν συγκεκριμένη μορφολογία υλικού. Μορφολογία που να περιλαμβάνει ανομοιόμορφη κατανομή φυλλιδίων σε συσσωματώματα δεν έχει ακόμη διερευνηθεί και εκεί θα βασιστεί το έργο μας.



Σχήμα 1.5: Γεωμετρίες από δισδιάστατα σύνθετα υλικά με ομοιόμορφη κατανομή φυλλιδίων

Με τη βοήθεια προσομοιώσεων θα προσπαθήσουμε να προβλέψουμε τη διαχυτότητα σε τέτοιες γεωμετρίες. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε αντιπροσωπευτική κυψελίδα (στοιχειώδης όγκος) που περιλαμβάνει φυλλίδια ανομοιόμορφα κατανομημένα στο χώρο. Η γεωμετρία παράγεται μέσω ενός λογισμικού που ανέπτυξε ο κύριος Τσιαντής, το Autopilot και οι προσομοιώσεις λύθηκαν με λογισμικό ανοικτού κώδικα το Openfoam δίνοντας τα αποτελέσματα που θα αναλυθούν παρακάτω. Στα επόμενα κεφάλαια θα αναλύσουμε τις παραμέτρους που καθορίζουν το



Σχήμα 1.6: Στην αριστερή εικόνα παρουσιάζεται μια γεωμετρία με ανομοιόμορφη κατανομή με μοναδικό συσσωμάτωμα τοποθετημένο στο κέντρο. Στη κεντρική εικόνα απεικονίζεται μια απο τις γεωμετρίες που χαρακτηρίζεται από 50 συσσωματώματα ορθογωνικού παραλληλόγραμμου σχήματος και στη δεξιά τετράγωνου σχήματος.

πώς κατανέμονται, τη συγκέντρωση και το ποσοστό του εμβαδού μέσα στο οποίο περιέχονται τα flakes προς το συνολικό εμβαδόν της κυψελίδας. Στο σχήμα (1.6) απεικονίζονται διάφορες γεωμετρίες των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν.

1.7 Οργάνωση Διπλωματικής Εργασίας

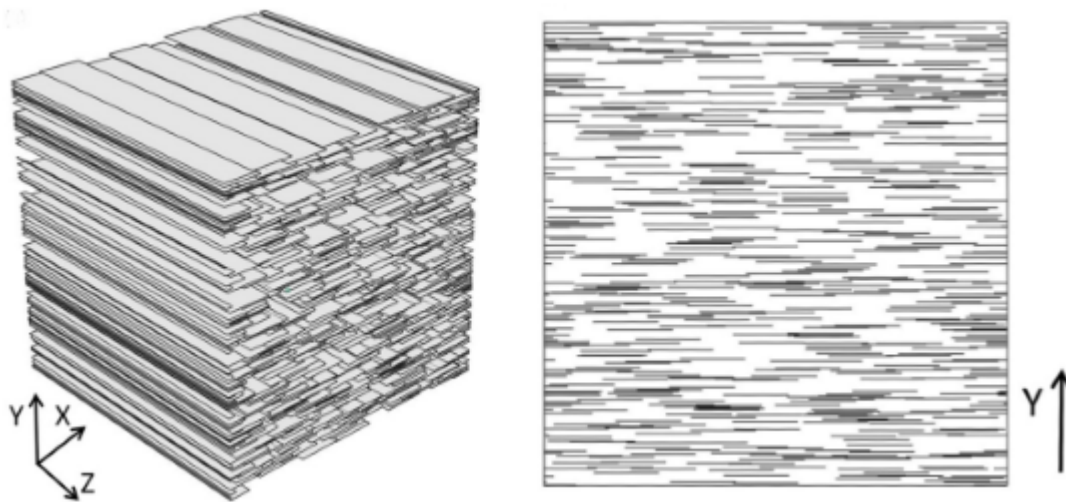
Το υπόλοιπο αυτής της διπλωματικής εργασίας χωρίζεται σε τρεις ενότητες που καταλαμβάνουν τα Κεφάλαια 2-4 αντίστοιχα. Συγκεκριμένα: Στο Κεφάλαιο 2 πραγματοποιούμε μία βιβλιογραφική ανασκόπηση για γεωμετρίες με φυλλίδια, αναλύουμε τη γεωμετρία και τις συνθήκες του προβλήματος. Στο Κεφάλαιο 3 αναπτύσσουμε, σχολιάζουμε τα αποτελέσματα σύνθετου υλικού εμπλουτισμένο με τετραγωνικού σχήματος μοναδικό συσσωμάτωμα ινών και τα αποτελέσματα για κατανομή ινών σε πολλά συσσωματώματα ορθογωνικού σχήματος. Στο Κεφάλαιο 4 αναπτύσσουμε τα συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας.

2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Σε αυτό το σημείο είναι χρήσιμο να εισάγουμε τον όρο της συνολικής διαχυτότητας του σύνθετου υλικού $D_{\text{eff}}=D_{yy}/D_0$, όπου D_{yy} είναι ο συντελεστής διάχυσης του υλικού συνδιασμένου με φυλλίδια προσανατολισμένα κάθετα στη μοριακή διάχυση και D_0 , ο συντελεστής διάχυσης χωρίς φυλλίδια. Επίσης ορίζουμε ως Barrier Improvement Factor $BIF=1/D_{\text{eff}}$ για να ποσοτικοποιήσουμε τη βελτίωση στην ιδιότητα φραγμού σε σχέση με το μητρικό υλικό. Εάν οι διαστάσεις της κυψελίδας RVE είναι (H) και (L) και περιέχει N φυλλίδια με διαστάσεις (t,l) και παράλληλα έχοντας ορίσει ως aspect ratio (α) ότι είναι ο λόγος μήκους (l) προς το πάχος (t) διαμορφώνεται το κλάσμα εμβαδού ϕ :

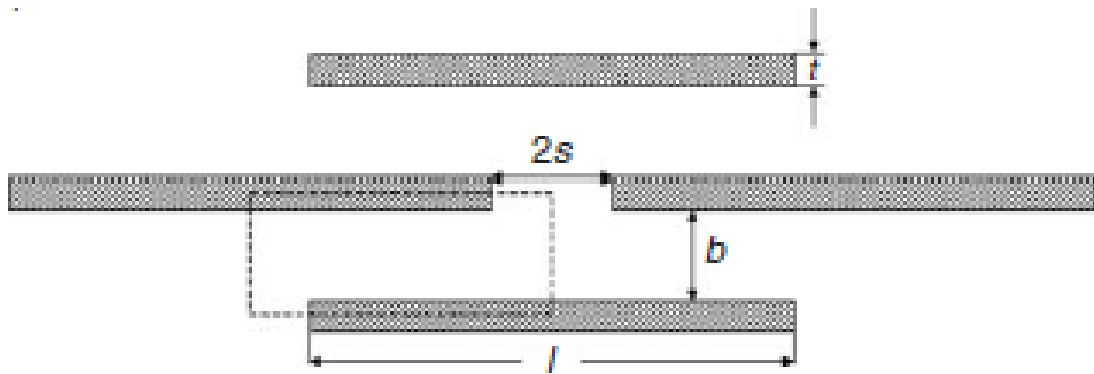
$$\phi = \frac{l^2 N}{\alpha \cdot LH} \Rightarrow l = \sqrt{\frac{LH\alpha\phi}{N}} \quad (2.1)$$

Σε προηγούμενες εργασίες [5] έχει διερευνηθεί η βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού μέσω πληρωτικών (barrier improvement) στη διάχυση αερίων και το πως αυτό συμβαίνει λόγω του υψηλού λόγου διαστάσεων (aspect ratio) και της υψηλής συγκέντρωσης φυλλιδίων. Αναλυτικά μοντέλα και θεωρίες που αναπτύχθηκαν στο παρελθόν σε δισδιάστατα συστήματα είτε με προσανατολισμό είτε ευθυγραμμισμένα κάθετα στη διάχυση και ομοιόμορφα κατανεμημένα έχουν επιλέγει να μας καθοδηγήσουν σε αυτή την εργασία. Ο Nielsen το 1967 [6] διερεύνησε τη μοριακή διαχυτότητα



Σχήμα 2.1: Ομοιόμορφη κατανομή προσανατολισμένα κάθετα στη διάχυση flakes

με διασκορπισμένα πληρωτικά υλικά κάθετα στη κατεύθυνση της διάχυσης πρώτος. Εισάγωντας την έννοια του παράγοντα στρέβλωσης που ορίζεται ως το λόγο του συνολικού πάχους της μεμβράνης φραγμού προς τη συνολική διαδρομή που θα διανύσει η διαλυμένη ουσία που διαχέεται,



Σχήμα 2.2: Μοντέλα για ομοιόμορφα κατανεμημένα και προσανατολισμένα κάθετα στη διάχυση φυλλίδια

ο συντελεστής BIF προκύπτει από:

$$BIF = \frac{A_0}{A_f} \cdot \frac{L'}{L} \quad (2.2)$$

με

$$\frac{L'}{L} : \text{tortuosity factor}, \quad (2.3)$$

όπου

L: πάχος του σύνθετου ενισχυμένου με φυλλίδια υλικού (μεμβράνη).

L': συνολικό μήκος που πρέπει να διανύσει η διαλυμένη ουσία στην ενισχυμένη με φυλλίδια μεμβράνη.

A_0 : διαθέσιμο εμβαδόν μητρικού υλικού για διάχυση

A_f : εμβαδόν σύνθετης μεμβράνης με φυλλίδια

λ =λόγος διαστάσεων πόρων, $\lambda = \frac{2s}{t}$

s=μισό κενό μεταξύ δύο φυλλιδίων

t=πάχος φυλλιδίων

Η προσθήκη όμοιων φυλλιδίων (monodisperse flakes) με ομοιόμορφη κατανομή σε μια καθαρή μεμβράνη πολυμερούς βελτιώνει τις ιδιότητες φραγμού λόγω του συνδυασμού δύο φαινομένων :

- την μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας για διάχυση, αποτέλεσμα αδιαπέραστων φυλλιδίων που αντικαθιστούν το διαπερατό πολυμερές.
- την αύξηση της απόστασης που πρέπει να διανύσει ένα αέριο που διαλύεται για να διασχίσει τη μεμβράνη, καθώς ακολουθεί μια μεγαλύτερη διαδρομή γύρω από τα αδιαπέραστα φυλλίδια. Επομένως:

$$\frac{L'}{L} = 1 + \frac{l}{2} \cdot \frac{\phi}{t} \quad (2.4)$$

Τελικά κατέληξε από, (2.2) και (2.4) εξισώσεις στο μοντέλο :

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

Στο μοντέλο του Aris [7] έχει αναπτυχθεί μια αναλυτική έκφραση για το BIF λόγω μιας δισδιάστατης περιοδικής σειράς εμποδίων (Σχήμα 2.2). Εκφράζεται από τη σχέση:

$$BIF = 1 + \frac{\alpha^2\phi^2}{4(1-\phi)} + \frac{\alpha}{\phi} + \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\alpha\phi}{1-\phi} \cdot \ln \frac{\pi\alpha^2\phi}{4\lambda(1-\phi)} \quad (2.6)$$

Ο Cussler et al. [8] επέκτεινε τη σχέση του Aris εξετάζοντας τη περίπτωση μιας μεμβράνης που έχει πολλά στρώματα τυχαία τοποθετημένων φυλλιδίων :

$$BIF = 1 + \frac{\alpha^2\phi^2}{4(1-\phi)} + \frac{\alpha\phi}{2\lambda} \quad (2.7)$$

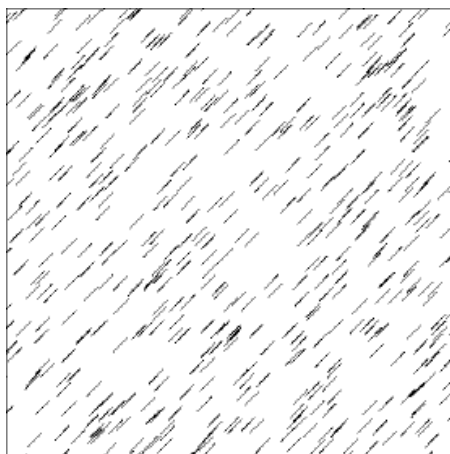
Σε αυτή την έκφραση βλέπουμε ότι ο τέταρτος όρος που βρίσκεται στο δεξί μέρος της εξ. 2.6 έχει εξαλειφθεί. Αργότερα οι Lape-Cussler στο έργο [9] κατέληξαν στο τύπο:

$$BIF = \left(\frac{1-\phi}{(1 + \frac{\alpha\phi}{3})^2} \right)^{-1} \quad (2.8)$$

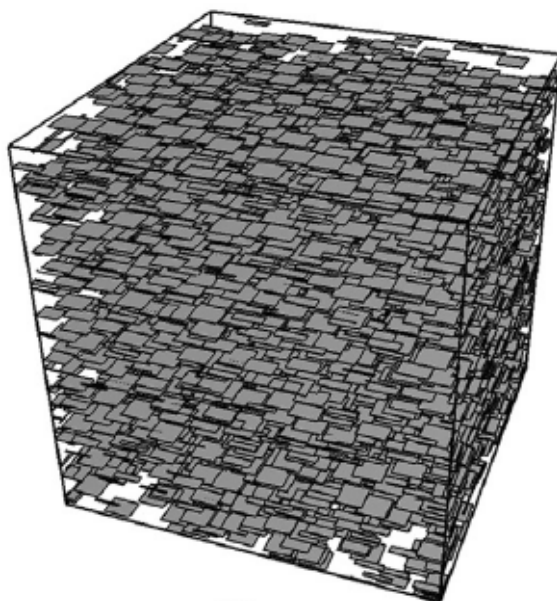
Επίσης στις έρευνες που διεξήχθησαν στο έργο του κ. Παπαθανασίου και του κ. Τσιαντή [10] για 2D συστήματα ομοιόμορφα με συγκεκριμένη γωνία προσανατολισμού θ κατέληξαν σε ένα μοντέλο αλγεβρικού τανυστή και από εκεί οδηγήθηκαν σε διάφορες παραδοχές για την κύρια συνιστώσα ως προς τον άξονα y (ως άξονας διάχυσης φαίνεται στο σχ. (2.1)) του συντελεστή διαχυτότητας για τις γεωμετρίες με φυλλίδια. Από μοντέλα που προαναφέρθηκαν παραπάνω (Aris) κατέληξαν, μέσα από συγκρίσεις των αποτελεσμάτων της αριθμητικής λύσης με αυτά τα μόντελα, ότι το μοντέλο του Lape-Cussler είναι το πιο αντιπροσωπευτικό. Ωστόσο ορίστηκε στη θέση του παράγοντα '3' μία νέα γεωμετρική παράμετρος λ που προσδιορίστηκε κατόπιν σύγκρισης στο 2.5 και έτσι έχουμε:

$$BIF(\theta) = \left(\frac{1-\phi}{(1 - \frac{\alpha\phi}{\lambda})^2} \cdot (\cos \theta)^2 + \frac{1-\phi}{1 + \frac{\phi}{2\alpha}} \cdot (\sin \theta)^2 \right)^{-1} \Rightarrow BIF(\theta) = \left(\frac{1-\phi}{(1 + \frac{\alpha\phi}{2.5})^2} \right)^{-1}, \quad \gamma\iota\alpha \quad \theta = 0 \quad (2.9)$$

Οι Nagy και Duxbury [11] πραγματοποίησαν υπολογισμούς σε γεωμετρίες μεγάλης κλίμακας 2D και 3D που περιείχαν τυχαία τοποθετημένα ομοιόμορφου προσανατολισμού τετράγωνα φυλλίδια



Σχήμα 2.3: Γεωμετρία με φυλλίδια προσανατολισμένα με γωνία



Σχήμα 2.4: Τρισδιάστατο πρόβλημα γεωμετρίας που περιέχει ομοιόμορφη κατανομή φυλλιδίων

πεπερασμένου όγκου. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ένα πολυώνυμο δευτέρου βαθμού μπορεί να αντιπροσωπεύει το BIF ενός τέτοιου σύνθετου υλικού σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων, έως και $af=30$ σε τρισδιάστατες διαμορφώσεις. Οι συντελεστές αυτού του πολυωνύμου υπολογίστηκαν με την προσαρμογή υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Από τα προηγούμενα είδαμε ότι ενώ το πρόβλημα διάχυσης σε υλικά με ομοιόμορφη κατανομή των φυλλιδίων έχει αναλυθεί επαρκώς, σε δισδιάστατες γεωμετρίες το αντίστοιχο πρόβλημα στην περίπτωση που η κατανομή των φυλλιδίων δεν είναι ομοιόμορφη δεν έχει αναλυθεί ακόμη και αυτό θα αποτελέσει το έναυσμα για αυτή την εργασία.

2.1 Υπολογιστική ανάλυση

2.1.1 Παραγωγή γεωμετρίας

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε κυψέλες 2D, που δημιουργήθηκαν με την προσθήκη 4000 μεμονωμένων φυλλιδίων δημιουργώντας μια γεωμετρία με την χρήση ενός αλγορίθμου τυχαίας διαδοχικής προσθήκης (RSA) που εκπονήθηκε για τη δημοσίευση του κ. Ανδρέα Τσιαντή και κ.Α-θανάσιο Παπαθανασίου [12]. Random Sequential Adsorption (RSA) είναι μια διαδικασία με την οποία τα φυλλίδια προστίθενται τυχαία και διαδοχικά σε μια επιφάνεια με τις προϋποθέσεις ότι (i) δεν συμβαίνει επανατοποθέτηση φυλλιδίου και (ii) δεν υπάρχει αλληλοεπικάλυψη μεταξύ φυλλιδίων. Εν ολίγοις, η διαδικασία δημιουργίας παρατεταγμένων τυχαία φυλλιδίων περιλαμβάνει την επιλογή ενός τυχαίου σημείου C_p με συντεταγμένες (C_x, C_y) και την επακόλουθη τοποθέτηση ενός φυλλιδίου σε εκείνο το σημείο. Εάν το παραπάνω τοποθετημένο φυλλίδιο επικαλύπτεται με οποιοδήποτε από τα υπάρχοντα σε υποπεριοχή που περιβάλλει το κέντρο του τελευταίου φυλλιδίου αυτή η προσπάθεια (στο σημείο με συντεταγμένες C_x, C_y) απορρίπτεται, το πρόσφατα προστιθέμενο σωματίδιο αφαιρείται και η διαδικασία ξεκινά ξανά με ένα διαφορετικό σύνολο τυχαίων συντεταγμένων. Η διαδικασία σταματά όταν δεν μπορούν να προστεθούν άλλα φυλλίδια, στο σημείο που η διαμόρφωση θεωρείται ότι έχει φθάσει στο «όριο εμπλοκής», ένας αριθμός που ορίζεται ως η περιοχή που καταλαμβάνεται από φυλλίδια διαιρούμενα διά της συνολικής διαθέσιμης επιφάνειας στο τέλος της διαδικασίας RSA. Στην πράξη, η διαδικασία RSA σταματά μετά την επίτευξη προκαθορισμένου αριθμού προσπαθειών τοποθέτησης (10^5) (ή χρόνου CPU που έχει παρέλθει). Οι συντεταγμένες του κέντρου κάθε φυλλιδίου προσδιορίζονται με τη χρήση της παραπάνω γεννήτριας τυχαίων αριθμών, ενώ η γωνία προσανατολισμού είναι σταθερή και η ίδια για όλες τα φυλλίδια. Επιβάλλεται ελάχιστη επιτρεπόμενη απόσταση ($2t$) μεταξύ των flakes, όπου t είναι το πάχος του φυλλιδίου. Αυτό είναι απαραίτητο έτσι ώστε η προκύπτουσα γεωμετρία να μπορεί στη συνέχεια να πλεγματοποιηθεί. Φτιάξαμε ένα μοντέλο στο οποίο μελετάμε φυλλίδια με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Είναι λογικό ότι η ενσωμάτωση τέτοιων πληρωτικών προσανατολισμένων κάθετα προς την κατεύθυνση της μακροσκοπικής διάχυσης είναι πολύ αποτελεσματική στην αύξηση της ιδιότητας του φραγμού αυξάνοντας τη στρεβλότητα της διαδρομής της διαλυμένης ουσίας. Μια διαδρομή μέσα από μια τυχαία σειρά προσανατολισμένων φυλλιδίων προσεγγίζεται από ένα συνδυασμό 'αντιστάσεων' και δημιουργεί φαινόμενο λαιμού.

Στη μικροδομή της κυψέλης η κατανομή των φυλλιδίων παρουσιάζει συσσωματώματα

(aggregates). Ειδικότερα διεσπαρμένα φυλλίδια οργανωμένα σε συσσωμάτωμα τετράγωνου σχήματος οδηγούν στο σχηματισμό υλικού με phase separation, δηλαδή περιοχών με μεγάλη πύκνωση και περιοχών με ελάχιστη πύκνωση φυλλιδίων. Σε αυτό το μοντέλο (aggregation) ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται όσο η παράμετρος α αυξάνεται όπως θα δούμε και παρακάτω.

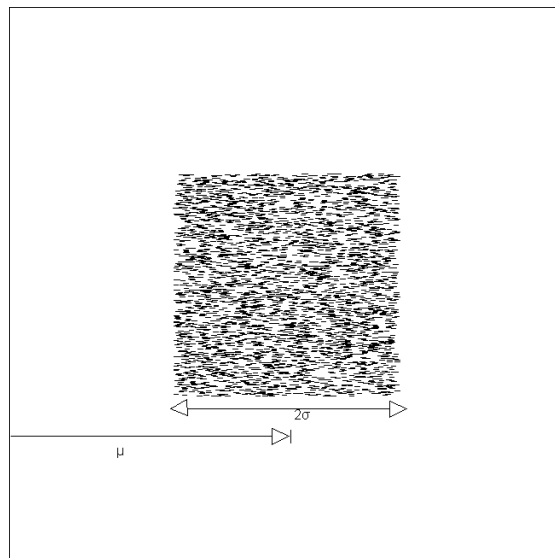
Το αναλυτικό μοντέλο που αναπτύχθηκε από τους Lape-Cussler (2.8) απέδειξε ότι οι ιδιότητες φραγμού βελτιώνονται καλύτερα όταν τα πληρωτικά έχουν πολύ υψηλό λόγο μήκος προς πάχος $\alpha=1/t$.

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι να συζητηθεί η επίδραση της διάστασης του γεωμετρικού μεγέθους πλήρωσης ϕ_2 στις ιδιότητες του φραγμού διάχυσης.

Η παράμετρος ϕ_2 είναι το ποσοστό του εμβαδού του εκάστοτε τετραγώνου προς το συνολικό της κυψελίδας. Έχοντας ορίσει πλευρά του τετραγώνου 2σ και αν το συνολικό εμβαδόν της κυψελίδας είναι $HL=1$ τότε η παράμετρος ϕ_2 προκύπτει από τη πλευρά ως εξής:

$$\sigma = \frac{\sqrt{\phi_2}}{2} \quad (2.10)$$

όπου $\mu=0.5$ η απόσταση του κέντρου του τετραγώνου από τις πλευρές της κυψελίδας. Απεικονίζεται πιο αναλυτικά στο σχήμα (2.5).



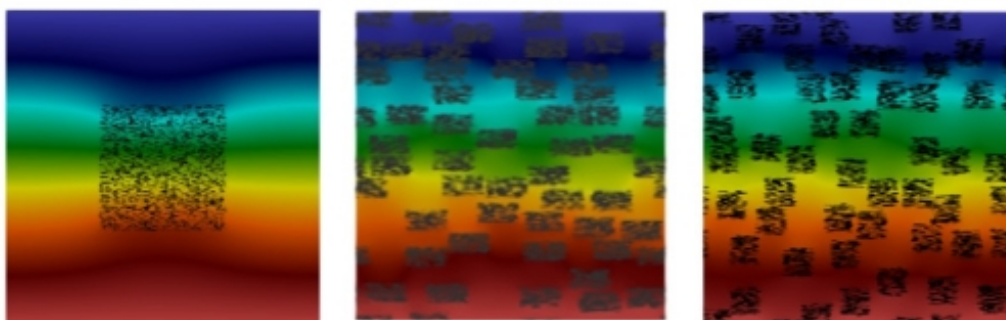
Σχήμα 2.5: Γεωμετρικοί παράμετροι γεωμετρίας

2.1.2 Διατύπωση προβλήματος και τρόπος επίλυσης

Το πρόβλημα που θα επιλύσουμε αφορά διάχυση για σταθερές συνθήκες. Από το δεύτερο νόμο του Fick έχουμε:

$$\nabla^2 C = 0 \quad (2.11)$$

Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε κυψελίδα περιοδικής γεωμετρίας συνδυασμένη με διασκορπισμένα φυλλίδια και για ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων.



Σχήμα 2.6: Παραδείγματα γεωμετριών που θα ασχοληθούμε με οριακές συνθήκες

Οι κυκλικές οριακές συνθήκες χρησιμοποιούνται στα δεξιά και αριστερά όρια, συγκεκριμένα:

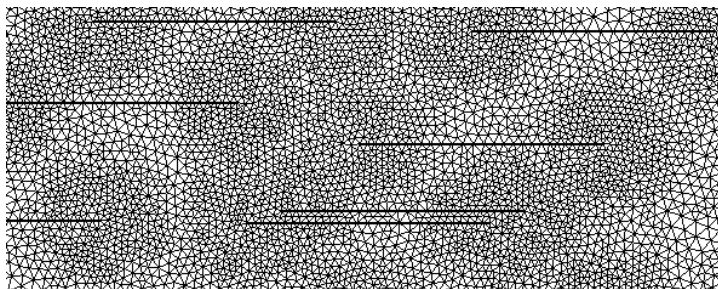
$$C_{left}(0, y) = C_{right}(L, y) \quad (2.12)$$

όπου (C) είναι η συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας. Η συγκέντρωση (C) είναι συγκεκριμένη στα πάνω και κάτω όρια, η κατεύθυνση διάχυσης λαμβάνεται να είναι κατά μήκος του άξονα Y και συνοριακές συνθήκες:

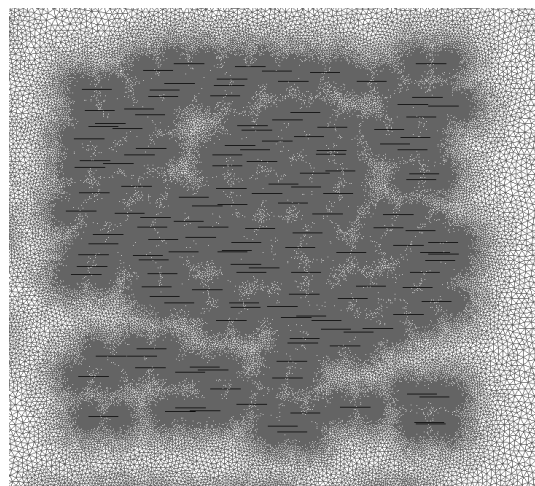
$$C(x, Y = 0) = 0 \quad (2.13)$$

$$C(x, Y = 1) = 1 \quad (2.14)$$

έτσι ώστε να καθορίζεται μια μακροσκοπική διαφορά συγκέντρωσης (ΔC) μέσα στη κυψελίδα. Δεδομένου ότι τα φυλλίδια είναι αδιαπέραστα ισχύει ότι $\partial C / \partial n = 0$ στις επιφάνειές τους. Κάθε γεωμετρία που παράγουμε διαμορφώνεται από τις παραμέτρους $\alpha\phi$, ϕ_2 . Για κάθε γεωμετρία αφού ορίσουμε αυτές τις παραμέτρους προχωρούμε στη διακριτοποίηση της κυψελίδας σχηματίζουμε δηλαδή ένα πλέγμα (meshing) 10-12 εκατομμυρίων στοιχείων μέσω του προγράμματος gmsh, όπως παρουσιάζεται στα παρακάτω σχήματα (2.7α', 2.7β'). Στη συνέχεια αυτά τα πλέγματα εκτελούνται -επιλύνονται μέσω της μεθόδου πεπρασμένων όγκων στο πρόγραμμα openFoam σε



(α') Λεπτομερειακή απεικόνιση πλέγματος 12 εκατομμυρίων στοιχείων



(β') Πλεγματοποίηση συσσωματώματος

Σχήμα 2.7: Αναπαράσταση πλέγματος μέσω gmsh.

συνδυασμό με εντολές που περιγράφουν τις συνοριακές συνθήκες και τις διαφορικές εξισώσεις (εδώ είναι $\nabla^2 C = 0$). Ως αποτέλεσμα, η ροή μάζας κατά μήκος του πάνω (ή κάτω) ορίου, στο οποίο (C) είναι σταθερό, μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τον τύπο

$$J = D_o \int_0^L \frac{\partial C}{\partial n} dx \quad (2.15)$$

όπου n είναι το εξωτερικό μοναδιαίο διάνυσμα και (L) είναι το πλάτος της κυψελίδας. Εάν το D_{eff} είναι το Effective diffusivity (διαχυτότητα), εξισώνοντας αυτή τη ροή με αυτή που λαμβάνεται από το νόμο του Fick καταλήγουμε:

$$D_{eff} = \frac{H D_o}{\Delta C \cdot L} \int_0^L \frac{\partial C}{\partial n} dx \quad (2.16)$$

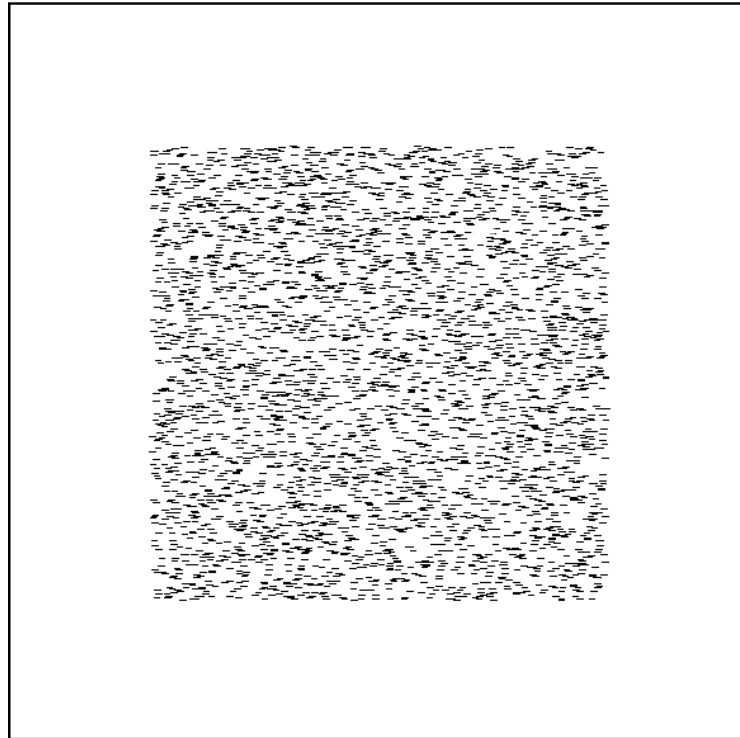
2.1.3 Προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για την αριθμητική επίλυση

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα autopilot που παράγει τα αρχεία πλέγματος και γεωμετρίας. Τα αρχεία αυτά αφού υποστούν επεξεργασία μέσω του προγράμματος gmsh, έτσι ώστε να έχουν συγκεκριμένο αριθμό στοιχείων και το κατάλληλο format, θα συνδυαστούν με αρχεία που περιέχουν καταλόγους εντολών για την διεκπεραίωση της προσομοίωσης μέσω του OpenFOAM. Μια σειρά προσομοιώσεων πραγματοποιήθηκε με σκοπό την απόκτηση επαρκούς αριθμού δεδομένων και την επικύρωση του solver. Σε μια προσομοίωση οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν το πρόβλημα διακριτοποιούνται και επιλύονται επαναληπτικά για κάθε χρονική στιγμή.

3 Αποτελέσματα

3.1 Συντελεστής φραγμού ανομοιογενών κατανομών φυλλιδίων σε μοναδικό συσσωμάτωμα

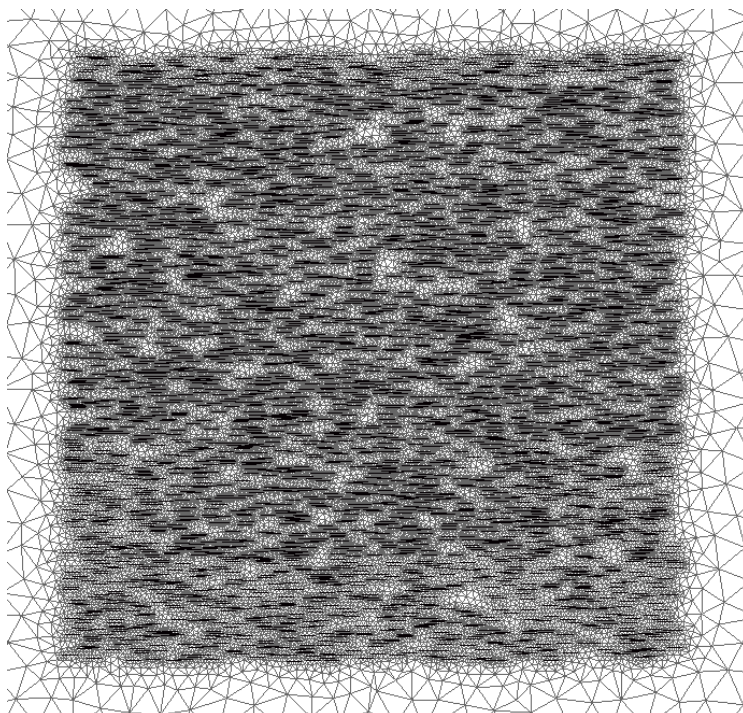
Στο κεφάλαιο 2, περιγράψαμε την διαδικασία με την οποία δημιουργήθηκαν οι γεωμετρίες, το πως επιλύεται μέσω προσομοιώσεων το πρόβλημα της διάχυσης αλλά και ορίσαμε ως συντελεστή βελτίωσης BIF το λόγο $1/D_{\text{eff}}$ σύνθετου υλικού με συσσωμάτωμα. Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιάσουμε και θα σχολιάσουμε αποτελέσματα που αφορούν γεωμετρίες ανομοιομόρφων κατανομών με ένα συσσωμάτωμα τοποθετημένο στο κέντρο της κυψελίδας. Στο σχήμα (3.1) απεικονίζεται γεωμετρία για $\phi_2=0.36$ που σημαίνει ότι η πλευρά του συσσωματώματος είναι 0.6 ($\sqrt{\phi_2}$) εφόσον η συνολική επιφάνεια της κυψελίδας έχει εμβαδόν ίσο με τη μονάδα. Αφού παράγουμε



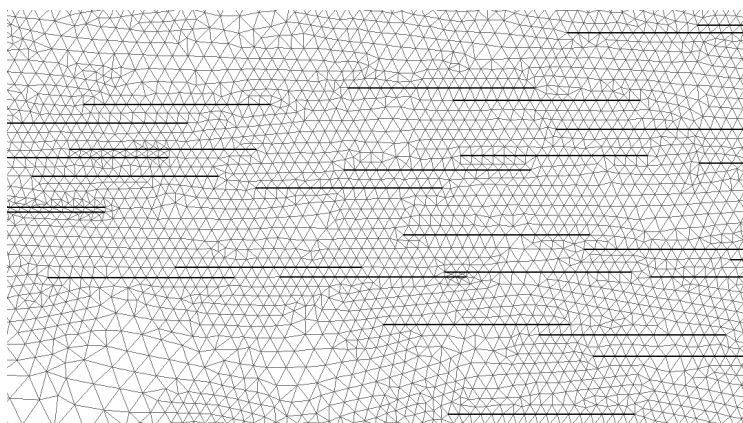
Σχήμα 3.1: Γεωμετρία με παραμέτρους $\phi_2=36\%$ και $\alpha\phi=0.5$

τα απαραίτητα scripts και αρχεία για τις προσομοιώσεις αυτές στη συνέχεια θα εκτελεστούν με γεωμετρικές παραμέτρους από $\sigma=0.04$ έως 0.5 (ορίστηκε σελ.35) και για $\alpha\phi$: 0.05, 0.075, 0.1, 0.175, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1, 1.175, 2.5, 3.75, 5, 6.25, 7.5 και 10. Ύστερα από τη σχέση $\sigma=1/2 \sqrt{\phi_2}$, 22.5, 2 : 0.1024, 0.23, 0.29, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.88, 0.96, 1. $\nabla^2 C = 0$ με τη συνδρομή του προγράμματος OpenFOAM εκτελέθηκαν οι προσομοιώσεις και εξαγάγαμε αποτελέσματα για τη συνολική διαχυτότητα D_{eff} της κυψελίδας αλλά και την ιδιότητα φραγμού BIF. Η πλεγματοποίηση

της γεωμετρίας στο πρόγραμμα GMSH παρουσιάζεται στο σχήμα (3.2) και (3.3). Μέσω του προ-

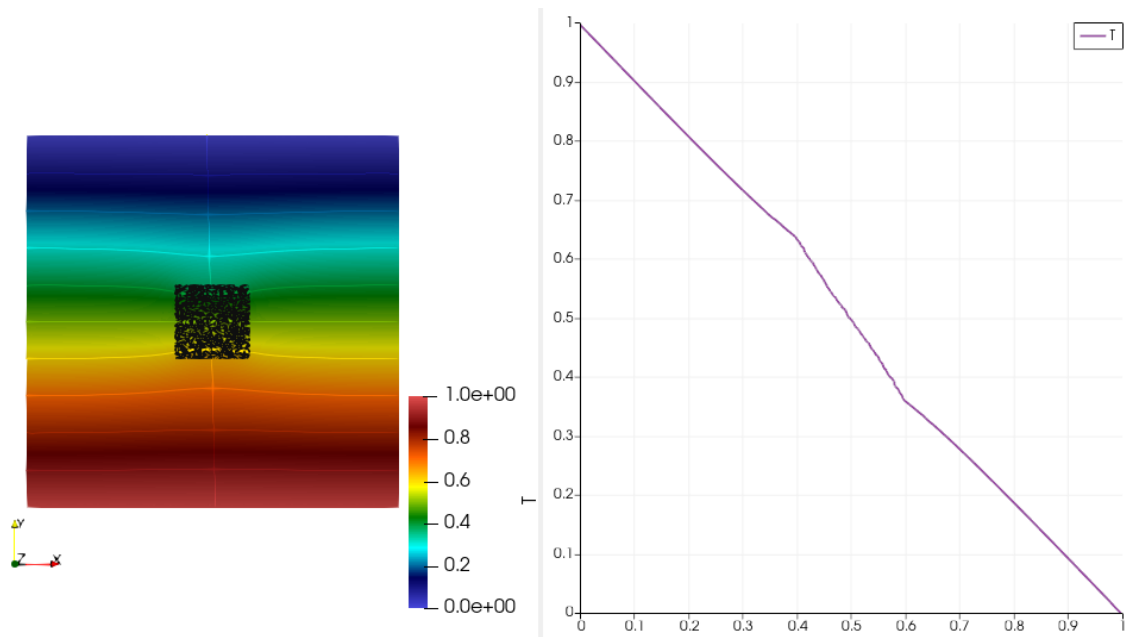


Σχήμα 3.2: Απεικόνιση γεωμετρίας με φυλλίδια για $\phi_2=36\%$ και $\alpha\phi=1$

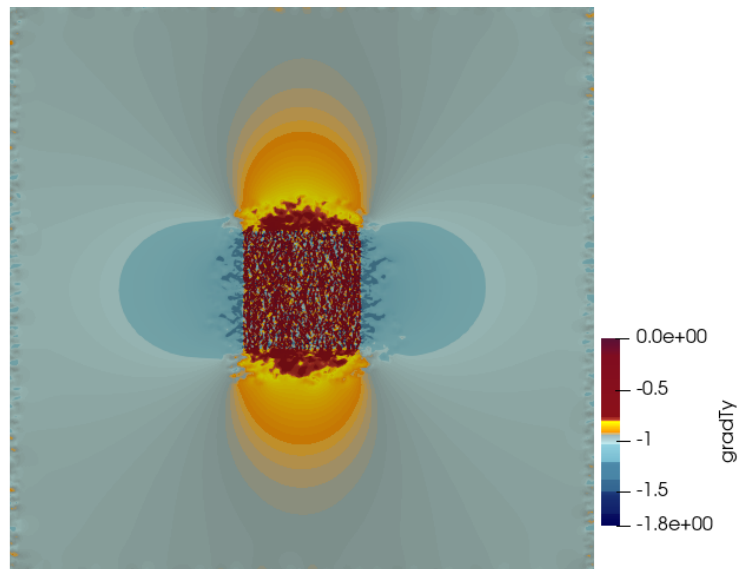


Σχήμα 3.3: Πιο λεπτομερειακή απεικόνιση του mesh

γράμματος Paraview έχουμε τη δυνατότητα να δούμε γραφικά πως πραγματοποιείται η μοριακή διάχυση μέσα στη κυψελίδα, πως εξελίσσεται η συγκέντρωση λόγω της ύπαρξης των φυλλιδίων.

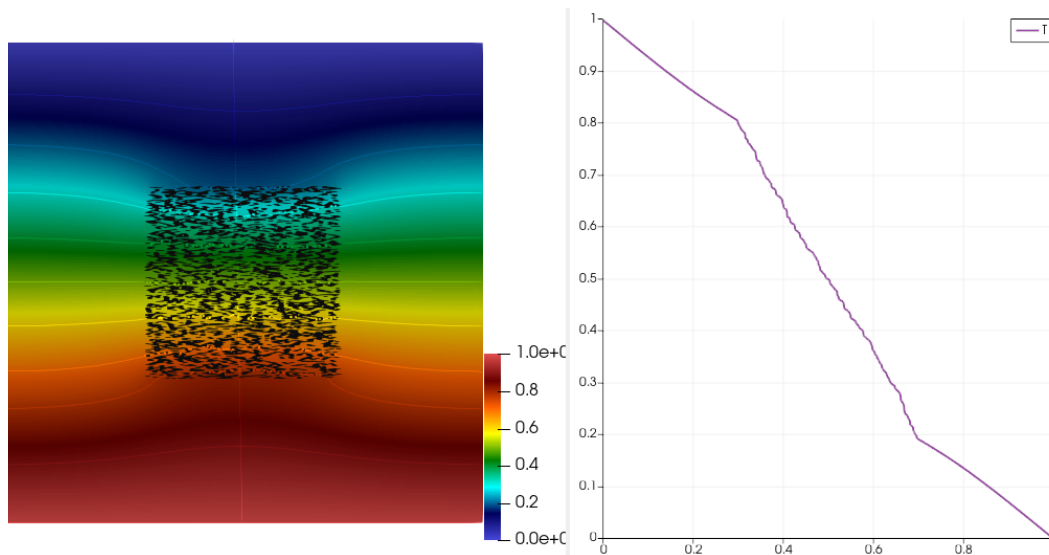


Σχήμα 3.4: Κατανομή συγκέντρωσης για $\alpha\phi=0.05$ και $\phi_2=0.04$

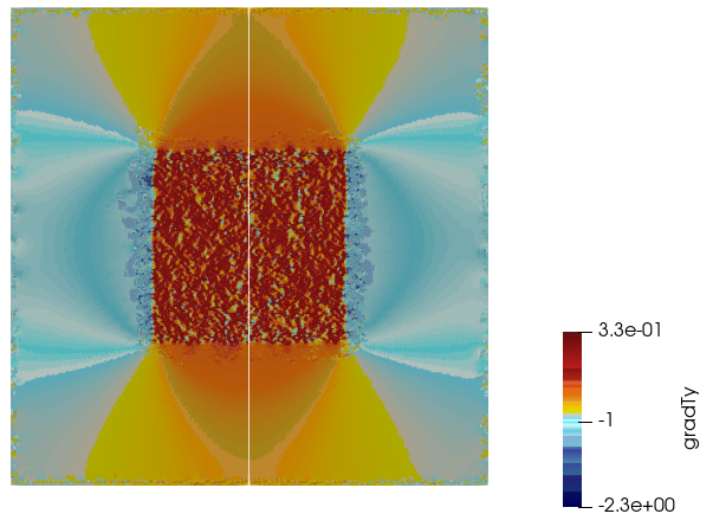


Σχήμα 3.5: Διάγραμμα απο Paraview που δείχνει τη κλίση της συγκέντρωσης, τη συνιστώσα ως προς το y άξονα της παραγώγου μέσα στη κυψελίδα.

Στο σχήμα (3.4) παρουσιάζεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης στο εσωτερικό της κυψελίδας. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι στο κατά μήκος του ευθύγραμμου τμήματος από $y=0.4$ έως $y=0.6$ που παρεμβάλλεται το συσσωμάτωμα η συγκέντρωση φθίνει πιο απότομα. Παρακάτω θα δούμε τις αντίστοιχες εικόνες για διαφορετικές τιμές των παραμέτρων $\alpha\phi$ και ϕ_2 .

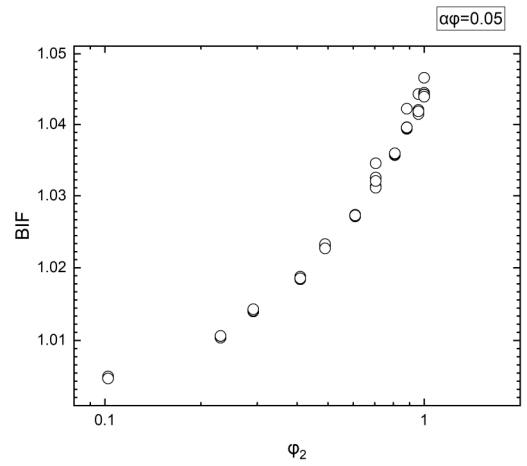
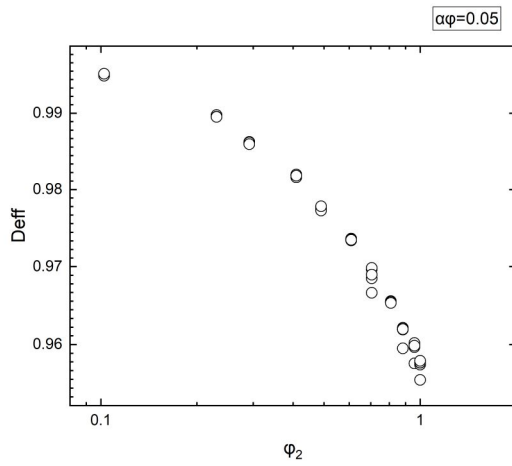


Σχήμα 3.6: Προσομοιώσεις για $\alpha\phi=5$ και $\phi_2=0.16$

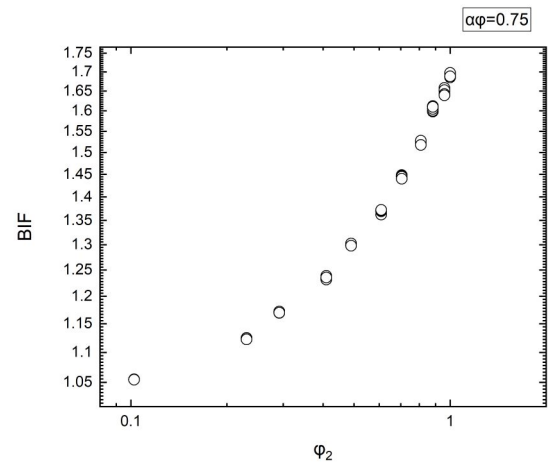
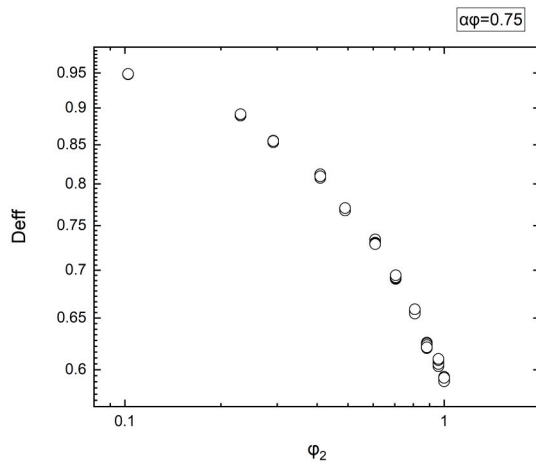


Σχήμα 3.7: Κλίση της συγκέντρωσης.

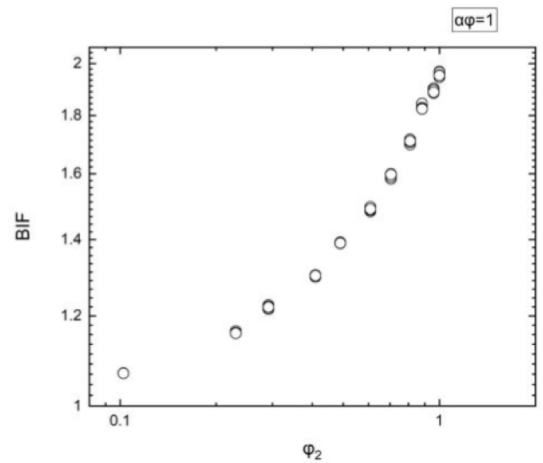
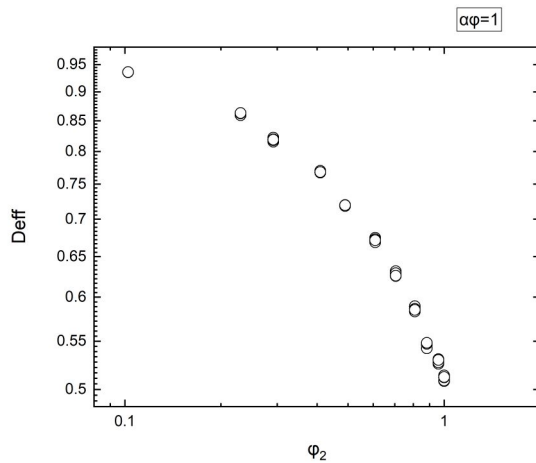
Συνεχίζοντας παρουσιάζουμε τα υπολογιστικά αποτελέσματα που περιγράφουν το πως μεταβάλλονται οι συντελεστές D_{eff} και BIF σε σχέση με το ϕ_2 για διάφορα $\alpha\phi$.



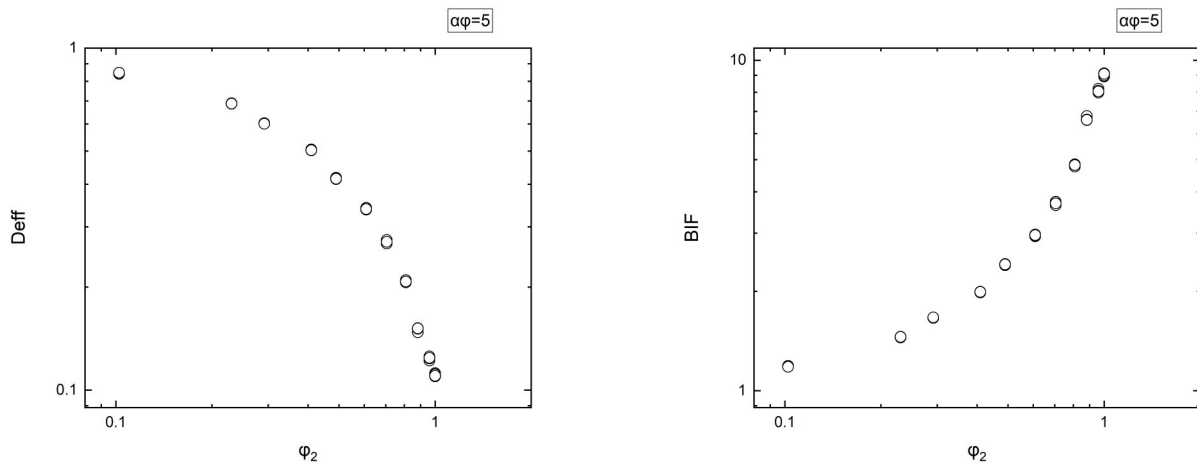
Σχήμα 3.8: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=0.05$.



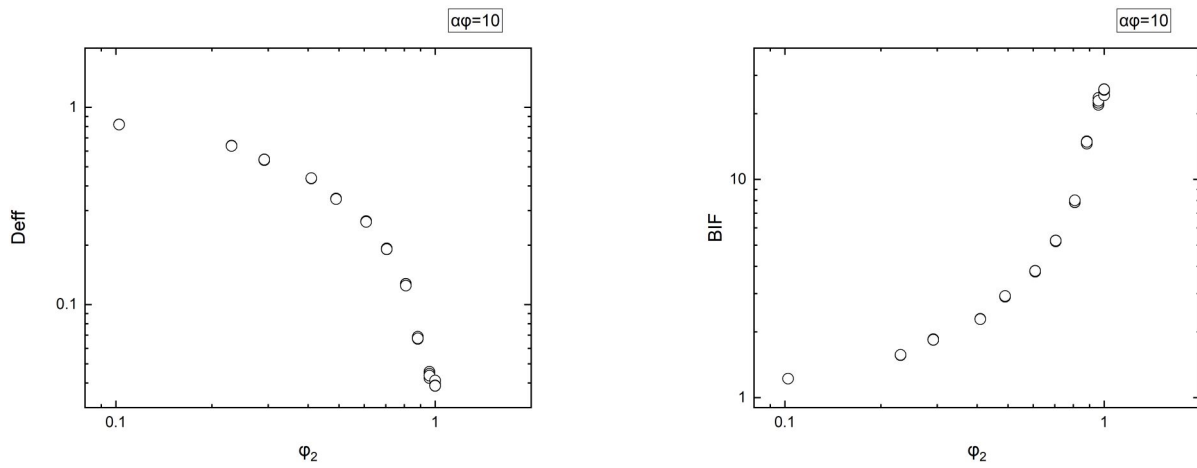
Σχήμα 3.9: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=0.75$.



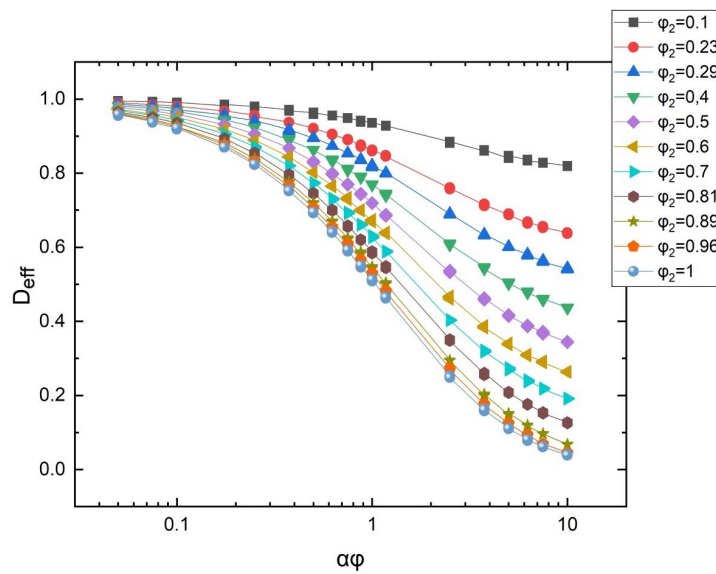
Σχήμα 3.10: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=1$.



Σχήμα 3.11: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=5$.



Σχήμα 3.12: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=10$.



Σχήμα 3.13: Διάγραμμα που περιγράφει τη μεταβολή της διαχυτότητας σε σχέση με τη παράμετρο $\alpha\phi$.

Παρατηρούμε από τα παραπάνω διαγράμματα ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό πλήρωσης ϕ (από την εξίσωση 2.1) των 4000 φυλλιδίων στην επιφάνεια της κυψελίδας και κατά συνέπεια η παράμετρος $\alpha\phi$, η μοριακή διαχυτότητα D_{eff} μειώνεται εκθετικά. Βέβαια αν παρατηρήσουμε, ακόμη μεγαλύτερη μείωση πετυχαίνουμε αυξάνοντας συνδυαστικά και τη παράμετρο ϕ_2 .

3.2 Ανάλυση των δεδομένων

Το επόμενο βήμα είναι να δημιουργήσουμε ένα προσεγγιστικό μαθηματικό μοντέλο που να περιγράφει τα παραπάνω αριθμητικά αποτελέσματα. Αρχικά αποφασίσαμε να ορίσουμε τη ποσότητα R ως αντιστρόφως ανάλογη ποσότητα της διαχυτότητας (D), και την ονομάζουμε αντίσταση στη διάχυση. Από το πρώτο νόμο του Fick (1.1) για μονοδιάστατη ροή διαμέσου μιας μεμβράνης πάχους l , διαχυτότητας D , και επιφάνειας A κάθετη στον άξονα της ροής τότε έχουμε: $J = -DA\Delta C/l$. Τη ποσότητα λοιπόν $\frac{l}{dA}$ τη καλώ R . Επίσης βασιζόμενοι στη θεωρία ότι μέσα στη κυψελίδα υφίστανται δύο συντελεστές διάχυσης ένας εσωτερικά του συσσωματώματος και ένας εξωτερικά, κατά συνέπεια υφίστανται αντίστοιχα και δύο αντιστάσεις. Θεωρούμε τη συνολική αντίσταση στη διάχυση ως το άθροισμα των επιμέρους αντιστάσεων:

$$R_{o\lambda} = R_1 + R_m + R_1 \quad (3.1)$$

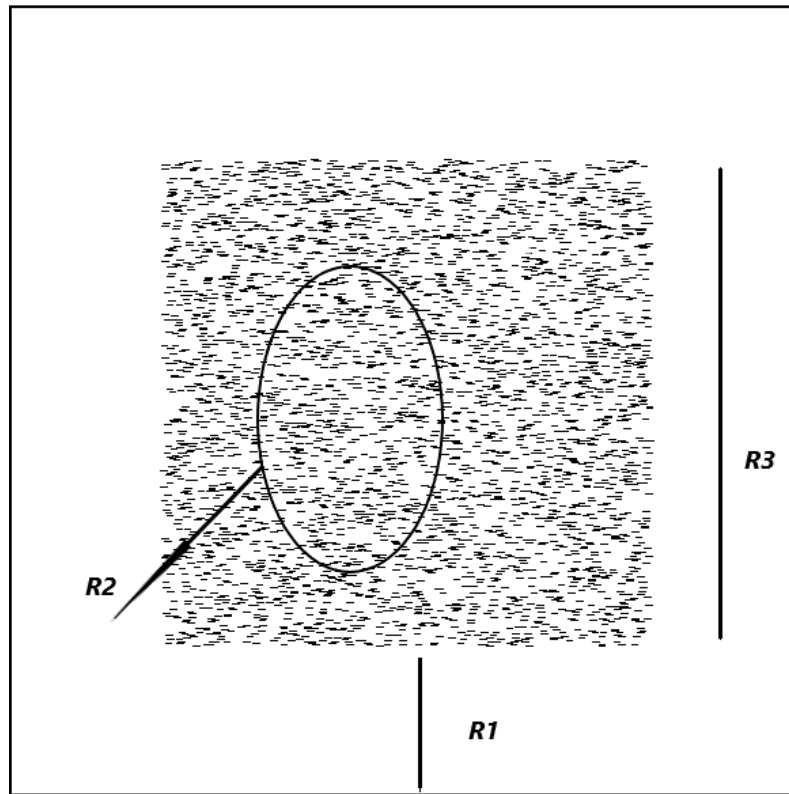
όπου R_m η συνδυασμένη αντίσταση κατά μήκος της διάχυσης και στο τμήμα της πλευράς $\sqrt{\phi_2}$ του συσσωματώματος όπως παρουσιάζεται παρακάτω στην εικόνα:

$$R_m = \frac{R_3 \cdot R_2}{2 \cdot R_3 + R_2} \quad (3.2)$$

$$R = \frac{l}{dA} \implies R_1 = \frac{1 - \sqrt{\phi_2}}{2} = 0.276 \quad (3.3)$$

με $d=1$ συντελεστής που προκύπτει από τη παραδοχή ότι ο συντελεστής διάχυσης μητρικού υλικού $D_0=1$. Έστω για $\alpha\phi = 1$ και $\phi_2 = 0.2$ από το μοντέλο (2.9):

$$d_2 = \frac{1}{(1 + \frac{\alpha\phi}{\lambda})^2} = 0.51, \lambda = 2.5 \quad (3.4)$$



Σχήμα 3.14: Απεικόνιση γραφικά των διαφορετικών συντελεστών (R) μοριακής αντίστασης στην περίπτωση ενός συσσωματώματος.

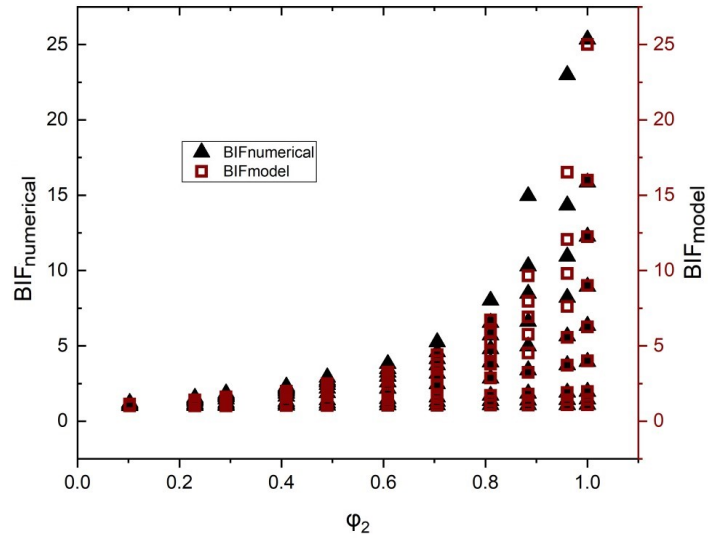
Βρίσκοντας όλες τις αντιστάσεις με τον ίδιο τρόπο υπολογίζω τη συνολική αντίσταση $R_{o\lambda} = 1.1579$. Επομένως

$$D_{eff} = \frac{1}{R_{o\lambda}} = 0.911 \quad (3.5)$$

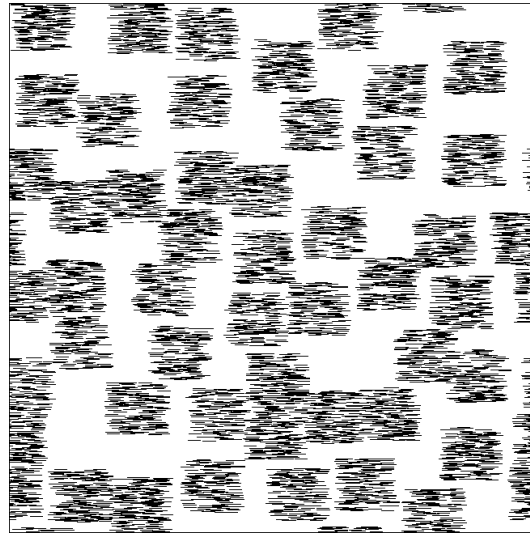
Ενώ από τις προσομοιώσεις έχω 0.898 για $\alpha\phi = 1$ και $\phi_2 = 0.2$. Παρακάτω συγκρίνονται οι προβλέψεις του προσεγγιστικού μαθηματικού μοντέλου που δημιούργησα με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων. Βλέπουμε ότι η μοριακή διαχυτότητα μειώνεται εκθετικά όσο περισσότερο πυκνώνει με φυλλίδια η κυψελίδα. Ενώ όταν αυξάνεται το ποσοστό επιφάνειας ϕ_2 του συσσωματώματος που καταλαμβάνουν τα φυλλίδια τόσο πιο απότομη είναι αυτή η μείωση.

3.3 Γεωμετρίες ανομοιογενών κατανομών φυλλιδίων με 50 συσσωματώματα

Σε αυτή την ενότητα ακολουθεί η ανάλυση της μοριακής διάχυσης μέσω ενός σύνθετου υλικού αυτή τη φορά με φυλλίδια κατανεμημένα μέσα σε 50 συσσωματώματα σχήματος ορθογωνίου παραλληλόγραμμου και εισάγουμε μία ακόμη παράμετρο R, ως το λόγο της οριζόντιας πλευράς προς την κατακόρυφη των ορθογωνίων. Συγκεκριμένα σε αυτή τη παρτίδα αποτελεσμάτων τα φυλλίδια είναι 8000 και κατανεμημένα ανομοιόμορφα σε συσσωματώματα τετραγωνικού σχήματος με



Σχήμα 3.15: Σύγκριση θεωρητικού μοντέλου και υπολογιστικών αποτελεσμάτων

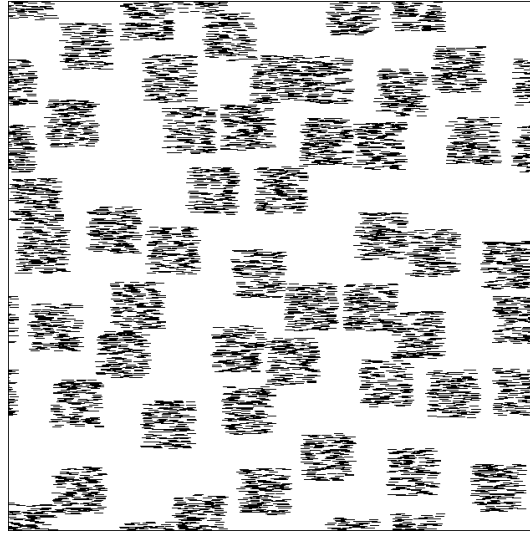


Σχήμα 3.16: Γεωμετρία με συσσωματώματα με παραμέτρους $\alpha\phi=2.5$ και $\phi_2=0.5$ σε αυτή τη περίπτωση με $R=1$

λόγο οριζόντιας προς κάθετης πλευράς $R=1$, όπως παρουσιάζεται παρακάτω με λεπτομέρεια στα σχήματα (3.16), (3.17). Οι γεωμετρίες παράγονται και οι προσομοιώσεις πραγματοποιούνται με τις ίδιες διαδικασίες που χρησιμοποιήσαμε στη προηγούμενη ενότητα.

Όπως και πριν πρέπει να ορίσουμε τις γεωμετρικές παραμέτρους $\alpha\phi$, ϕ_2 του προβλήματος:

- Έστω $\phi_2 = 50\%$ που ορίζουμε ως το ποσοστό του συνολικού εμβαδού των συσσωμάτων μέσα στη κυψελίδα. Το συνολικό εμβαδόν της κυψελίδας είναι HL άρα το ποσοστό επιφάνειας της κυψελίδας που καταλαμβάνουν τα 50 συσσωματώματα, αν c είναι η πλευρά του κάθε



Σχήμα 3.17: Γεωμετρία με κατανομή φυλλιδίων σε συσσωματώματα με παραμέτρους $\alpha\phi=1$ και $\phi_2=0.4$

συσσωματώματος, είναι:

$$\phi_2 = \frac{50 \cdot c^2}{H \cdot L} \quad (3.6)$$

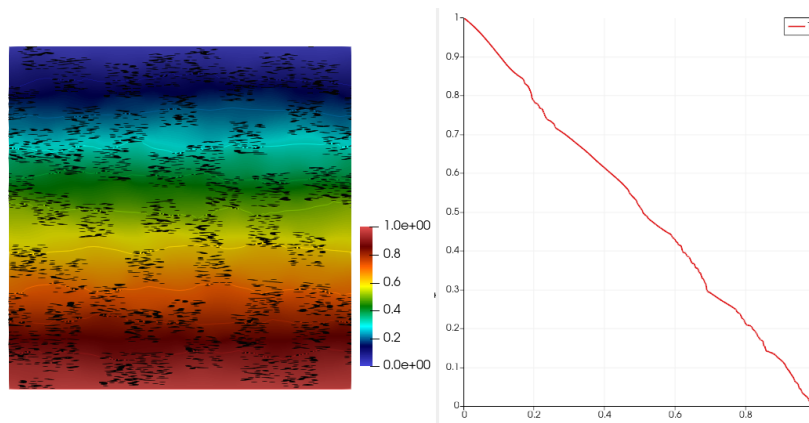
Με αποτέλεσμα όταν επιλέγουμε μία συγκεκριμένη παράμετρο ϕ_2 να γνωρίζουμε και τις διαστάσεις του κάθε συσσωματώματος.

- ως $\alpha\phi$ παράμετρο ορίζουμε το γινόμενο:

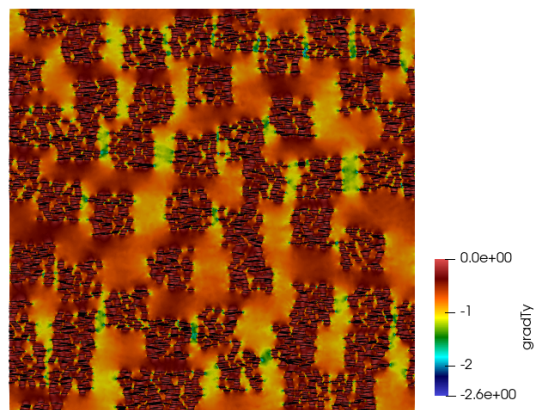
$$\phi = \frac{M \cdot l \cdot t}{c^2}, \quad (3.7)$$

όπου M είναι ο αριθμός των φυλλιδίων μέσα σε κάθε συσσωμάτωμα, που σε αυτή τη περίπτωση ισούται με 160. Με l , t δηλώνονται οι διαστάσεις του κάθε φυλλιδίου και συγκεκριμένα με l το μήκος και t το πλάτος και τέλος με τη παράμετρο $\alpha = \frac{l}{t}$ ορίζουμε το aspect ratio.

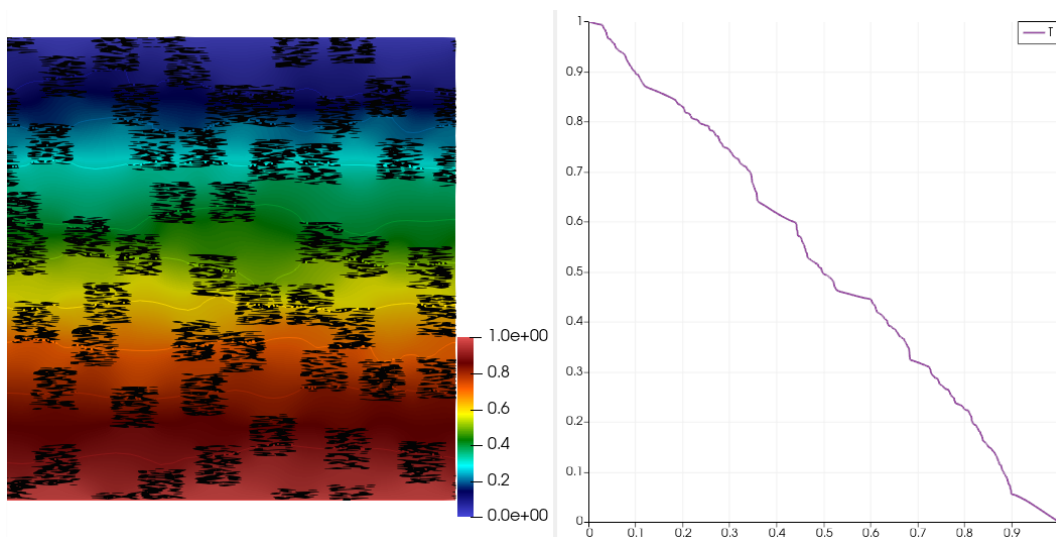
Οι συνοριακές και οριακές συνθήκες έχουν οριστεί στο κεφάλαιο 2 και επιλύεται το πρόβλημα με τον ίδιο τρόπο. Παρακάτω βλέπουμε γραφικά μέσω *paraview* τη κατανομή και κλίση της συγκέντρωσης μέσα στη κυψελίδα. Συνεχίζοντας μέσω διαγραμμάτων απεικονίζονται τα αριθμητικά αποτελέσματα. Μεταβολή του συντελεστή BIF, D_{eff} συναρτήση του ϕ_2 τετράγωνου συσσωματώματος για διάφορα $\alpha\phi$. Τα αποτελέσματα αυτά προήλθαν από 425 προσομοιώσεις στο *cluster* του πανεπιστημίου και όπως αποδεικνύεται από τα διαγράμματα η κατανομή με 8000 flakes αυτή την φορά δίνει για μικρότερα $\alpha\phi$ καλύτερα αποτελέσματα.



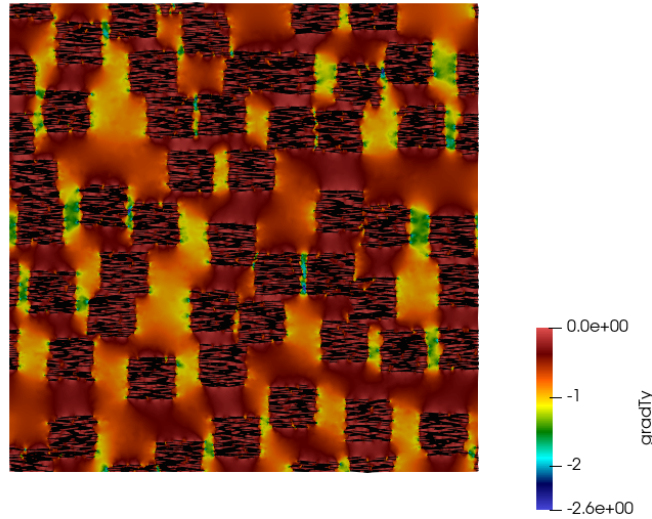
Σχήμα 3.18: Κατανομή συγκέντρωσης γύρω από τα φυλλίδια κατανεμημένα σε συσσωματώματα με παραμέτρους $R=1$, $\alpha\phi=1$ και $\phi_2=0.5$.



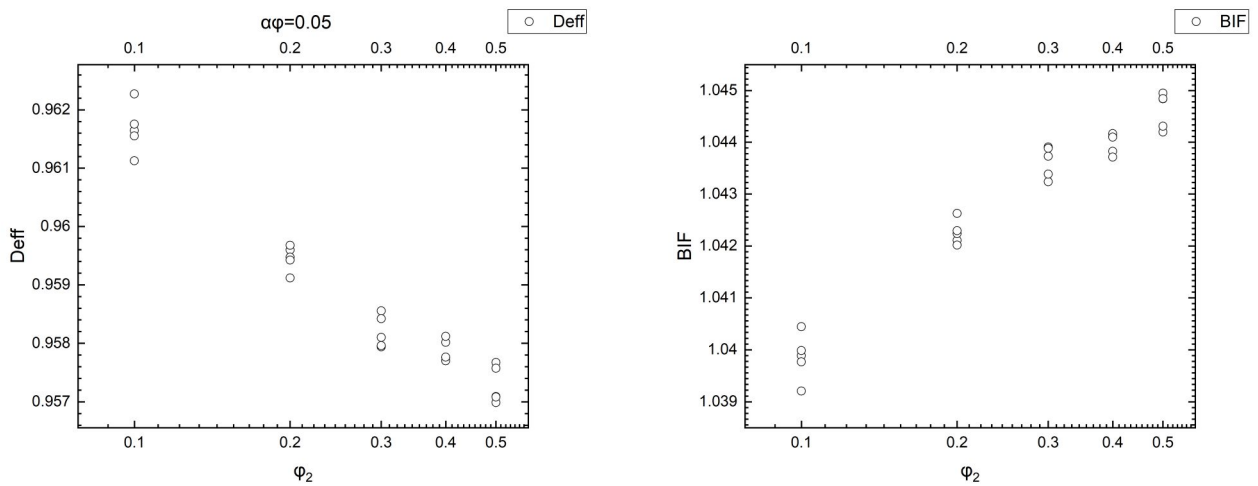
Σχήμα 3.19: Κλίση της συγκέντρωσης μέσα στη κυψελίδα για $\alpha\phi=1$ και $\phi_2=0.5$.



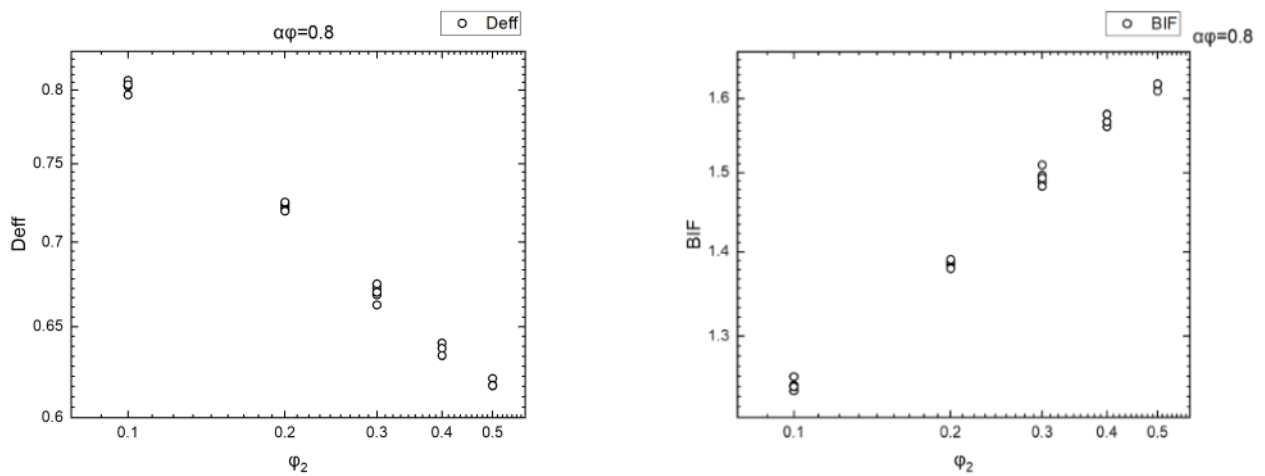
Σχήμα 3.20: Κατανομή συγκέντρωσης C για $\alpha\phi=5$, $\phi_2=0.4$ και $R=1$.



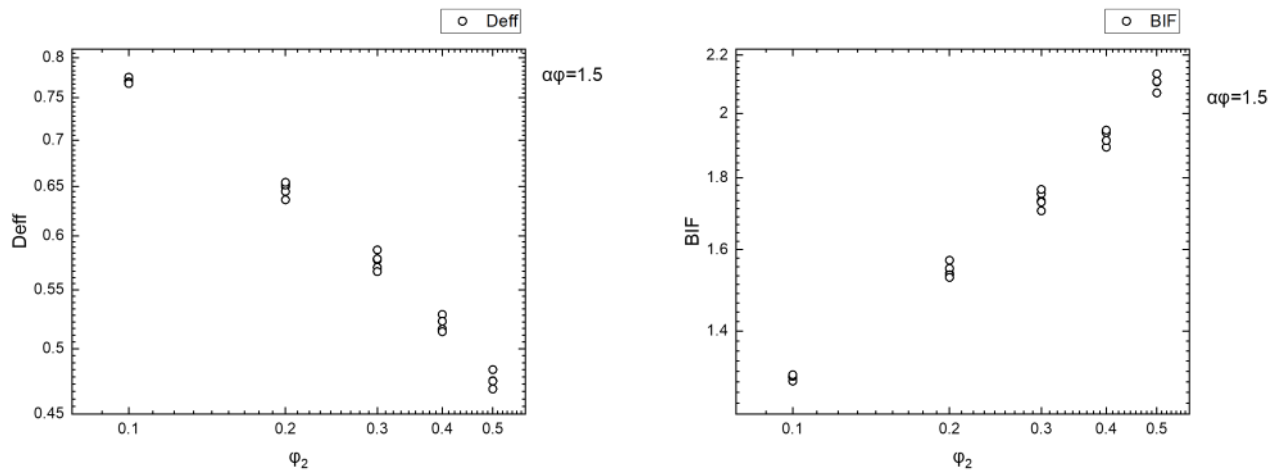
Σχήμα 3.21: Κλίση συγκέντρωσης για $\alpha\phi=5$, $\phi_2=0.4$ και $R=1$.



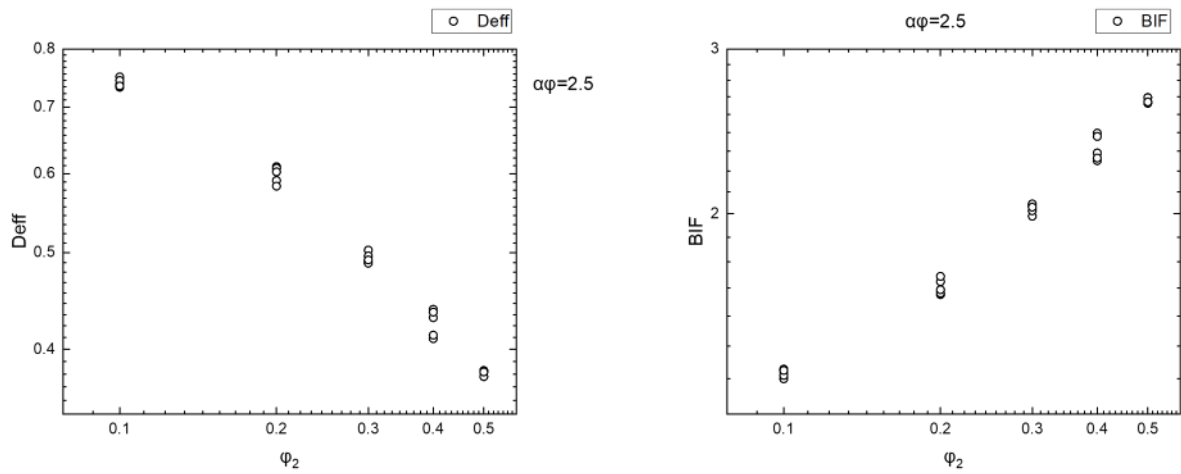
Σχήμα 3.22: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=0.05$



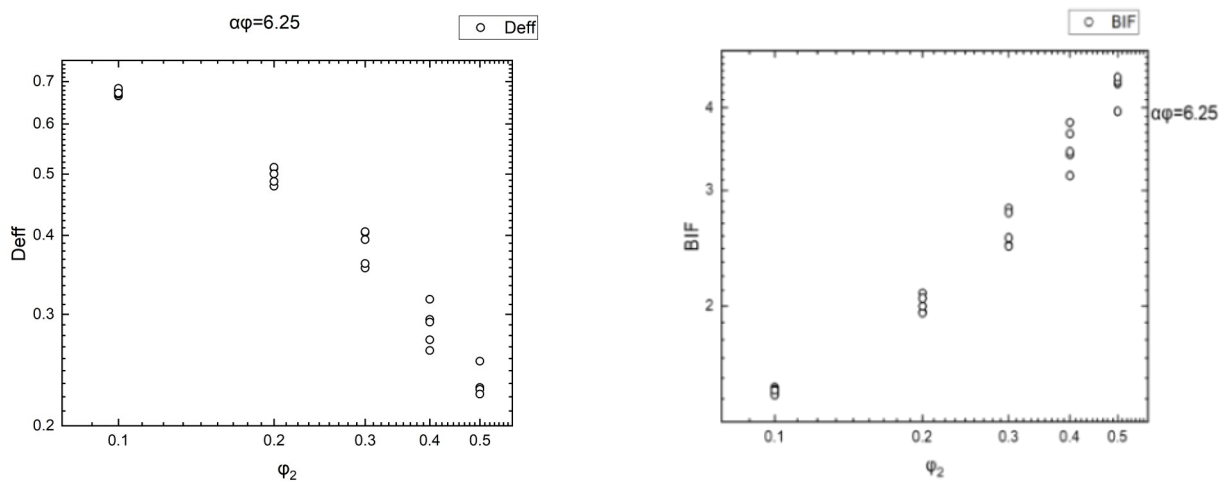
Σχήμα 3.23: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=0.8$



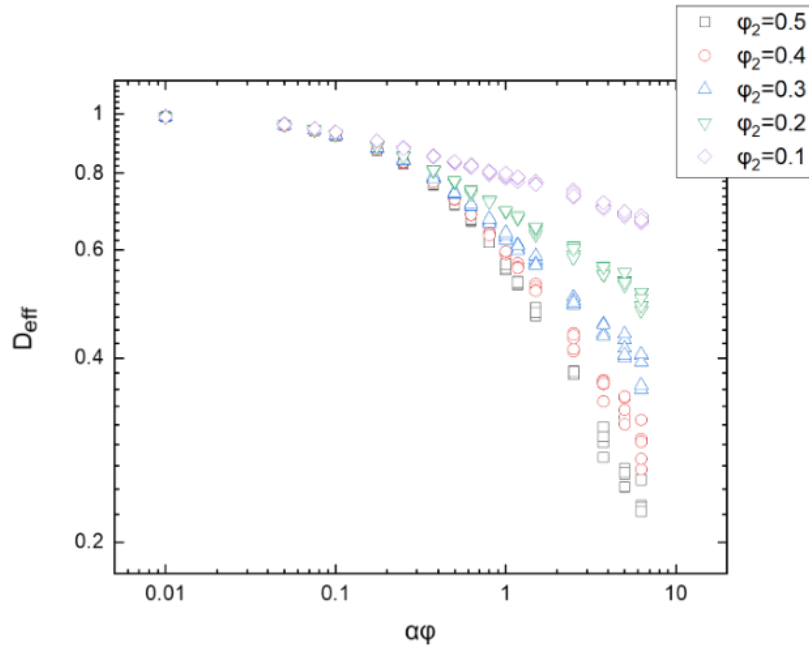
Σχήμα 3.24: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=1.5$.



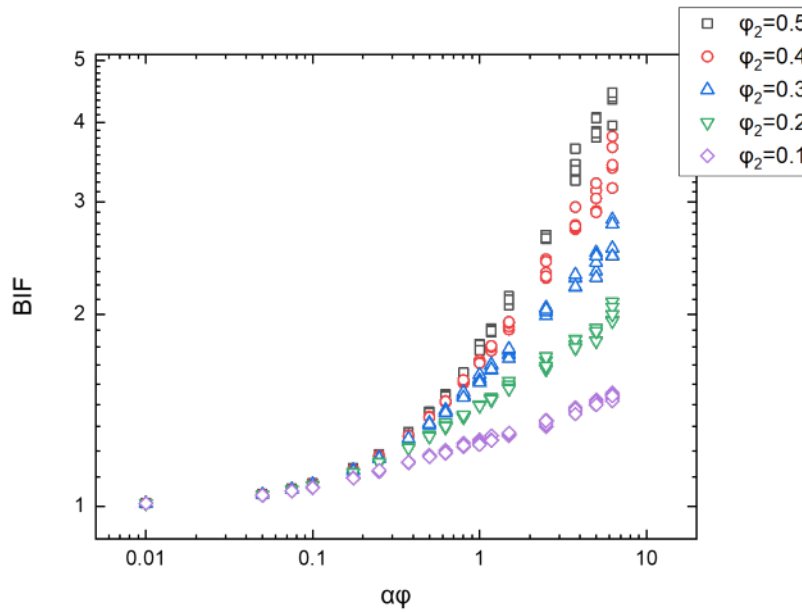
Σχήμα 3.25: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=2.5$.



Σχήμα 3.26: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=6.25$.



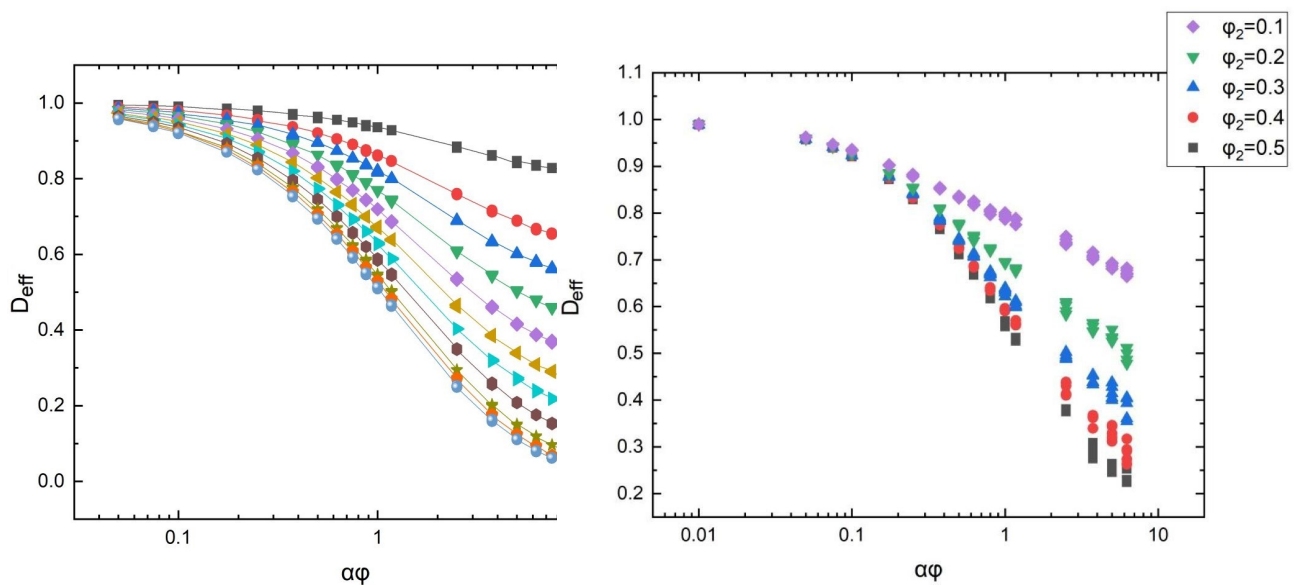
Σχήμα 3.27: Η μεταβολή του D_{eff} συναρτήσει του $\alpha\phi$ για κάθε ϕ_2 και $R=1$.



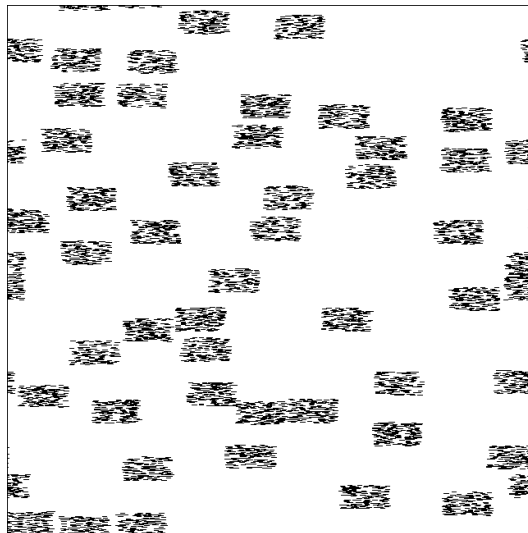
Σχήμα 3.28: Η μεταβολή του BIF συναρτήσει του $\alpha\phi$ για κάθε ϕ_2 και $R=1$

3.4 Γεωμετρίες συσσωματωμάτων με λόγο οριζόντιας προς κάθετη διάσταση $R=2$

Οι προσομοιώσεις διεξάγονται με τον ίδιο τρόπο και ορίζεται η παράμετρος $\phi_2 = \frac{100 \cdot c^2}{HL}$ που εκφράζει το ποσοστό εμβαδού του κάθε συσσωματώματος προς το συνολικό εμβαδόν της κυψελίδας. Η καινούρια γεωμετρία παρουσιάζεται αναλυτικότερα στα σχήματα (3.30), (3.31).



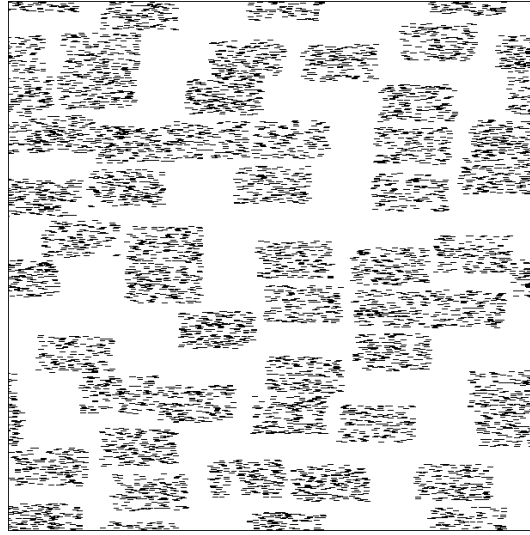
Σχήμα 3.29: Σύγκριση αποτελεσμάτων της γεωμετρίας με μοναδικό συσσωμάτωμα της προηγούμενης ενότητας με τα αποτελέσματα της παρούσας γεωμετρίας 50 συσσωματωμάτων.



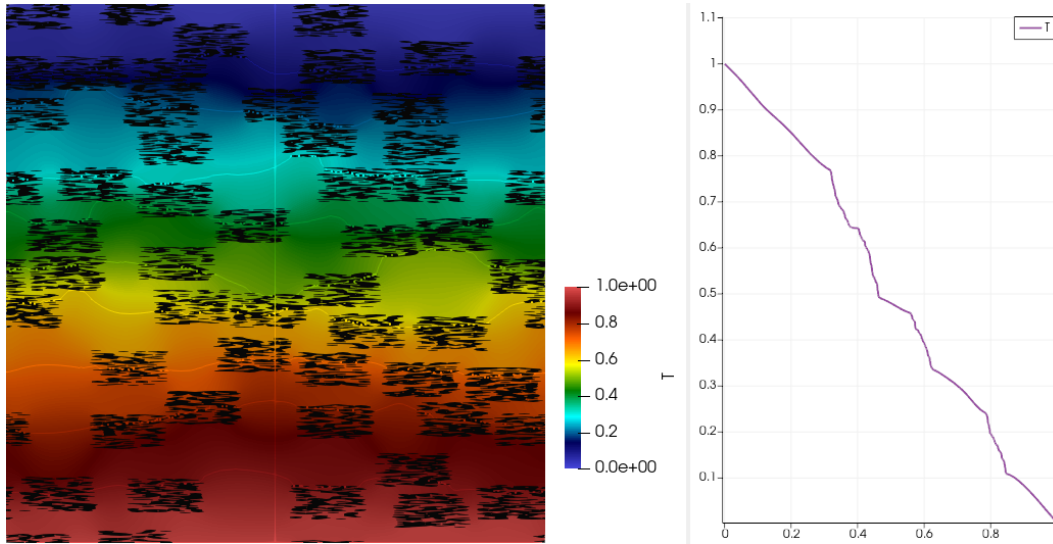
Σχήμα 3.30: Γεωμετρία με παραμέτρους $\alpha\phi=1$, $\phi_2=0.2$ και $R=2$.

Όπως και στη προηγούμενη ενότητα μπορούμε γραφικά μέσω του προγράμματος Paraview να παρουσιάσουμε την κατανομή της συγκέντρωσης μέσα στη κυψελίδα, όπως απεικονίζεται στα σχήματα (3.32, 3.33).

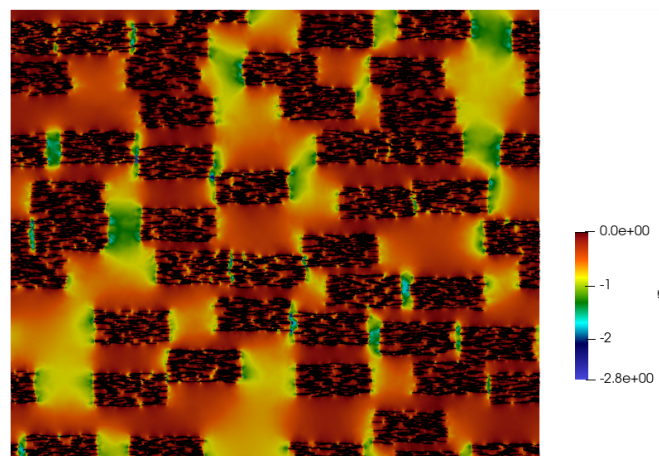
Ας δούμε γραφικά και ένα case με μικρότερο $\alpha\phi$ και ϕ_2 .



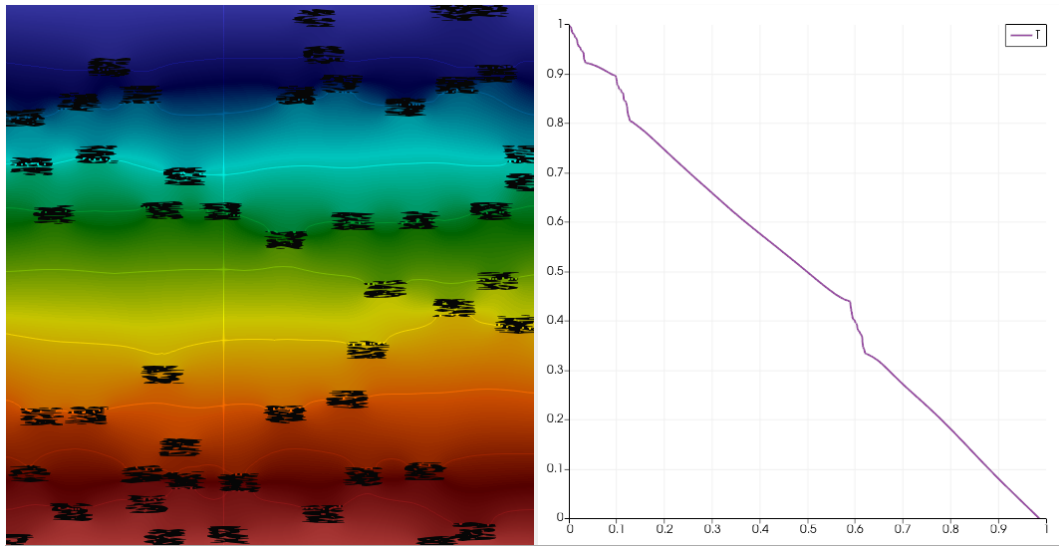
Σχήμα 3.31: Γεωμετρία με παραμέτρους $\alpha\phi=1$ και $\phi_2=0.5$ και $R=2$



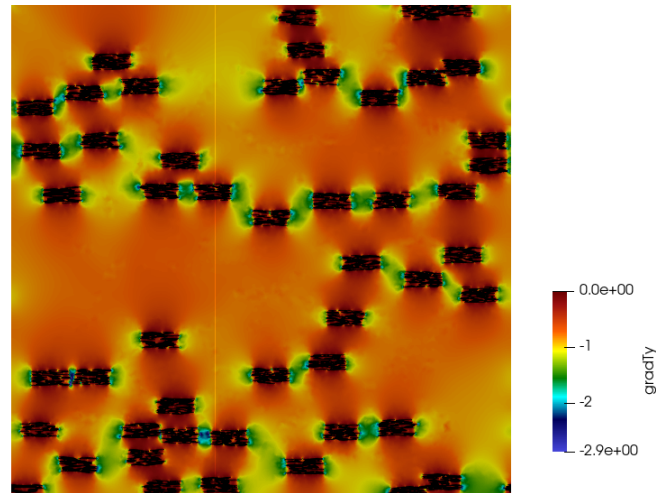
Σχήμα 3.32: Κατανομή συγκέντρωσης C για γεωμετρία με $R=2$ λόγω διαστάσεων του κάθε συσσωματώματος για $\alpha\phi=3$ και $\phi_2=0.4$.



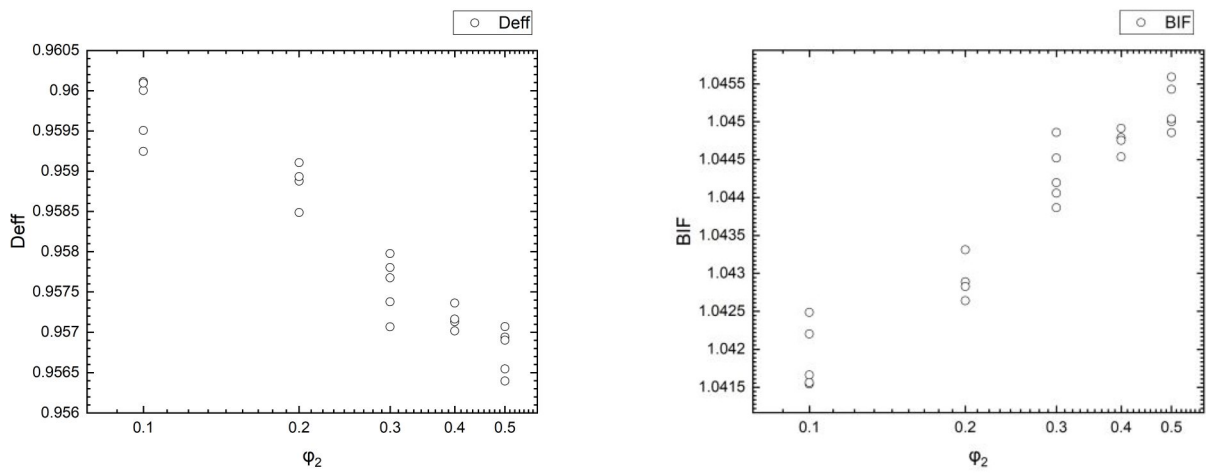
Σχήμα 3.33: Κλίση συγκέντρωσης στη κατεύθυνση της διάχυσης για $\alpha\phi=3$ και $\phi_2=0.4$.



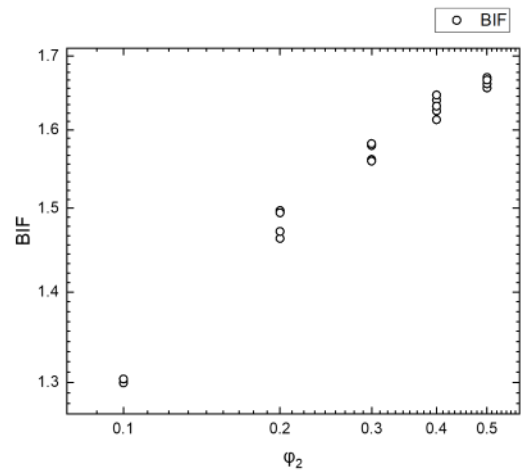
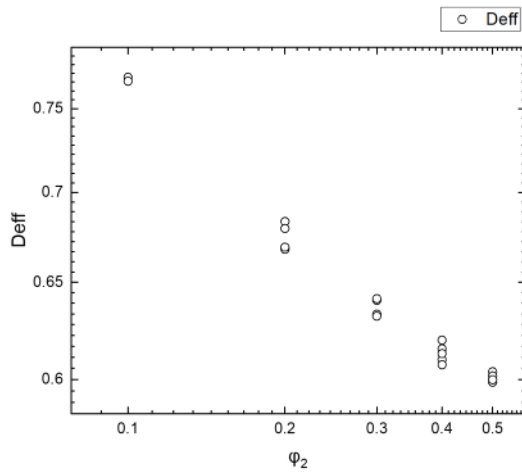
Σχήμα 3.34: Κατανομή συγκέντρωσης για $\alpha\phi=1$ και $\phi_2=0.2$.



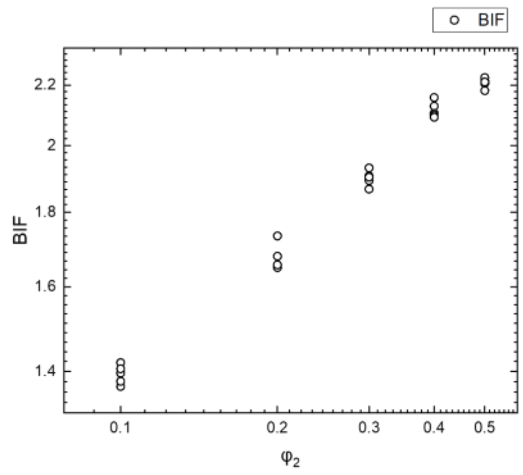
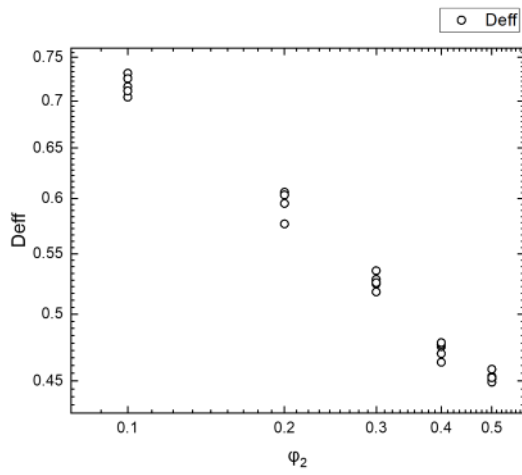
Σχήμα 3.35: Κλίση συγκέντρωσης συνιστώσα y κατεύθυνσης για $\alpha\phi=3$ και $\phi_2=0.2$.



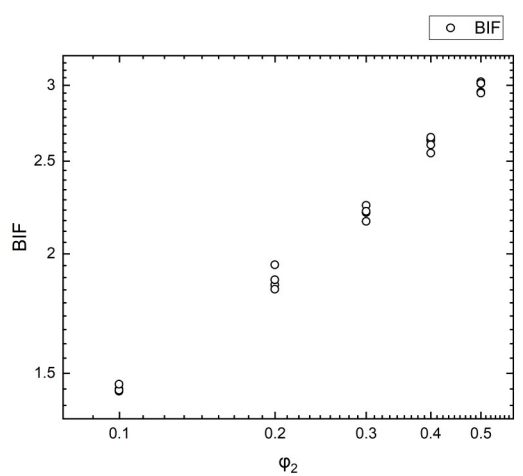
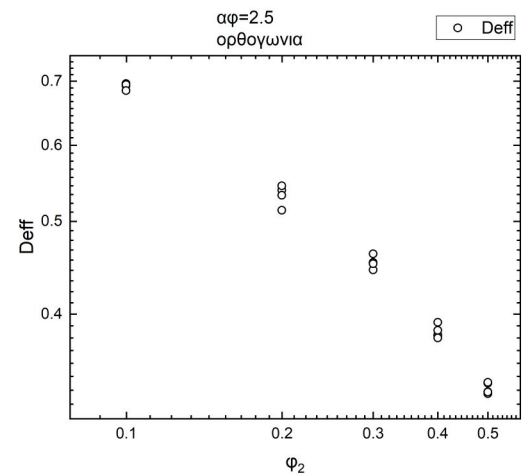
Σχήμα 3.36: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=0.05$.



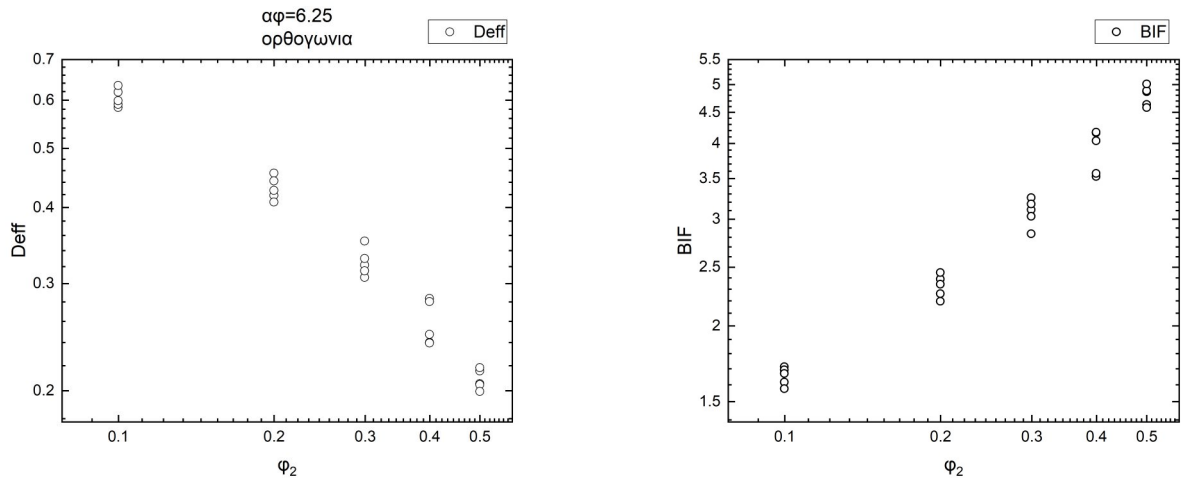
Σχήμα 3.37: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - Ψ_2 και BIF - Ψ_2 για $\alpha\phi=0.8$.



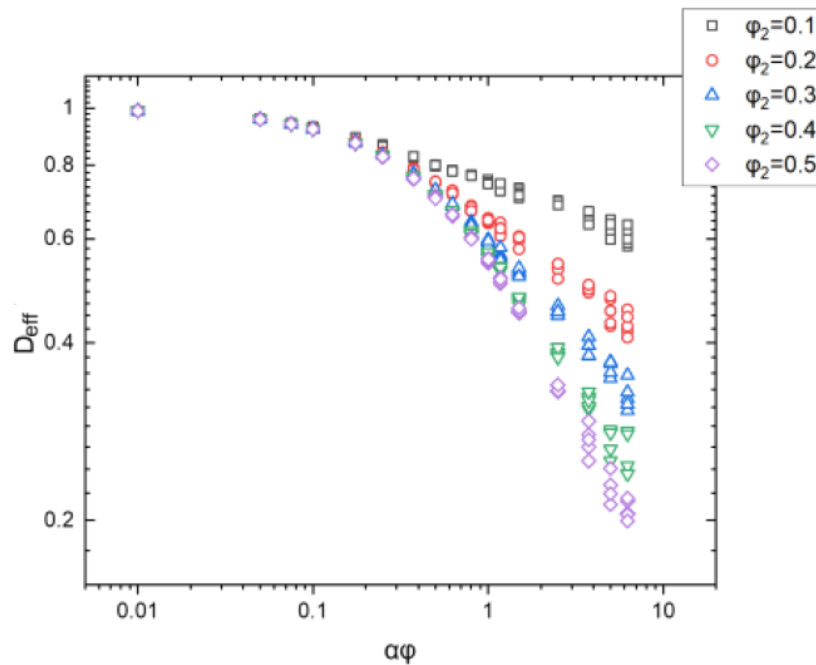
Σχήμα 3.38: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - Ψ_2 και BIF - Ψ_2 για $\alpha\phi=1.5$.



Σχήμα 3.39: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - Ψ_2 και BIF - Ψ_2 για $\alpha\phi=2.5$.



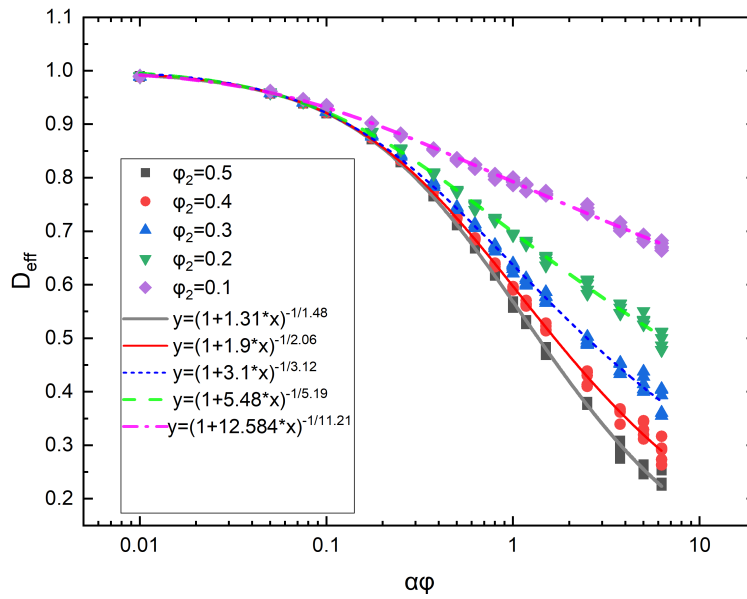
Σχήμα 3.40: Διαγράμματα που περιγράφουν τη σχέση D_{eff} - ϕ_2 και BIF - ϕ_2 για $\alpha\phi=6.25$.



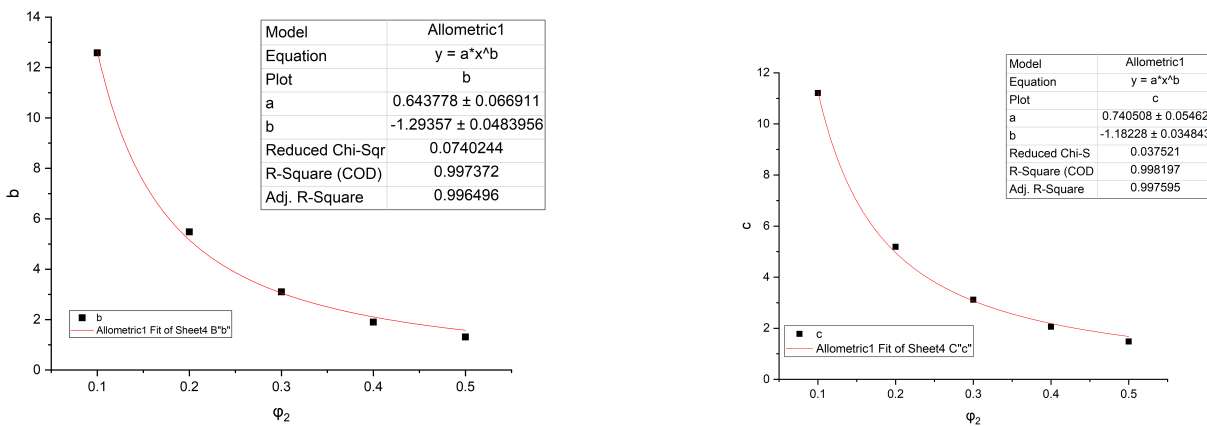
Σχήμα 3.41: Η μεταβολή του D_{eff} συναρτήση του $\alpha\phi$ για κάθε ϕ_2 με παράμετρο $R=2$.

3.5 Ανάλυση αποτελεσμάτων

Από data fit στο διάγραμμα (3.27) που πραγματοποιήθηκε μέσω *origin* με το οποίο επιτυγχάνεται διαδραστική επιστημονική γραφική παράσταση και ανάλυση δεδομένων και έτσι με τα εργαλεία *fitting* που προσφέρει καταφέραμε να εξάγουμε ένα μαθηματικό μοντέλο που παράγει με καλή ακρίβεια παραπλήσια αποτελέσματα συγκριτικά με τις προσομοιώσεις. Η διαδικασία μέσω της οποίας πραγματοποιήθηκαν όλα αυτά φαίνεται στα παρακάτω σχήματα. Αρχικά το D_{eff} συναρτή-



Σχήμα 3.42: Data fit σε D_{eff} - $\alpha\phi$ διάγραμμα



Σχήμα 3.43: Εδώ βλέπουμε ότι οι παράμετροι b , c έχουν παρόμοια υπερβολική συναρτησιακή σχέση με το ϕ_2 και παίρνουν παρόμοιες τιμές.

ση του αριθμού $\alpha\phi$, είδαμε στο σχήμα (3.42) ότι έχει τη μορφή καμπύλης:

$$D_{eff} = \left(1 + \frac{\alpha\phi}{b}\right)^{-\frac{1}{c}} \quad (3.8)$$

Στο σχήμα (3.42) οι συντελεστές b, c υπολογίστηκαν και είναι διαφορετικοί για κάθε ϕ_2 και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στο διάγραμμα (3.43) έτσι ώστε από εκεί να προκύψει η συναρτησιακή σχέση τους με το ϕ_2 . Ειδικότερα παρατηρούμε ότι $b \simeq c$ το οποίο καλούμε Y για ευκολία και παίρνουμε συντελεστές $\alpha=1,2$ και $b=0,7$ και τελικά έχουμε:

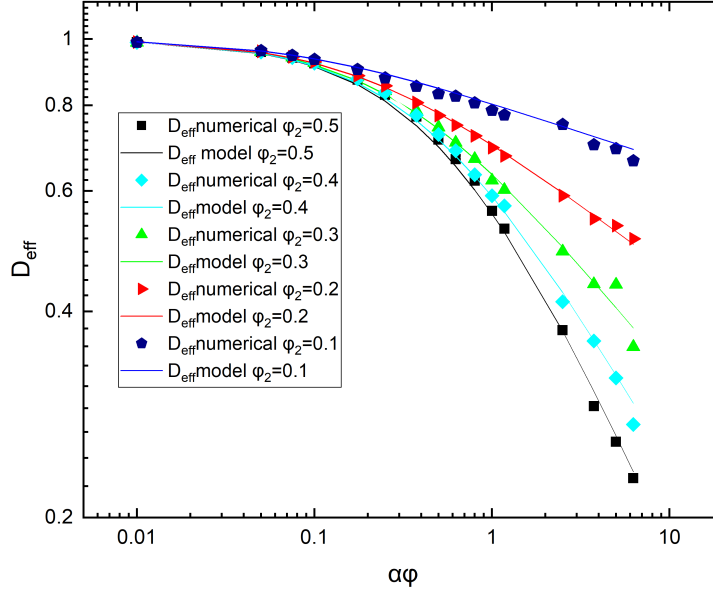
$$Y = \frac{\phi_2^{1.2}}{0.7} \quad (3.9)$$

και

$$D_{eff} = (1 + \frac{\alpha\phi}{Y})^{-Y} \quad (3.10)$$

$$BIF = (1 + \frac{\alpha\phi}{Y})^Y \quad (3.11)$$

Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία για τις γεωμετρίες με R=2 συσσωματώματα και έχουμε:



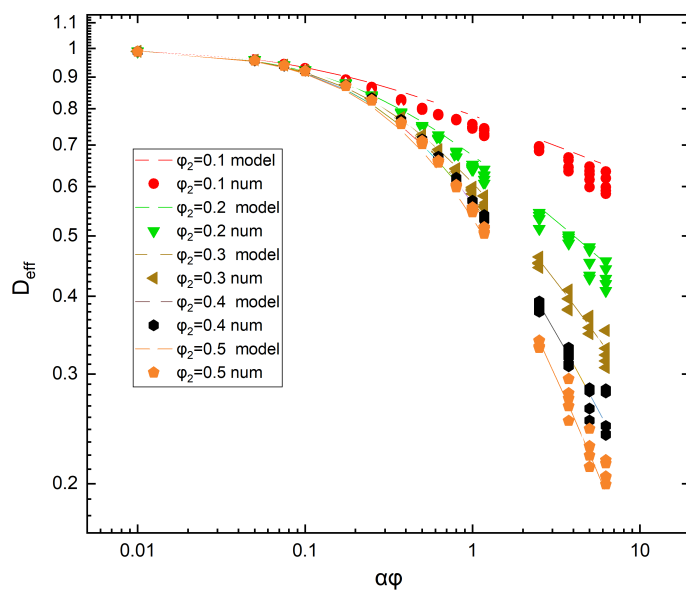
Σχήμα 3.44: Σύγκριση μαθηματικού θεωρητικού μοντέλου με αριθμητικά αποτελέσματα προσομοίωσης γεωμετρίας R=1.

$$Y = \frac{\phi_2^{1.2}}{0.6} \quad (3.12)$$

και

$$D_{eff} = (1 + \frac{\alpha\phi}{Y})^{-Y} \quad (3.13)$$

Από τις εικόνες (3.44,3.45) παρατηρούμε ότι τα μοντέλα που εξάγαμε είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων και επαληθεύονται. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων αυτής και της προηγούμενης ενότητας του 3ου κεφαλαίου έχουν προκύψει μοντέλα που υπολογίζουν με καλή ακρίβεια τη διαχυτότητα ενός υλικού για τις γεωμετρικές παραμέτρους ($\alpha\phi$, ϕ_2 , R) που θα θέσουμε. Παράλληλα έχουμε την επιλογή ορίζοντας τη διαχυτότητα και δύο από τις τρεις γεωμετρικές παραμέτρους να μπορούμε να προσδιορίσουμε και τη τρίτη.



Σχήμα 3.45: Σύγκριση μαθηματικού θεωρητικού μοντέλου με αριθμητικά αποτελέσματα προσο-
μοίωσης γεωμετρίας $R=2$.

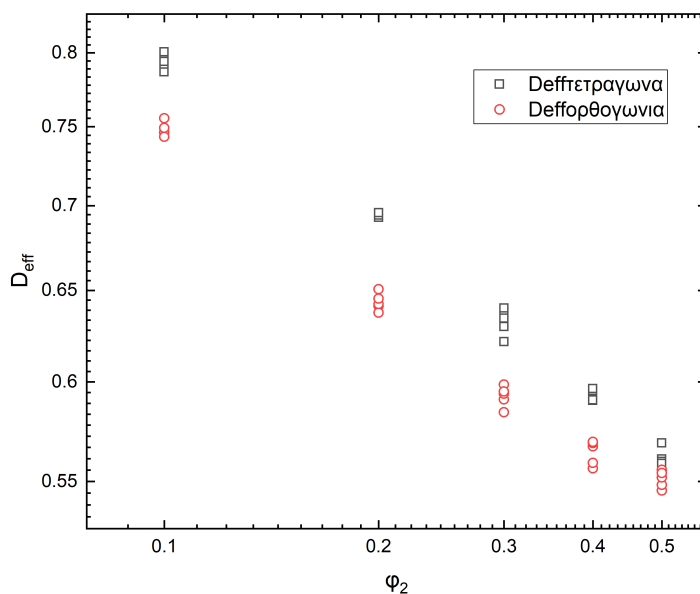
4 Συμπεράσματα

Στην διπλωματική εργασία διεξάχθηκαν προσομοιώσεις με σκοπό να διερευνηθεί η διάχυση μάζας σε σύνθετα υλικά συνδυασμένα με πληρωτικά υλικά τύπου φυλλιδίου, στα οποία τα φυλλίδια κατανέμονται εσωτερικά σε ορθογωνικού τύπου συσσωματώματα. Στο δεύτερο κεφάλαιο προηγούμενα αναλυτικά μοντέλα συγκρίθηκαν, συζητήθηκαν για το πως συσχετίζουν το συντελεστή βελτίωσης φραγμού BIF με τις γεωμετρικές παραμέτρους σε ομοιόμορφη κατανομή φυλλιδίων και αποτέλεσαν βάση για να συνεχιστεί περαιτέρω έρευνα για δισδιάστατες γεωμετρίες που έχουν την ιδιομορφία να χαρακτηρίζονται από ανομοιόμορφες κατανομές φυλλιδίων. Αναλύσαμε γεωμετρίες με:

1. ένα συσσωμάτωμα τοποθετημένο στο κέντρο
2. με 50 συσσωματώματα

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν για αυτές τις γεωμετρίες σε ένα ευρύ φάσμα βαθμού πλήρωσης $\alpha\phi$ (0.01-6.25) μπορούμε να πούμε ότι ο συντελεστής BIF εξαρτάται από τις παραμέτρους $\alpha\phi$ και ϕ_2 . Αποδείχθηκε ότι η αύξησή του $\alpha\phi$ ή του ϕ_2 προκαλεί εκθετική αύξηση του συντελεστή BIF για όλες τις γεωμετρίες. Επίσης καταλήξαμε στο πόρισμα ότι οι γεωμετρίες με κατανομές φυλλιδίων σε 50 συσσωματώματα σε σχέση με ένα κεντρικό συσσωμάτωμα, για ποσοστό εμβαδού $\phi_2 < 0.6$, επιτυγχάνουν καλύτερες τιμές BIF. Πιο συγκεκριμένα αν θέλουμε ένα σύνθετο υλικό που τα φυλλίδια που το ενισχύουν να κατανέμονται σε συγκεκριμένο % της συνολικής επιφάνειας τότε ενδείκνυται για να πετύχουμε μεγαλύτερη ιδιότητα φραγμού να χρησιμοποιήσουμε τη γεωμετρία με τα 50 συσσωματώματα. Αν θέλουμε να πετύχουμε ακόμη καλύτερα αποτελέσματα στη μείωση της διαχυτότητας, παρατηρήσαμε ότι οι γεωμετρίες με συσσωματώματα λόγου πλευρών $R=2$ είναι οι πλέον κατάλληλες όπως αποδεικνύεται στο σχήμα (4.1) καθώς για ίδιο $\alpha\phi$ πετυχαίνουν μικρότερη διαχυτότητα. Στη συνέχεια προτείναμε τις εξισώσεις (3.1) και (3.10) ως μαθηματικά μοντέλα για να προσεγγίσουμε τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων. Η πρώτη εξίσωση αφορά τις γεωμετρίες μοναδικού συσσωματώματος και βασίζεται στη παραδοχή ότι εντός του συσσωματώματος η διαχυτότητα εσωτερικά του συσσωματώματος δίνεται από το τύπο (2.9) και εξωτερικά είναι 1 και έτσι αθροίζοντας τις επιμέρους αντιστάσεις βρίσκουμε τη συνολική. Η δεύτερη προήλθε μετά από ανάλυση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων και εκφράζει το BIF σαν μια εκθετική συνάρτηση του ϕ_2 όπως εκφράζεται στις εξ. (3.9) και (3.12). Αυτή η εργασία αν και ασχολήθηκε με ανομοιόμορφες κατανομές έδωσε ώθηση για περισσότερη έρευνα και

δημιούργησε ερωτήματα και το ενδιαφέρον να εξεταστεί η ιδιότητα φραγμού για γεωμετρίες με ορθογώνια παραλληλόγραμμα συσσωματώματα με λόγο πλευρών μεγαλύτερο του 2 καθώς επίσης και σε τρισδιάστατες γεωμετρίες.



Σχήμα 4.1: Σύγκριση του D_{eff} των γεωμετριών $R=1$ με $R=2$ όπου $\alpha\phi=1$.

5 Παράρτημα

Παρακάτω παρουσιάζεται περιληπτικά τα αρχεία του OpenFOAM που χρειάζονται για να τρέξει το case και περιγράφουν μεταβλητές -συντελεστές. Μεταφέρθηκαν οι συνοριακές συνθήκες μέσω αντίστοιχων φακέλων και το πως ρυθμίσαμε διαφορές παραμέτρους του OpenFOAM για την επίλυση των cases.

5.1 Αρχεία τυπικού case OpenFOAM (0/T)

```
FoamFile {
    version      2.0;
    format       ascii;
    class        volScalarField;
    object       T;
    dimensions   [0 -3 0 0 1 0 0];
}

internalField      uniform 0.5;

boundaryField {
    top {
        type        fixedValue;
        value        uniform 0;
    }
    bottom {
        type        fixedValue;
        value        uniform 1;
    }
    left {
        type        cyclicAMI;
    }
    right {
        type        cyclicAMI;
    }
    front {
        type        empty;
    }
    back {
        type        empty;
    }
    internal {
        type        zeroGradient;
    }
}
```

5.2 Αρχεία τυπικού case OpenFOAM (system/controlDict)

```
FoamFile {
    version      2.0;
    format       binary;
    class        dictionary;
    location     "system";
    object       controlDict;
}

application      laplacianFoam;
startFrom        startTime;
startTime        0;
stopAt           endTime;
endTime          30;
deltaT           1;
writeControl      adjustableRunTime;
writeInterval     0.01;
purgeWrite        2;
writeFormat       binary;
writePrecision    16;
writeCompression  uncompressed;
timeFormat        general;
timePrecision     6;
runTimeModifiable true;
adjustTimeStep    yes;
maxCo             1.0;
maxDeltaT         1;
```

5.3 Αρχεία τυπικού case OpenFOAM (system/fvSchemes)

```
FoamFile {
    version      2.0;
    format       ascii;
    class        dictionary;
    location     "system";
    object       fvSchemes;
}

ddtSchemes {
    default      steadyState;
}

gradSchemes {
    default      Gauss linear;
    grad(T)      Gauss linear;
}

divSchemes {
    default      none;
}

laplacianSchemes {
    default      none;
    laplacian(DT,T) Gauss linear orthogonal;
}

interpolationSchemes {
    default      linear;
}

snGradSchemes {
    default      corrected;
}

fluxRequired {
    default      yes;
    T;
}
```

5.4 Αρχεία τυπικού case OpenFOAM (constant/fvSolution)

```
FoamFile {
  version      2.0;
  format       ascii;
  class        dictionary;
  location     "system";
  object       fvSolution;
}
solvers {
  T {
    preconditioner  FDIC;
    solver          GAMG;
    mergeLevels     1;
    smoother        GaussSeidel;
    agglomerator     faceAreaPair;
    nCellsInCoarsestLevel  2;
    nPreSweeps      3;
    nPostSweeps     2;
    nFinestSweeps   2;
    tolerance       1e-10;
    relTol          0;
  }
}
SIMPLE {
  nNonOrthogonalCorrectors  2;
  consistent                yes;
  residualControl {
    T                        1e-9;
  }
}
```

5.5 Αρχεία τυπικού case OpenFOAM (constant/transportProperties)

```
FoamFile {  
    version      2.0;  
    format       ascii;  
    class        dictionary;  
    location     "constant";  
    object       transportProperties;  
}  
  
DT             DT [ 0 2 -1 0 0 0 0 ] 1;
```


Βιβλιογραφία

- [1] Mengna Chen, Xuelong Chen, Caiyan Zhang, Baozheng Cui, Zewen Li, Dongyu Zhao, and Zhe Wang. Kaolin-enhanced superabsorbent composites: Synthesis, characterization and swelling behaviors. *Polymers*, 13(8), 2021.
- [2] Oxygen barrier properties of biaxially oriented polypropylene/polyvinyl alcohol blend films. *Polymer*, 45(5):1599–1607, 2004.
- [3] WILLIAM D.CALLISTER JR. *ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ*.
- [4] Sung-Chiun Shiu and Jia-Lin Tsai. Characterizing thermal and mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 56:691–697, 2014.
- [5] T. D. Papathanasiou A. Tsiantis. 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):521–530, 2019.
- [6] Lawrence A.Nielsen. Models for the permeability of filled polymer systems .<https://doi.org/10.1080/10601326708053745>. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, pages 929–942, 1967.
- [7] Gerald Rosen R. Aris. The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts. *Bulletin of Mathematical Biology*, 38:95—96, 1975.
- [8] E.L. Cussler, Stephanie E. Hughes, William J. Ward, and Rutherford Aris. Barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 38(2):161–174, 1988.
- [9] E.L.Cussler Nancy K.Lape, Eric E.Nuxoll. Polydisperse flakes in barrier films. *Journal of Membrane Science*, 236(10):29–37, 2004.
- [10] A. Tsiantis and T.D. Papathanasiou. The barrier properties of flake-filled composites with precise control of flake orientation. *Materials Sciences and Applications*, 8:234–246, 2017.
- [11] T. F. Nagy and P. M. Duxbury. Permeability and conductivity of platelet-reinforced membranes and composites. 2002.
- [12] A novel fastrsa algorithm: Statistical properties and evolution of microstructure. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 534, 2019.