

ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΩΝ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΞΑΙΤΙΑΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΜΙΚΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΝ (MICRO CLUSTERS) ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΟΥΣ

Α.Δ. Παπαθανασίου¹, Α. Τσιαντής²

¹ Καθηγητής Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Πεδίον Άρεως,
38334, Βόλος, athrapathan@uth.gr

² Υποψήφιος Διδάκτορας Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, ,
Πεδίον Άρεως, 38334, Βόλος, a.tsiantis@thessaly.gov.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετάται η επίδραση της παρουσίας των πληρωτικών υλικών (fillers) τα οποία χρησιμοποιούνται σε σύνθετα υλικά προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες τους. Συγκεκριμένα διερευνάται τα κατά πόσο η δημιουργία μικροσυσσωμάτων (micro clusters) στο εσωτερικό τέτοιων υλικών κατά τις διεργασίες μορφοποίησης τους αλλοιώνει τις ιδιότητες τους. Για την μελέτη αυτή δημιουργήθηκαν πρότυπες γεωμετρίες με διαφορετικά χαρακτηριστικά σε ότι αφορά τον βαθμό πλήρωσης (φ) καθώς επίσης και τον βαθμό συσσωμάτωσης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπάρχει συσχέτιση δεύτερου βαθμού μεταξύ των μακροσκοπικών ιδιοτήτων των υλικών όπως η διαπερατότητα και η διαχυτότητα και των μικροσκοπικών ιδιοτήτων όπως ο βαθμός συσσωμάτωσης. Βλέπουμε ότι η δημιουργία συσσωμάτων επηρεάζει τις ιδιότητες των υλικών αυτών, με αποτέλεσμα τη παρουσίαση μεταβλητότητας κατά τη διαδικασία της παραγωγής τους.

Λέξεις Κλειδιά:

Σύνθετα υλικά, composites, extruded plastics, thermoplastics, diffusivity, permeability

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα διφασικά υλικά όπου η μια φάση αποτελεί τη μήτρα του υλικού και η άλλη φάση είναι το πληρωτικό υλικό παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για την επιστήμη των υλικών δεδομένης της ευρείας χρήσης τους και του μεγάλου αριθμού των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη κατασκευή τους. Ενδεικτικά αναφέρουμε τα εξωθούμενα (extruded) πλαστικά τα ενισχυμένα θερμοπλαστικά, τα θερμοσκληρυνόμενα, τα μηχανικώς αναμεμιγμένα θερμοπλαστικά, πλαστικά τροποποιημένα με καουτσούκ κ.α. [1].

Η μελέτη των ιδιοτήτων αυτής της κατηγορίας υλικών και ειδικότερα ο τρόπος που μεταβάλλονται οι μακροσκοπικές ιδιότητες τους όπως η διαχυτότητα, ο θερμικός συντελεστής η διαπερατότητα κ.α. σε σχέση με το ποσοστό πλήρωσης, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των πληρωτικών υλικών, αλλά και εξαιτίας δημιουργίας συσσωμάτων (microclusters) σε επίπεδο μικροδομής στο εσωτερικό τους, είναι κρίσιμης σημασίας αφού οι προαναφερόμενες παράμετροι επηρεάζουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες των υλικών αυτών.

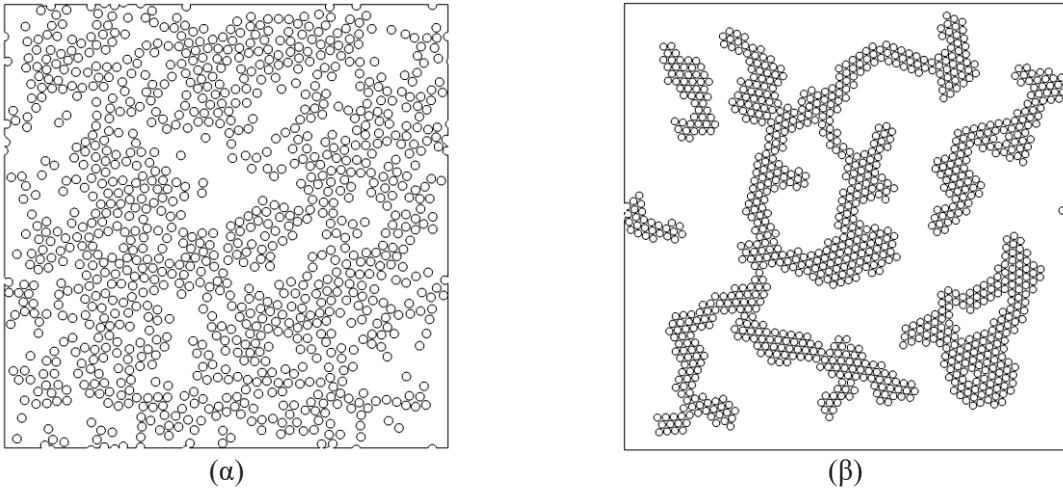
Για τη μελέτη της επίδρασης των μικροδομών δημιουργήθηκε ένα δισδιάστατο αριθμητικό μοντέλο κατά το οποίο σε ένα πρότυπο περιοδικό υπολογιστικό κελί (periodic unit cell) προστίθενται N σωματίδια διαμέτρου d τα οποία βρίσκονται σε θερμοκρασία T και αφήνονται να κινηθούν υπό την επίδραση ενός δυναμικού Lennard-Jones οριζόμενο ως

$$U(r) = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{part}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{part}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

όπου ε είναι μια μονάδα δυναμικής ενέργειας ενός μορίου ενώ για τη θερμοκρασία T ισχύει

$$T = \frac{k_B \cdot T_{real}}{\varepsilon} \quad (2)$$

όπου (k_B) η σταθερά του Boltzmann. Η αρχική κατανομή μπορεί να είναι είτε διατεταγμένη (ordered) ή να έχει δημιουργηθεί τυχαία με RSA (Random Sequential Adsorption). Για τον υπολογισμό της τελικής διαμόρφωσης χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος *Metropolis Monte-Carlo* κατά τον οποίο κάθε νέα διαμόρφωση είναι το αποτέλεσμα μιας διαδικασίας Markov όπου σε κάθε βήμα επιλέγεται μια νέα τυχαία θέση ενός τυχαίου σωματιδίου και υπολογίζεται το νέο δυναμικό U της διαμόρφωσης των σωματιδίων. Η νέα θέση απορρίπτεται ή μη μετά από σύγκριση με την πιθανότητα e^{-kT} . Μετά από M βήματα όπου η διαμόρφωση φτάνει σε ένα τελικό σημείο κατά το οποίο οι ιδιότητες της ανακυκλώνονται (συνήθως $M > 4 \cdot 10^6$) δημιουργείται η τελική γεωμετρία προς επίλυση χρησιμοποιώντας λογισμικό το οποίο κατασκευάστηκε για αυτό τον σκοπό και επιλύεται το πρόβλημα ορίζοντας τις συνοριακές συνθήκες.



Εικόνα 1. Τυπικές γεωμετρίες συσσωματωμάτων. (α) $T=0.5$, $\phi=0.5$, (β) $T=0.1$, $\phi=0.2$.

2. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

2.1 Υπολογισμός διαπερατότητας (Permeability)

Για τα προβλήματα διαπερατότητας ο αριθμός Reynolds ($Re = \frac{u_0 h}{\nu}$) ορίστηκε έτσι ώστε να υπάρχει έρπουσα ροή ($Re \ll 1$). Αυτό έγινε προκειμένου να υπάρχει παντού μόνιμη, στρωτή και ασυμπίεστη ροή. Στη συνέχεια επιλύθηκαν οι αντίστοιχες εξισώσεις Navier-Stokes.

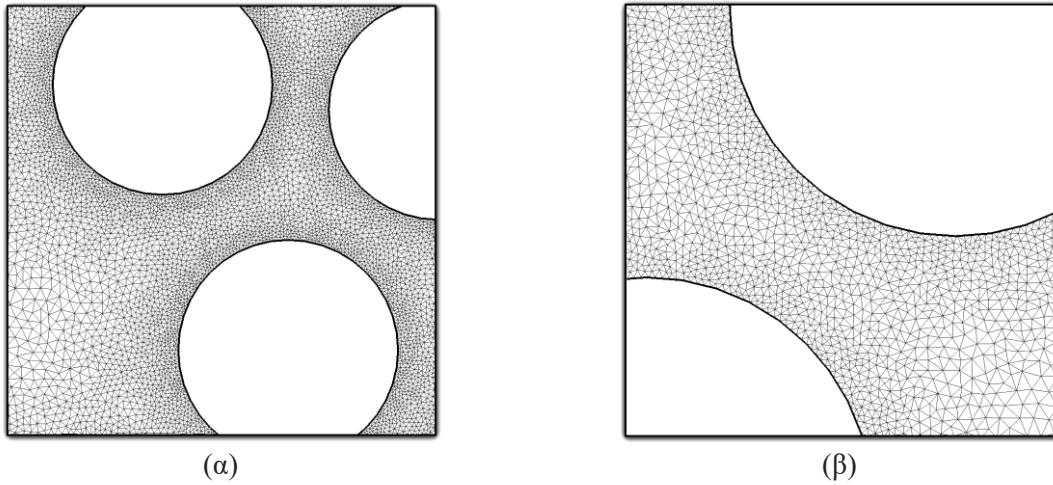
$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) = -\nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (4)$$

Για την επίλυση των εξισώσεων της ροής επιλέχθηκε το υπολογιστικό περιβάλλον του ανοικτού κώδικα OpenFOAM στον οποίο η ερευνητική μας ομάδα έχει σημαντική εμπειρία. Η επίλυση στηρίχθηκε στη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων ελέγχου και για την αύξηση της ακρίβειας των υπολογισμών παράγωγοι 2^{ης} και 3^{ης} τάξης επιλέχθηκαν για την διακριτοποίηση των διαφορικών εξισώσεων. Ο χρονικός όρος στις εξισώσεις Navier-Stokes κρατήθηκε σε όλους τους υπολογισμούς για να μπορεί να ελεγχθεί η μονιμότητα των υπολογιστικών λύσεων. Η κλασική μέθοδος SIMPLE επιλέχθηκε για την σύνδεση της πίεσης και της ταχύτητας κατά τη λύση των μη-γραμμικών εξισώσεων.

Οι γεωμετρίες της εικόνας 2 παρήχθησαν υπολογιστικά με κώδικα που αναπτύχθηκε ειδικά για τους σκοπούς της προσομοίωσης στη γλώσσα script του προγράμματος δημιουργίας πλέγματος GMSH. Ιδιαίτερη μέριμνα λήφθηκε για την κάλυψη των οριακών στρωμάτων με πλέγμα κατάλληλης πυκνότητας. Έγινε κατάλληλη μελέτη ακρίβειας πλέγματος και σε όλες τις περιπτώσεις

δημιουργήθηκαν γεωμετρίες με >500k κελιά και με πύκνωση γύρω από τις περιοχές καμπυλότητας για καλύτερη κάλυψη της γεωμετρίας. Επίσης κατά τον υπολογισμό προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα υπερπύκνωσης επιλέχθηκε μια απόσταση ασφαλείας μεταξύ των δίσκων ίση με $R_{safe}=r \cdot 5\%$.



Εικόνα 2. Τυπικό πλέγμα. Φαίνεται η πύκνωση των υπολογιστικών κελιών.

2.2 Υπολογισμός Διαχυτότητας (Diffusivity)

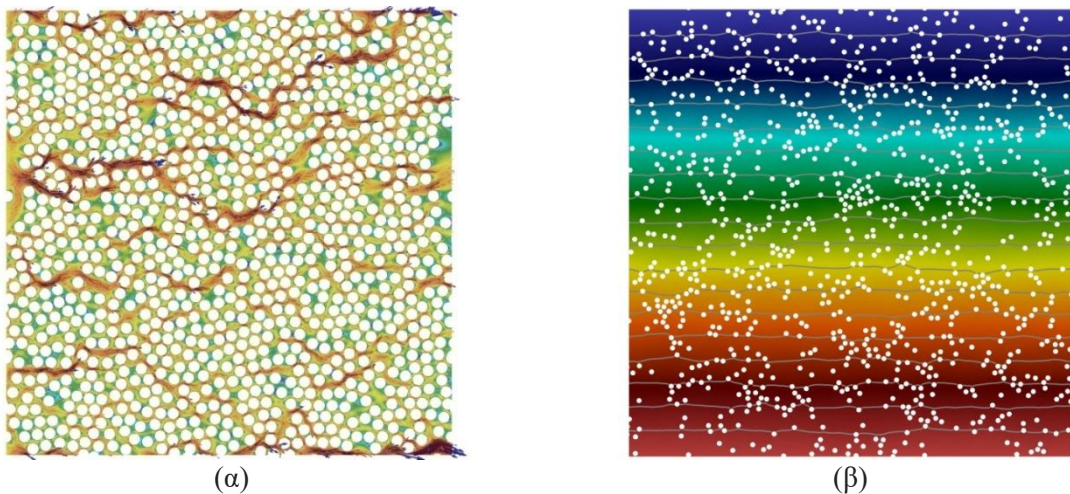
Για τον υπολογισμό της διαχυτότητας χρησιμοποιήθηκε ο solver LaplacianFoam μετά από κατάλληλες αλλαγές για τον υπολογισμό συγκεντρώσεων. Επιλύθηκε η εξίσωση της διάχυσης $\nabla^2 C = 0$ και θεωρήθηκε ότι το πληρωτικό υλικό είναι μη διαπερατό και ότι στην επιφάνεια των δίσκων ισχύει ότι $\partial C / \partial \mathbf{n} = 0$. Για τον υπολογισμό του ρυθμού διάχυσης επιλύθηκε στις μη περιοδικές επιφάνειες του κελιού η εξίσωση της ροής μάζας

$$J_n = -D_0 \int_0^L \left(\frac{\partial C}{\partial \mathbf{n}} \right) dx \quad (5)$$

όπου n το διάνυσμα της ροής, (L) το πλάτος του μοναδιαίου κελιού και D_0 ο συντελεστής διάχυσης της μήτρας. Αν ορίσουμε ως D_{eff} την φαινόμενη διάχυση ενός ισοδύναμου αντιπροσωπευτικού υλικού, εξισώνοντας αυτή τη ροή με εκείνη που λαμβάνεται από το νόμο του Fick, έχουμε

$$D_{eff} = \frac{H D_0}{\Delta C \cdot L} \int_0^L \left(\frac{\partial C}{\partial \mathbf{n}} \right) dx \quad (6)$$

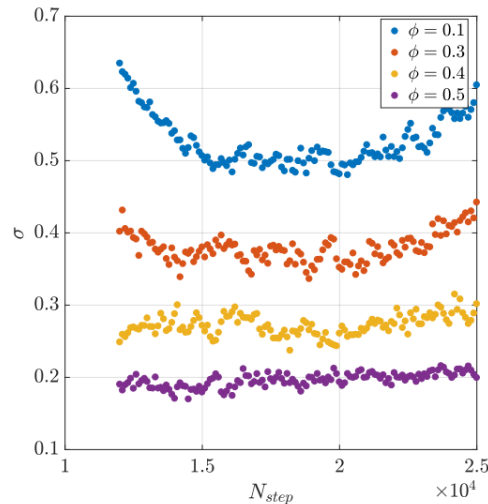
όπου (H) το ύψος του κελιού.



Εικόνα 3. Τυπικά αποτελέσματα. (α) Προφίλ ταχύτητας ροϊκού πεδίου. (β) Ισουψείς (contour) συγκέντρωσης [C]

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Μια πρώιμη προσπάθεια να διερευνηθεί αριθμητικά η επίδραση των συσσωμάτων στην διαπερατότητα με τη χρήση στατιστικών εργαλείων εκτελέστηκε από τους Chen και Παπαθανασίου [2], υποδεικνύοντας μια ουσιαστική εξάρτηση των τάσεων διαπερατότητας με το διάκενο των ινών, ωστόσο δεν εισήχθη κανένα μέτρο της υποκείμενης μικροδομής. Από την αντίστοιχη επίλυση μας των παραπάνω περιπτώσεων βλέπουμε ότι υπάρχει μια συσχέτιση της μικροδομής και ιδιαίτερα του βαθμού συσσωμάτωσης με τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού. Στην εικόνα 4 βλέπουμε ένα τέτοιο διάγραμμα στο οποίο εμφανίζεται η μεταβολή του ρυθμού διάχυσης σε σχέση με την εξέλιξη των γεωμετρικών διαμορφώσεων.



Εικόνα 4. Μεταβολή του ρυθμού διάχυσης σε σχέση με την εξέλιξη της γεωμετρικής διαμόρφωσης στο βήμα N σε διάφορα ϕ και $T=0.5$.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήθηκε η επίδραση της μικροδομής και συγκεκριμένα της δημιουργίας μικροσυσσωμάτων στις μακροσκοπικές ιδιότητες σύνθετων υλικών σε γεωμετρίες που κατασκευάστηκαν, έτσι ώστε να δημιουργηθούν συσσωματώματα υπό την επίδραση συνδυασμών θερμοκρασιών T και βαθμών πλήρωσης (ϕ).

Από τα αποτελέσματα έγινε κατανοητό ότι υπάρχει μια επίδραση στις ιδιότητες ανάλογα με το βαθμό συσσωμάτωσης. Έτσι ανάλογα με το βαθμό δημιουργίας microclusters βλέπουμε ότι μεταβάλλεται ο ρυθμός διάχυσης ειδικότερα στις μικρές θερμοκρασίες όπου είναι έντονη η εμφάνιση συσσωματωμάτων. Σε ότι αφορά τη διαπερατότητα ισχύουν αντίστοιχα αποτελέσματα τα οποία δείχνουν ότι σε μικρές θερμοκρασίες είναι έντονη η δημιουργία διαδρομών εντός του υλικού όπου η τοπική ταχύτητα αυξάνει. Επίσης βλέπουμε ότι ο κύριος όγκος του ρευστού δεν διαπερνά το διάκενο μεταξύ των δίσκων οι οποίοι έχουν συσσωματωθεί.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι δεν αρκεί απλά να λαμβάνεται υπόψη κατά τη δημιουργία ενός σύνθετου υλικού μόνο ο βαθμός πλήρωσης αλλά πρέπει και να δίνεται μεγάλη σημασία στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μετά τη δημιουργία του διότι αυτές μπορεί να μεταβάλλουν τη μικροδομή και κατά συνέπεια τις ιδιότητες του.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Chang D A E Han, A Subsidiary, and Harcourt Brace. *Multiphase Flow in Polymer Processing*. 1981.
- [2] Xiaoming Chen and Thanasis D. Papathanasiou. The transverse permeability of disordered fiber arrays: A statistical correlation in terms of the mean nearest interfiber spacing. *Transport in Porous Media*, 71(2):233-251, 2008.

- [3] Alain Dufresne. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. *Molecules*, 15(6):4111-4128, 2010.
- [4] Alain Dufresne and Jean Yves Cavaille. Clustering and percolation effects in microcrystalline starch-reinforced thermoplastic. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 36(12):2211-2224, 1998.
- [5] Bernd Weidenfeller, Michael Hofer, and Frank R. Schilling. Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(4):423-429, 2004.
- [6] Bernd Weidenfeller, Mathias Anhalt, and Stefan Kirchberg. Thermal diffusivity and mechanical properties of polymer matrix composites. *Journal of Applied Physics*, 112(9), 2012.

THE EFFECT OF THE PRECENCE OF FILLER MICROCLUSTERS IN THE EFFECTIVE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS

A.D. Papathanassiou¹, A. Tsiantis²

¹ Professor of the Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, Pedion Areos, 38334, Volos, athpapathan@uth.gr

² PhD Candidate, Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, Pedion Areos, 38334, Volos, a.tsiantis@thessaly.gov.gr

SUMMARY

We study the effect of the presence of fillers used in composites to improve their properties. In particular, it is investigated whether the creation of micro clusters within such materials during their forming processes alters their properties. For this study, periodic 2D geometries were created with different characteristics in terms of the degree of filling (φ) as well as the degree of agglomeration. The results show that there is a second degree correlation of the macroscopic properties of the materials such as permeability and diffusivity with respect to microscopic properties such as the degree of agglomeration. We see that the formation of aggregates can affect the properties of these materials, resulting in the presentation of variability during the process of their production.

From the results it is understood that there is an effect on the effective properties of composite materials depending on the degree of aggregation. Thus, depending on the degree of creation of microclusters, we see that the rate of diffusion varies especially in small temperatures where aggregate appearance is pronounced. In terms of permeability there are corresponding results which show that at low temperatures paths within the material are created where the local speed increases. We also see that the bulk of the fluid does not penetrate the gap between the agglomerated disks.

It becomes clear that it is not sufficient to take into account, when creating a composite material, only the degree of filling but we also see the importance of the processes that take place during and after the material creation and which may alter its properties by causing changes in the material microstructure.