

Προσομοίωση πολλαπλής κλίμακας φυσικοχημικών
διεργασιών σε ταμιευτήρες υδρογονανθράκων και άλλα
πορώδη μέσα

Διδακτορική διατριβή από τον
Μαυρίκιο Γ. Πολίτη
Χημικό Μηχανικό

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

Κοζάνη
17 Φεβρουαρίου 2009

Υποβλήθηκε για την απόκτηση του τίτλου του
Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας

Επιβλέπων: Ευστάθιος Κικκινίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Copyright © 2009 Μαυρίκιος Πολίτης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ευστάθιος Κικκινίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθανάσιος Στούμπος, Ερευνητής Α'

Ιωάννης Μπάρτζης, Καθηγητής

Αφιέρωση

Στη μνήμη του πατέρα μου

Ευχαριστίες

Είμαι ιδιαίτερα υπόχρεος στον επιβλέποντα της διατριβή μου [1], Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ευστάθιο Κικκινίδη για όλη του τη βοήθεια και καθοδήγηση. Ουσιαστικά η διατριβή αυτή αποτελεί κοινή προσπάθεια και παρά το προφανές σχόλιο ότι όλοι οι διδακτορικοί φοιτητές έχουν επιβλέποντες ακριβώς για να τους υποστηρίξουν, αυτό δε μειώνει το χρόνο και τον κόπο που διέθεσε για να ολοκληρωθεί αυτή η διατριβή και νομίζω ότι του πρέπει περισσότερη αναγνώριση από μια απλή 'ευχαριστία'. Η γνωριμία και συνεργασία μας ήταν από τις ευτυχέστερες στιγμές μου και θα τον θεωρώ πάντα δάσκαλο και πνευματικό μου πατέρα.

Ευχαριστώ τον Δρ. Mark Ackley της εταιρείας Praxair Inc. (Research & Development Laboratory) για την ευκαιρία που μου δόθηκε, στα πλαίσια της ερευνητικής συνεργασίας που είχε με τον επιβλέποντα καθηγητή μου, να ασχοληθώ με τόσο ενδιαφέροντα προβλήματα, μέρος των οποίων παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή.

Είμαι ευγνώμων στον Δρ. Αθανάσιο Στούμπο και Δρ. Μιχάλη Καινουργιάκη του ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος' για τη συνεργασία και υποστήριξη. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους με βοήθησαν άμεσα η έμμεσα για την ολοκλήρωση αυτής της διατριβής και ιδιαίτερα τον επικεφαλής του εργαστηρίου Ανόργανων Υλικών του ΕΚΕΤΑ/ΙΤΧΗΔ Δρ. Βασίλη Ζασπάλη και όλους τους συναδέλφους στην ομάδα του για την απρόσκοπτη συνεργασία και φιλοξενία.

Τίποτα δε θα μπορούσα να κάνω εάν δεν είχα την τεράστια ηθική και ουσιαστική συμπαράσταση από την σύντροφό μου Αντιγόνη: της είμαι ευγνώμων για την μεγαλοψυχία της. Θα ήθελα να την ευχαριστήσω μαζί με τους γονείς της, Δημήτρη και Βούλα, ουσιαστικά δεύτερους γονείς μου, για όλες τις θυσίες που έχουν κάνει ώστε να μου δοθεί η δυνατότητα να ασχοληθώ απερίσπαστος με την αναζήτηση της γνώσης.

Πίνακας Περιεχομένων

Αφιέρωση	iv
Ευχαριστίες	v
Πίνακας Περιεχομένων	vi
Κατάλογος Πινάκων	ix
Κατάλογος Σχημάτων	x
Βασικές συντομογραφίες	xiv
Σύνοψη.....	xv
Βασική συνεισφορά και κύρια εγχειρήματα	xvi
Κεφάλαιο 1.	19
Εισαγωγή & Ανασκόπηση	19
Κίνητρα και στόχοι	19
Ιστορική Ανασκόπηση	21
Κεφάλαιο 2.	24
Πορώδη ετερογενή υλικά.....	24
2.1 Μορφολογική περιγραφή της μικροδομής.....	24
2.1.1 Πορώδη μέσα, ορισμός	24
2.1.2 Βασικές Παραδοχές.....	25
2.2 Συναρτήσεις συσχέτισης και στατιστικά μέτρα	25
2.2.1 Συναρτήσεις Χωρικής Συσχέτισης	25
2.2.2 Συναρτήσεις Συσχέτισης Επιφανείας.....	29
2.2.3 Συναρτήσεις γραμμικού ίχνους.....	29
2.2.4 Συναρτήσεις κατανομής μεγέθους χορδών	30
2.2.5 Συναρτήσεις κατανομής μεγέθους πόρων	30
Κεφάλαιο 3.	31
Χαρακτηρισμός της Μικροδομής	31
3.1 Σκέδαση μικρής γωνίας.....	31
3.2 Μέθοδοι απεικόνισης	32
3.2.1 Οπτική Μικροσκοπία	32
3.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία.....	33
3.2.3 Μικροσκοπία Ατομικής Ακίδας.....	34
3.2.4 Μικροσκοπία Οπτικής Συνεστίασης.....	34
3.2.5 Μαγνητική Τομογραφία	35

3.2.6 Τρισδιάστατη τομογραφία ακτινών Χ.....	35
3.3 Τεχνικές ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας	36
3.3.1 Επεξεργασία εικόνας	38
3.3.2 Κατωφλίωση εικόνας	38
3.4 Υπολογισμός ιδιοτήτων μεταφοράς.....	41
3.4.1 Υπολογισμός Διάχυσης με τυχαίο περίπατο	41
3.5 Υπολογισμός διαπερατότητας με πεπερασμένες διαφορές.....	51
Κεφάλαιο 4.	54
Ψηφιακή ανακατασκευή.....	54
4.1 Μέθοδοι απευθείας απεικόνισης	54
4.2 Ανασύνθεση διεργασίας	55
4.3 Μέθοδοι ανασύνθεσης επικαλυπτόμενων και μη- σφαιρών	57
4.4 Αλγόριθμος Lubachevsky–Stillinger (L-S).....	61
4.5 Τροποποίηση του αλγόριθμου L-S για πυκνές πολύ-διάσπαρτες συναθροίσεις σφαιρών	66
4.6 Συσσωμάτωση κόκκων (Grain Consolidation)	74
4.7 Στατιστικές μέθοδοι	77
4.7.1 Μέθοδος πεδίων Gauss	77
4.7.2 Μέθοδος κλασματικής κίνησης Brown (fBm)	78
4.7.3 Μέθοδος Μέγιστης Εντροπίας - Maximum Entropy (MaxEnt)...	79
4.7.4 Μέθοδος Προσομοιωμένης Ανόπτησης.....	80
4.8 Υβριδικές μέθοδοι	84
Κεφάλαιο 5.	86
Εφαρμογές της Μεθοδολογίας Ανακατασκευής.....	86
5.1 Επιλογή παραμέτρων στοχαστικής ανακατασκευής.....	86
5.2 Ανακατασκευή πετρώματος ταμειυτήρα υδρογονανθράκων	89
5.3 Ανακατασκευή Ηλεκτρόδιο ανόδου κυψέλης καυσίμου και Κεραμικά φίλτρα σωματιδίων.....	94
5.3.2 Μελέτη κατανομής μεγέθους χορδών κενού και στερεού χώρου	100
5.4 Ανακατασκευή προσροφητικού υλικού για διαχωρισμούς αερίων.	108
5.5 Διάχυση σε πυκνές συσσωματώσεις πολυ-διάσπαρτων σφαιρών	113
Κεφάλαιο 6.	118
Προσομοίωση Πολλαπλής κλίμακας.....	118

6.1 Ανακατασκευή ετερογενών υλικών	118
6.2 Εφαρμογή ανακατασκευής προσροφητικού υλικού	119
6.2.1 Στοχαστική ανακατασκευή της πυκνής φάσης.....	121
6.2.2 Στοχαστική ανακατασκευή της περιοχής κοιλοτήτων (vugs) ...	123
6.3 Δημιουργία της ‘σύνθετης’ περιοχής/υλικού.....	125
6.4 Μελέτη διάχυσης στις ανασχηματισμένες δομές	128
Κεφάλαιο 7.....	130
Συμπεράσματα	130
Μελλοντική Εργασία	133
Βιβλιογραφία	135

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά των υλικών και παράμετροι ανακατασκευής.....	93
Πίνακας 2: Σύγκριση διαπερατότητας: πειραματική μέτρηση υλικού και προσομοίωση στην ανακατασκευασμένη δομή	93
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά των υλικών και παράμετροι ανακατασκευής.....	95
Πίνακας 4: Αποτελέσματα διαπερατότητας: πειραματικές μετρήσεις και προσομοίωση.....	99
Πίνακας 5: SiC-2 πειραματικές μετρήσεις και προσομοίωση διαπερατότητας	105
Πίνακα 6: Σύνοψη αποτελεσμάτων μελέτης διάχυσης	112
Πίνακας 7: Αποτελέσματα μελέτης διάχυσης	128

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1-1: Χαρακτηριστικές κλίμακες ενδιαφέροντος σε πορώδες υλικό, μικροσκοπική, μεσοσκοπική και μακροσκοπική	21
Σχήμα 1-2: Συνάθροιση του υλικού ανάλογα με την κλίμακα	22
Σχήμα 2-1. Αναπαράσταση των κυρίων συνιστωσών που προσδίδουν τις δομικές ιδιότητες ενός πορώδους μέσου	26
Σχήμα 3-1. Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης από SAS μέτρηση πορώδους υλικού (ύαλος Vycor)	32
Σχήμα 3-2: Διαδικασία ψηφιοποίησης του υλικού σε βήματα από την εικόνα μικροσκοπίας στο δυαδικό αρχείο κειμένου.....	37
Σχήμα 3-3: Μηχανισμοί διάχυσης - μεταφοράς.....	42
Σχήμα 3-4: Βήμα-βήμα τυχαίος περίπατος σημειακών ιχνηθετών σε πορώδες πεδίο.	44
Σχήμα 3-5: Μέση τιμή του τετραγώνου μετατόπισης $\langle \xi^2 \rangle$ σε σχέση με την αδιάστατη απόσταση που διανύθηκε, s/l_e	45
Σχήμα 3-6: Τροχιές μορίων σε πεδίο απουσία πορώδους μέσου (a) όταν δεν υπάρχει παραμονή των μοριακών ταχυτήτων και (b) όταν υπάρχει ($Kn \ll 1$)....	49
Σχήμα 3-7: Αδιάστατη μέση τιμή του τετραγώνου της μετατόπισης ως προς την αδιάστατη μετατόπιση για τρεις τιμές της γωνίας ω (π , $\pi/2$, $\pi/4$).....	50
Σχήμα 4-1: Τυχαία συνάθροιση σφαιρών με τη μέθοδο βαλλιστικής εναπόθεσης	59
Σχήμα 4-2: Σύγκρουση σκληρών σφαιρών. Τα ανύσματα δείχνουν την αλλαγή των ταχυτήτων κάθε σωματιδίου στο ίδιο επίπεδο μόνο για λόγους ευκρίνειας στο παράδειγμα.....	64
Σχήμα 4-3: Στιγμιότυπα δημιουργίας πυκνών μονο-διάσπαρτων τυχαίων συναθροίσεων σφαιρών με τον αλγόριθμο L-S	66
Σχήμα 4-4 . Δισ-διάσπαρτη τυχαία συνάθροιση σφαιρών για κλάσμα όγκου μικρών σφαιρών, $x=0.1$	68
Σχήμα 4-5: Πορώδες, ε , σε δισ-διάσπαρτες συνάθροιση σφαιρών σε σχέση με τον κλάσμα όγκου μικρών σφαιρών, x	70

Σχήμα 4-6: Συναρτήσεις συσχέτισης δύο σημείων για διάφορες τιμές του κλάσματος όγκου των μικρών σφαιρών, x : (a) $R_1/R_2=2.5$, (b) $R_1/R_2=5$ και (c) $R_1/R_2=10$	72
Σχήμα 4-7: . Εξέλιξη της διεργασίας στερεοποίησης κόκκων.....	74
Σχήμα 4-8: Απόσταση προς ακτίνα σωματιδίου και συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων για επικαλυπτόμενες και μη- επικαλυπτόμενες τυχαίες συναθροίσεις σφαιρών	76
Σχήμα 4-9: . Εξέλιξη της μικροδομής με την κλασσική (αριστερά) και υβριδική (δεξιά), SA.....	85
Σχήμα 5-1: Επίδραση του φίλτρου ανισοτροπικής στην SEM προσροφητικού υλικού.....	88
Σχήμα 5-2: Ψηφιοποιημένη εικόνα SEM κιμωλίας	90
Σχήμα 5-3: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης ψηφιοποιημένης εικόνας SEM και ανακατασκευασμένων δομών κιμωλίας Βόρειας Θάλασσας: (a) Κιμωλία-Bekri (b) Κιμωλία-Talukdar	91
Σχήμα 5-4: Ψηφιοποιημένος στερεός χώρος για την κιμωλία Βόρειας Θάλασσας	92
Σχήμα 5-5: Σχηματοποιημένη διαδικασία ανακατασκευής για την κεραμικο-μεταλλική άνοδο	95
Σχήμα 5-6: Ψηφιοποιημένη SEM εικόνα και συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του Ni-YSZ (Το στερεό φαίνεται με λευκό).....	96
Σχήμα 5-7: Ψηφιοποιημένη SEM εικόνα και συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του SiC (Το στερεό φαίνεται με λευκό)	96
Σχήμα 5-8: 3D δομή, υβριδική μέθοδος (μόνο το στερεό αναπαρίσταται για ευκρίνεια).	97
Σχήμα 5-9: 3D δομή, κλασσική SA μέθοδος (μόνο το στερεό αναπαρίσταται για ευκρίνεια).	97
Σχήμα 5-10: Σχηματική αναπαράσταση της ανέλιξη της μικροδομής με τη μέθοδο SA, στο παράδειγμα το SiC.....	98
Σχήμα 5-11: Κατανομή μεγέθους χορδών κενού χώρου (πόρων) Ni-YSZ.....	101
Σχήμα 5-12: Κατανομή μεγέθους χορδών στερεού χώρου Ni-YSZ.....	101
Σχήμα 5-13: Κατανομή μεγέθους χορδών κενού χώρου για το SiC.....	102
Σχήμα 5-14: Κατανομή μεγέθους χορδών στερεού χώρου για το SiC	103

Ψηφιοποιημένη SEM εικόνα και συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του SiC-2	104
Σχήμα 5-16: Ανακατασκευασμένη 3D δομή, (a) υβριδική μέθοδος και (b) κλασσική SA για το SiC-2.....	105
Σχήμα 5-17: Κατανομή μεγέθους χορδών κενού χώρου για το SiC-2.....	106
Σχήμα 5-18: Κατανομή μεγέθους χορδών στερεού χώρου για το SiC-2	106
Σχήμα 5-19: Τελικές ψηφιοποιημένες εικόνες	109
Σχήμα 5-20: Συναρτήσεις συσχέτισης των δειγμάτων του προσροφητικού υλικού και ο μέσος όρος τους	110
Σχήμα 5-21: Σύγκριση εικόνων SEM και στοχαστικής ανακατασκευής, δείγμα 1 του προσροφητικού υλικού.....	111
Σχήμα 5-22: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανακατασκευασμένης δομής. Οι εικόνες δεν είναι σε κλίμακα για μεγαλύτερη ευκρίνεια.....	111
Σχήμα 5-23: Πορώδες για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 2.5$	114
Σχήμα 5-24: Συντελεστής διάχυσης D (m^2) για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 2.5$	114
Σχήμα 5-25: Πορώδες για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 5$	115
Σχήμα 5-26: Συντελεστής διάχυσης D (m^2) για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 5.0$	115
Σχήμα 5-27: Πορώδες για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 10.0$	116
Σχήμα 5-28: Συντελεστής διάχυσης D (m^2) για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 10.0$	116
Σχήμα 6-1: Σύνθεση ετερογενούς υλικού με υπέρθεση ομοιογενών φάσεων. Φαίνονται οι 2D τομές του 3D υλικού για ευκρίνεια. (μαύρο = πόροι).....	119
Σχήμα 6-2: SEM εικόνα του ετερογενούς προσροφητικού υλικού	120
Σχήμα 6-3: Πυκνές περιοχές της SEM εικόνας του ετερογενούς προσροφητικού υλικού.....	121
Σχήμα 6-4: μέση συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων πυκνών περιοχών του ετερογενούς προσροφητικού υλικού.....	122
Σχήμα 6-5: Ενδεικτικές 2D τομές της ανακατασκευασμένης εικόνας. Οι πόροι φαίνονται με μαύρο.....	123

Σχήμα 6-6: SEM εικόνα της δομής με κοιλότητες του προσροφητικού υλικού	124
Σχήμα 6-7: Συνάρτηση συσχέτισης για τη δομή με κοιλότητες.....	124
Σχήμα 6-8: Τομή της ανακατασκευασμένης περιοχής κοιλοτήτων.....	125
Σχήμα 6-9: (a) Τομή 2D της ανακατασκευασμένης περιοχής. (b) Δυσδική εικόνα SEM	127
Σχήμα 6-10: 3D εικόνα της ανακατασκευασμένης δομής ($T=1 \times 10^{-10}$).....	127

Βασικές συντομογραφίες

SEM	Scanning Electron microscopy (Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Μετάδοσης)
RSA	Random Sequential Adsorption (Τυχαία Σειριακή Προσρόφηση)
RSP	Random Sphere Pack (Τυχαία Συνάθροιση Σφαιρών)
D-RSP	Dense- Random Sphere Pack (Πυκνή Τυχαία Συνάθροιση Σφαιρών)
SA	Simulated Annealing (Προσομοιωμένη Ανόπτηση)
GRF	Gaussian Random Fields (Τυχαία Πεδία Gauss)
L-S	Lubachevsky-Stillinger

Σύνοψη

Η διατριβή αποτελείται από τρεις θεματικές ενότητες. Στην πρώτη (Κεφ. 1-3) παρουσιάζεται η βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνητικών εξελίξεων και γίνεται η εισαγωγή στη θεωρία των πορώδων υλικών, τη μορφολογική περιγραφή της μικροδομής και το χαρακτηρισμό τους, χρησιμοποιώντας μεθόδους μαθηματικής μορφολογίας και στατιστικών μέτρων αλλά και απεικόνισης της μικροδομής (π.χ. μικροσκοπία σάρωσης). Επιπλέον, αναπτύσσονται οι μέθοδοι υπολογισμού των μακροσκοπικών ιδιοτήτων μεταφοράς μάζας και ορμής για τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης και διαπερατότητας σε πορώδη υλικά.

Στη δεύτερη θεματική ενότητα (Κεφ. 4) γίνεται η παρουσίαση των μεθόδων (πειραματικών, αιτιοκρατικών και στοχαστικών) της τρισδιάστατης ψηφιακής ανακατασκευής ετερογενών υλικών και προτείνονται δύο νέες τεχνικές: συνάθροισης σφαιρών και υβριδική (ανασύνθεσης και στοχαστική). Πρώτα παρουσιάζονται οι μέθοδοι αναπαράστασης της τρισδιάστατης μικροδομής με μεθόδους απ' ευθείας πειραματικής ανακατασκευής (π.χ. τομογραφία) και αναφέρονται οι περιορισμοί (όπως κόστους και διακριτικής ικανότητας) που οδηγούν στην αναζήτηση θεωρητικών ανάλογων των υλικών. Μια τέτοια κατηγορία αποτελούν οι μέθοδοι ανασύνθεσης διεργασίας κατά την οποία προσομοιάζεται η διαδικασία σύνθεσης του υλικού σαν να ήταν διάφορες διατάξεις επικαλυπτόμενων ή μη σφαιρών. Οι δομές αυτές δημιουργούνται χρησιμοποιώντας αλγόριθμους όπως αυτοί της βαλλιστικής εναπόθεσης και τυχαίας σειριακής προσρόφησης και δημιουργούν αραιά συσσωματώματα μη επικαλυπτόμενων σφαιρών τα οποία παρουσιάζουν ανισοροπίες στη δομή. Για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών των συσσωματωμάτων ώστε να μπορεί να είναι εφικτή η δημιουργία πυκνών, απόλυτα ομοιογενών και περιοδικών δομών χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος Lubachevsky-Stillinger (L-S) ίσων σφαιρών που βασίζεται στους κανόνες της Μοριακής Δυναμικής. Κατόπιν αναλύεται η επέκταση της μεθόδου L-S ώστε να είναι δυνατή η δημιουργία δις-διάσπαρτων πυκνών συσσωματωμάτων σφαιρών. Οι δομές αυτές χαρακτηρίζονται με τον υπολογισμό του πορώδους, των συναρτήσεων συσχέτισης και του συντελεστή διάχυσης.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι στοχαστικές μέθοδοι ανακατασκευής που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία και προτείνεται μια νέα, υβριδική μέθοδος που συνδυάζει τη στοχαστική ανακατασκευή με προσομοιωμένη ανόπτηση (Simulated Annealing - SA) με δομές που προκύπτουν από μεθόδους ανασύνθεσης διεργασίας, ώστε με προσεκτική επιλογή της αρχικής δομής να εστιάζονται οι λύσεις σε δομές που αναπαριστούν ακριβέστερα την πραγματική δομή του υλικού. Τα δεδομένα εισόδου των στοχαστικών μεθόδων είναι συνήθως δις-διάστατες ψηφιοποιημένες απεικονίσεις των υλικών από μικροσκοπία σάρωσης κατάλληλα επεξεργασμένων δοκιμίων.

Στην τρίτη θεματική ενότητα της διατριβής (Κεφ. 5-7) η μεθοδολογία ανακατασκευής εφαρμόζεται για την προσομοίωση των ιδιοτήτων μεταφοράς σε ανακατασκευασμένες δομές με την υβριδική μέθοδο στις παρακάτω τέσσερις κατηγορίες υλικών: 1) Υπολογισμός διαπερατότητας του πετρώματος κιμωλίας ταμιευτήρων υδρογονανθράκων της Βόρειας θάλασσας, 2) Υπολογισμός διαπερατότητας της ανόδου κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, 3) Υπολογισμός διαπερατότητας του φίλτρου κατακράτησης σωματιδίων πυροσυσσωματωμένου καρβιδίου του πυριτίου και μελέτη συναρτήσεων πυκνότητας πιθανότητας μήκους χορδής, 4) Υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης προσροφητικού υλικού για το διαχωρισμό αερίων και 5) Μελέτη διάχυσης σε πυκνές συσσωματώσεις μονο- και δισ-διάσπαρτων σφαιρών.

Επιπρόσθετα, παρουσιάζεται μια νέα μεθοδολογία ανακατασκευής μακροσκοπικά ετερογενών πορωδών υλικών στα οποία εμφανίζονται για παράδειγμα οπές έτσι ώστε να υπάρχουν δύο ή περισσότερες κλίμακες αναφοράς ή φάσεις του υλικού. Η μεθοδολογία της υβριδικής ανακατασκευής εφαρμόζεται σε κάθε φάση ξεχωριστά και κατόπιν γίνεται η σύνθεσή τους ως υπέρθεση δύο ομοιογενών φάσεων.

Βασική συνεισφορά και κύρια εγχειρήματα

Η βασική συνεισφορά και τα κύρια εγχειρήματα της διατριβής συνοψίζονται παρακάτω:

1. Αναπτύχθηκαν τα εργαλεία λογισμικού ώστε να γίνει συσχετισμός της μορφολογίας της μικροδομής με τις μακροσκοπικές ιδιότητες.

2. Αναπτύχθηκε ένας νέος αλγόριθμος δημιουργίας πυκνών συσσωματώσεων δισ-διάσπαρτων σφαιρών με βάση τον οποίο μπορούν να προσομοιωθούν καλύτερα πορώδη προσροφητικά υλικά
3. Αναπτύχθηκε μια νέα υβριδική μέθοδος ανακατασκευής που μπορεί να αποτελέσει ένα ισχυρό εργαλείο, καθώς βελτιώνει σημαντικά τις μεθόδους ανασύνθεσης διεργασιών έτσι ώστε να περιλαμβάνονται επιπλέον μακρινές συσχετίσεις του υλικού
4. Αναπτύχθηκε η μεθοδολογία προσομοίωσης ετερογενών υλικών πολλαπλής κλίμακας πορώδους, που επιτρέπει τη σύνθεση των διαφορετικών φάσεων μελετώντας στοιχεία κάθε ομοιογενούς φάσης
5. Η ψηφιακή ανακατασκευή επαληθεύτηκε επιτυχώς με τον υπολογισμό ιδιοτήτων μεταφοράς (συντελεστές διαπερατότητας και μοριακής διάχυσης) κοντά στις πειραματικά μετρημένες τιμές των φυσικών υλικών.

Τοίς εγρηγορόσιν ένα και κοινόν κόσμον είναι, των δε κοιμωμένων έκαστος εἰς ἴδιον αποστρέφεται

Ηράκλειτος, (Αξελός, Κ. (1974) *Ο Ηράκλειτος και η Φιλοσοφία*, Αθήνα: Εξάντας)

το Πνεύμα μη σβέννυτε, προφητείας μη εξουθενείτε πάντα δε δοκιμάζετε, το καλόν κατέχετε, από παντός είδους πονηρού απέχεσθε

Απ. Παύλος, Προς Θεσσαλονικείς Α` 1

In theory, theory and practice are the same. In practice, they're not.

Albert Einstein (στη θεωρία, γιατί στην πράξη, δηλαδή ψάχνοντας την αναφορά στο διαδίκτυο, το αποδίδουν σε διάφορες πηγές)

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή & Ανασκόπηση

Κίνητρα και στόχοι

Οι μακροσκοπικές ιδιότητες όλων των υλικών είναι η φαινομενολογική σύνθεση του μοριακού φυσικού φαινομένου των μικροσκοπικών αλληλεπιδράσεων. Στην παρούσα διατριβή επικεντρωνόμαστε στη μελέτη των πορώδων υλικών, περιλαμβάνοντας στον ορισμό όλα τα υλικά που παρουσιάζουν τουλάχιστο μια στερεή μη διαπερατή φάση για ένα ρευστό η οποία όμως προσδιορίζει ένα διαγώγιμο μη-στερεό χώρο. Ο υπολογισμός των μακροσκοπικών ιδιοτήτων στα πορώδη υλικά είναι καθοριστικής σημασίας ώστε να είναι δυνατός ο ακριβής ποσοτικός χαρακτηρισμός τους και ακόλουθα η βελτιστοποίηση σε όλη την κλίμακα μεγεθών των διεργασιών που ενδιαφέρουν [2,3] Τα φαινόμενα μεταφοράς στα πορώδη μέσα είναι η βάση για την κατανόηση των διεργασιών σε φυσικά και βιομηχανικά συστήματα, καλύπτοντας μια ευρεία κλίμακα χαρακτηριστικών μεγεθών από μερικά νανόμετρα στους διαχωρισμούς αερίων με ζεολιθικές μεμβράνες μέχρι εκατοντάδες μέτρα στη μελέτη διαπερατότητας ταμιευτήρων υδρογονανθράκων.

Όσο οι εφαρμογές αυξάνονται σε πολυπλοκότητα τόσο η ανάγκη για βελτιστοποιημένα υλικά θα είναι απαραίτητη. Παραδοσιακά η διαδικασία βελτίωσης των υλικών είναι η πειραματική δοκιμή και σφάλμα. Όμως, η συνεχιζόμενη αύξηση της υπολογιστικής ισχύος ανά μονάδα κόστους έχει δώσει τη δυνατότητα να περάσει ένα μέρος του χαρακτηρισμού και της παραμετρικής μελέτης των υλικών σε καθαρά θεωρητικά μοντέλα ώστε να γίνεται ουσιαστικά μια ψηφιακή πειραματική μελέτη των υλικών. Η παραμετρική εκτίμησης των μακροσκοπικών ποσοτήτων που ενδιαφέρουν γίνεται με αυτόν τον τρόπο πιο σύντομα και με χαμηλότερο κόστος. Για να είναι αποτελεσματική η προσομοίωση χρειάζεται μια μαθηματική αποτύπωση των φαινομένων μεταφοράς σε όλες τις κλίμακες ενδιαφέροντος, από την περιγραφή συνεχούς μέσου μέχρι τη μοριακή δυναμική και ακόμη μια αληθοφανής αναπαράσταση της γεωμετρικής δομής αναφοράς. Μόνο η κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ της γεωμετρίας του στερεού μέσου και του διαρρέοντος ρευστού μπορεί να δώσει αξιόπιστα και γενικεύσιμα αποτελέσματα.

Στην περίπτωση των πορωδών υλικών ένα μεγάλο εμπόδιο στην εφαρμογή των μεθόδων προσομοίωσης είναι ο τυχαίος και ετερογενής χαρακτήρας των περισσοτέρων. Δηλαδή, ο μόνος τρόπος να περιγραφεί η μικροδομή τους είναι με στατιστικές παραμέτρους [2-4]. Πειραματικά, η μορφή του ίδιου υλικού είναι διαφορετική ανάλογα με το δείγμα που εξετάζεται και εγγενώς τυχαία, δηλαδή άγνωστη εκ των προτέρων. Παρά τις οπτικές διαφορές στη μικροδομή των επί μέρους δειγμάτων ενός υλικού, οι στατιστικές ιδιότητες της τοπολογικής διάταξης του μπορούν να είναι οι ίδιες ως αποτέλεσμα των φυσικών φαινομένων δημιουργίας του υλικού (π.χ. έψηση, διαγένεση). Συνεπώς η τοπολογία της μικροδομής περιγράφεται με ένα τυχαίο πεδίο που πληροί κάποιες στατιστικές ιδιότητες και η συγκεκριμένη μορφή κάποιου δείγματος του υλικού είναι μια αναπαράσταση αυτού του πεδίου [5-9].

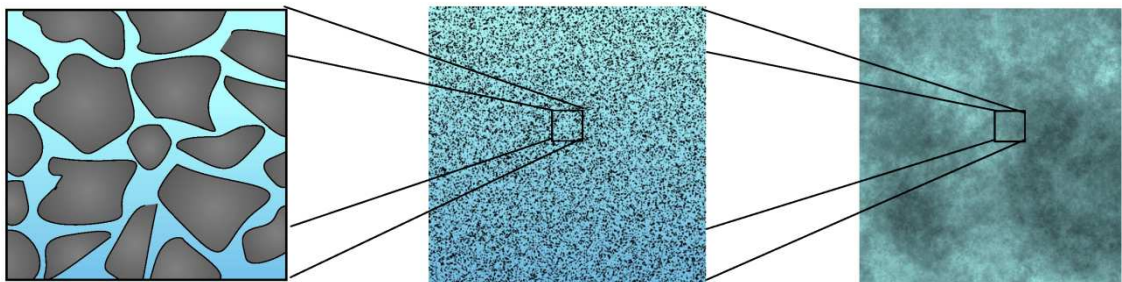
Για τον υπολογισμό των στατιστικών ιδιοτήτων του υλικού μπορούν να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι απ' ευθείας τρισδιάστατης απεικόνισης, οι οποίες όμως είναι ακόμα είτε αρκετά δαπανηρές και δύσκολα προσβάσιμες, όπως Focused Ion Beam (εστιασμένη δέσμη ιόντων) [10], εγκαταστάσεις ακτινοβολίας Synchrotron [11] και Laser Scanning Confocal Microscopy (συνεστιακή μικροσκοπία σάρωσης ακτινών Laser) είτε δεν έχουν ακόμα τη διακριτική ικανότητα που απαιτείται [12-17]. Η ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης ή Διέλευσης (SEM/TEM) [14,17] προσφέρει τη δυνατότητα υπολογισμού των στατιστικών ποσοτήτων στις δισδιάστατες εικόνες και συνεπακόλουθα την αλγοριθμική ανακατασκευή της τρισδιάστατης δομής [18-35].

Η έμφαση αυτής της διατριβής είναι να συνεισφέρει στη βελτίωση των μεθόδων ψηφιακής αναπαράστασης της μικροδομής των πορωδών υλικών ώστε να γίνεται ακριβέστερος ο υπολογισμός των μακροσκοπικών φυσικοχημικών φαινομένων μεταφοράς. Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε βοηθάει στη μελέτη της επίδρασης της μικροδομής σε αυτές τις ιδιότητες μεταφοράς και ισορροπίας, προσφέροντας έναν τρόπο να γίνεται *a priori* εκτίμηση των χαρακτηριστικών ενός υλικού χωρίς δύσκολες ή δαπανηρές πειραματικές διαδικασίες. Η ποσοτικοποίηση της συσχέτιση δομής και μακροσκοπικών ιδιοτήτων δίνει, θεωρητικά, τα απαραίτητα δεδομένα για την εφαρμογή μεθόδων βελτιστοποίησης των υλικών και στη συνέχεια μεγιστοποίησης της απόδοσης

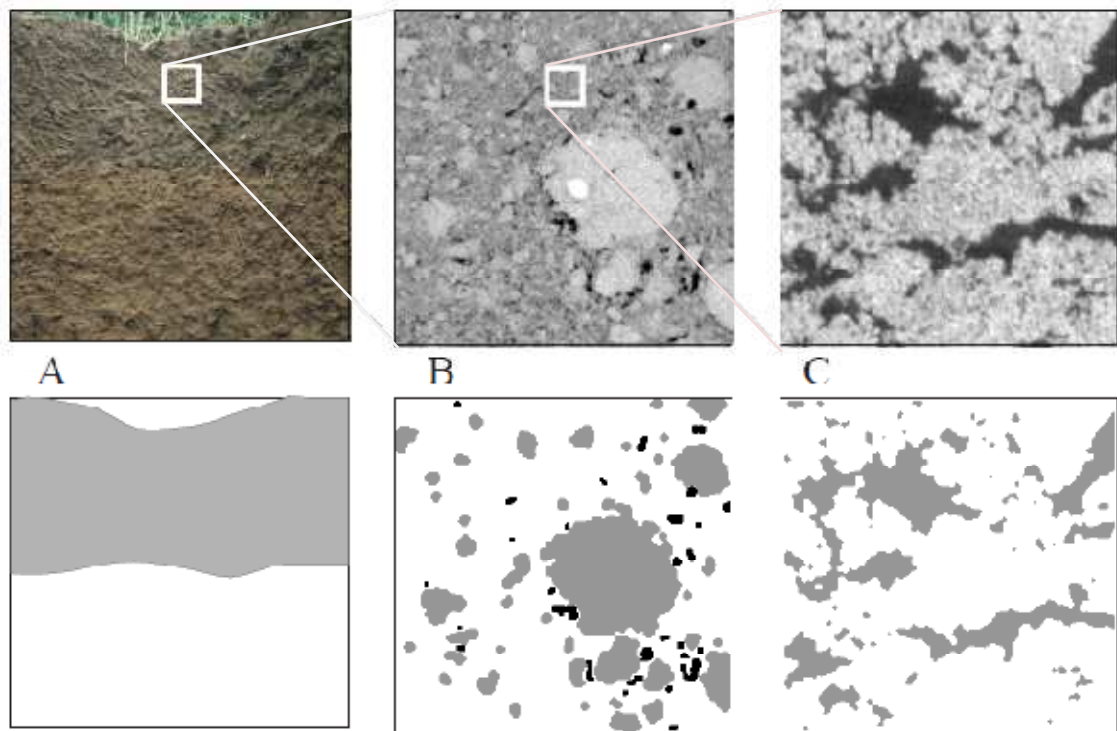
των διεργασιών στις οποίες χρησιμοποιούνται. (π.χ. βέλτιστα προσροφητικά υλικά ώστε να μεγιστοποιούν την απόδοση υπάρχουσας διεργασίας διαχωρισμού αερίων με τη μέθοδο εναλλαγής πίεσης προσρόφησης – Pressure Swing Adsorption)

Ιστορική Ανασκόπηση

Οι πρώτες προσπάθειες να μελετηθεί η ροή σε πορώδη μέσα [36-40], έγιναν χρησιμοποιώντας απλοποιημένα μοντέλα αναπαράστασης της πολύπλοκης γεωμετρίας που όμως είχαν μια φυσική βάση και σχετίζονταν με το συγκεκριμένο υλικό υπό μελέτη. Για παράδειγμα χρησιμοποιήθηκαν συνδυασμοί από σφαίρες διαφορετικών διαστάσεων, κύλινδροι και άλλες απλοποιημένες δομές για να προσομοιάσουν τη διαθέσιμη για ροή γεωμετρία [41]. Ακόλουθα χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο δικτύου πόρων με τρισδιάστατα διατεταγμένα γεωμετρικά στοιχεία και τοπολογία που προσεγγίζει την πραγματική διάταξη των πόρων του υλικού. Τα στοιχεία συνδέονται με λαιμούς, συνήθως κυλίνδρους και έτσι απλοποιείται η μορφή των εξισώσεων διατήρησης. Η παραπάνω μεθοδολογία έχει εξελιχθεί σημαντικά και χρησιμοποιείται με επιτυχία κυρίως σε γεωλογικές ροές όπου οι διαστάσεις της γεωμετρίας αναφοράς είναι ιδιαίτερα μεγάλες (μέχρι και χιλιόμετρα) [2,38,42-45].



Σχήμα 1-1: Χαρακτηριστικές κλίμακες ενδιαφέροντος σε πορώδες υλικό, μικροσκοπική, μεσοσκοπική και μακροσκοπική



Σχήμα 1-2: Συνάθροιση του υλικού ανάλογα με την κλίμακα

Στην κλίμακα μέτρου (A), διακρίνονται δύο ξεχωριστοί ορίζοντες. Στην κλίμακα εκατοστού (B) διακρίνονται οι συναθροίσεις που μπορούν να γίνουν ανάλογα με την πυκνότητα και τελικά στην κλίμακα του μικρομέτρου (C) η δομή μπορεί να περιγραφεί από μια δυαδική γεωμετρία κενών και στερεού. Τροποποιημένο κατόπιν του Roth [46].

Η σύνθετη τρισδιάστατη δομή των πραγματικών πορωδών υλικών περιλαμβάνει πολλές κλίμακες μεγεθών που είναι σημαντικές για τον υπολογισμό των μακροσκοπικών ιδιοτήτων. Για να είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα, στην πράξη πρέπει να γίνονται πολλαπλοί υπολογισμοί σε περισσότερες αναπαραστάσεις του υλικού όπως αυτό έχει αποτυπωθεί σε τρισδιάστατη μορφή με τη μέθοδο απεικόνισης που επιλέχθηκε. Είναι δηλαδή απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί αυξανόμενη μεγέθυνση, μέχρι τα όρια διακριτικής ικανότητας του οργάνου, σε ολοένα μεγαλύτερο όγκο δείγματος έως ότου οι στατιστικές ιδιότητες του υλικού γίνουν σταθερές. Η παραπάνω εμπειρική μεθοδολογία εκτός από τους περιορισμούς στον όγκο δείγματος και διακριτική ικανότητα είναι πιθανό να μην είναι ικανοποιητική εάν μόνο ένα δείγμα έχει αναλυθεί γιατί μπορεί να μην είναι αυτό στατιστικά αντιπροσωπευτικό του συνόλου. Η ανάλυση πολλαπλών δειγμάτων με την παραπάνω μεθοδολογία είναι μια λύση, η οποία όμως είναι

χρονοβόρα. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μαθηματική ανακατασκευή του υλικού [2,47,48], με μια διαδικασία που ξεκινάει από τη στατιστική ανάλυση της εικόνας του υλικού ώστε να εξαχθούν οι στατιστικές ιδιότητες που περιλαμβάνουν την ουσία της πληροφορίας για να περιγραφεί η γεωμετρία της μικροδομής. Το τελικό βήμα της μεθόδου είναι να χρησιμοποιηθούν οι στατιστικές πληροφορίες για να ανακατασκευαστεί υπολογιστικά το στατιστικά ισοδύναμο ψηφιακό αντίστοιχο του υλικού. Εάν τα στατιστικά μεγέθη που χρησιμοποιούνται είναι επαρκή, η ψηφιακή ανακατασκευή έχει χρήσιμα εν δυνάμει χαρακτηριστικά. Η αρχική ανάλυση μπορεί να εμφανίσει, ανάμεσα σε άλλα, τα χαρακτηριστικά μεγέθη συσχέτισης της στερεής φάσης που μπορούν άμεσα να χρησιμοποιηθούν για να αποφασιστεί ποιο θα είναι το ελάχιστο αποδεκτό μέγεθος εικόνας και πεδίου προσομοίωσης. Έτσι, ο χρόνος που χρειάζεται για τη λήψη μικροφωτογραφιών του υλικού περιορίζεται μια και γίνεται εστιασμένα στο συγκεκριμένο εύρος μεγεθών που απαιτούνται. Με την επιπλέον υπόθεση ότι το υπό μελέτη υλικό είναι ισοτροπικό, είναι δυνατή η ανακατασκευή της τρισδιάστατης δομής από τις επίπεδες εικόνες.

Η μέθοδος με την οποία ιστορικά ξεκίνησε η ανακατασκευή είναι αυτή των πεδίων Gauss [2,47-54] με βάση την οποία έγιναν πολλές μελέτες υπολογισμών μακροσκοπικών ποσοτήτων σε πορώδη υλικά. Ξεκινώντας από την εργασία των Adler et al [47] που έλυσαν τη ροή Stokes σε περιοδικά ανακατασκευασμένο αμμόλιθο χρησιμοποιώντας πεπερασμένες διαφορές η μεθοδολογία επεκτάθηκε στον υπολογισμό της διασποράς [32,55-57] ροής με επικάθηση σε αμμόλιθο [55] και διάλυση μεταλλικών αλάτων. Οι Bekri et al. [58] λύνοντας την εξίσωση αντίδρασης-διάχυσης μαζί με την εξίσωση Stokes. Οι Hazlett [59] και Fredrich [14] χρησιμοποίησαν τη μέθοδο Lattice Boltzmann για τον υπολογισμό της διαπερατότητας σε πορώδη πετρώματα. Τα αριθμητικά αποτελέσματα διαπερατότητας συγκρίνονται καλά με τα πειραματικά, δίνοντας με σχετική αξιοπιστία τουλάχιστον την τάξη μεγέθους.

Κεφάλαιο 2.

Πορώδη ετερογενή υλικά

2.1 Μορφολογική περιγραφή της μικροδομής

2.1.1 Πορώδη μέσα, ορισμός

Ως πορώδες μέσο χαρακτηρίζεται ένα μέρος χώρου που καταλαμβάνεται από ετερογενές ή πολυφασικό υλικό. Μια τουλάχιστον από τις φάσεις αντιστοιχεί σε στερεό (η στερεά πορώδης μήτρα) και μια τουλάχιστο σε ρευστό (πόροι). Η στερεή φάση είναι διανεμημένη σε όλο το χώρο που καταλαμβάνει το πορώδες μέσο και βρίσκεται εντός του αντιπροσωπευτικού όγκου στην περιγραφή του πορώδους υλικού ως συνεχούς μέσου. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των πορώδων μέσων είναι ο υψηλός βαθμός ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζει η στερεή φάση. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτό το μέγεθος επηρεάζει τη συμπεριφορά του ρευστού μέσα στο πορώδες μέσο. Ένας μέρος των πόρων που συνθέτουν τον κενό χώρο θα πρέπει να αλληλοσυνδέονται. Η περιοχή αυτή τις περισσότερες φορές ονομάζεται ισοδύναμος χώρος των πόρων [44]. Η IUPAC [60] κατατάσσει τα πορώδη υλικά με βάση το μέγεθος των πόρων τους, d_p , σε τρεις κατηγορίες :

Μικροπορώδη ($d_p \leq 2 \text{ nm}$)

Μεσοπορώδη ($2 \text{ nm} < d_p \leq 50 \text{ nm}$)

Μακροπορώδη ($d_p > 50 \text{ nm}$)

Βάση για την ταξινόμηση αυτή αποτελεί το γεγονός ότι κάθε κατηγορία μεγέθους παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά κατά την προσρόφηση, με συνέπεια διαφορετική φυσικοχημική συμπεριφορά. Στους μικροπόρους, το δυναμικό αλληλεπίδρασης είναι σημαντικά υψηλότερο λόγω μικρής απόστασης των τοιχωμάτων, με αποτέλεσμα τη γρήγορη (σε μικρές σχετικές πιέσεις) πλήρωσή τους. Στους μεσοπόρους, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης, που συνοδεύεται από χαρακτηριστικό βρόχο υστέρησης στην ισόθερμο προσρόφησης. Τέλος οι μακροπόροι, λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, πληρούνται σε σχετικές πιέσεις πολύ κοντά στη μονάδα. Φυσικά οι διαχωριστικές γραμμές μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών δεν είναι με κανένα

τρόπο απόλυτες, και η θέση τους εξαρτάται από το σχήμα των πόρων και τη φύση (κυρίως πολικότητα) του αερίου [61].

2.1.2 Βασικές Παραδοχές

Ένα *σύνολο* (*ensable*), όπως ο όρος χρησιμοποιείται στη στατιστική μηχανική, αποτελείται από το σύνολο των δυνατών υλοποιήσεων ενός τυχαίου μέσου όπως αυτές δημιουργούνται από μια στοχαστική διεργασία [3,4,62]. Το μέσο χαρακτηρίζεται από μια στοχαστική μεταβλητή $\xi(\mathbf{x},t)$ που ονομάζεται συνάρτηση δομής και εξαρτάται από το σύνολο των τιμών του ανύσματος θέσης \mathbf{X} σε μια χρονική στιγμή t . Η εξάρτηση από το χρόνο επιτρέπει την εξέλιξη μιας μικροδομής σε ένα γενικότερο πλαίσιο. Στην παρούσα διατριβή μας ενδιαφέρουν μόνον οι στατικές συνθήκες για όλες τις υπό εξέταση μικροδομές και γι' αυτό θα θεωρηθεί $\xi(\mathbf{x},t) = \xi(\mathbf{x})$. Επιπρόσθετα, για τα διφασικά τυχαία υλικά, όπως τα πορώδη μέσα που είναι το αντικείμενο της συγκεκριμένης διατριβής, η $\xi(\mathbf{x})$ παίρνει δύο μόνο τιμές, ανάλογα με τη θέση του ανύσματος \mathbf{X} . Σε αυτήν την περίπτωση η συνάρτηση δομής $\xi(\mathbf{x})$ μπορεί να αντικατασταθεί από τη *συνάρτηση φάσης* $Z(\mathbf{x})$ η οποία ορίζεται ως εξής:

$$Z(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{αν το } \mathbf{x} \text{ ανήκει σε κενό χώρο} \\ 0 & \text{εάν δεν ανήκει} \end{cases} \quad (2.1)$$

2.2 Συναρτήσεις συσχέτισης και στατιστικά μέτρα

2.2.1 Συναρτήσεις Χωρικής Συσχέτισης

Η συνάρτηση συσχέτισης n-σημείων είναι ένα μέτρο της πιθανότητας P να βρεθούν n-σημεία που έχουν μια καθορισμένη γεωμετρική διάταξη, όλα σε περιοχή που καταλαμβάνεται μόνο από τη μια, ίδια φάση του διφασικού υλικού [3,62]. Ακολουθώντας το ορισμό της συνάρτησης φάσης $Z(\mathbf{x})$ είναι εμφανές ότι η πιθανότητα να βρεθεί ένα σημείο με θέση \mathbf{X} στον κενό χώρο (πόρος) είναι η ίδια με την τιμή της συνάρτησης φάσης $Z(\mathbf{x})$, δηλαδή $P(Z(\mathbf{x})=1) = Z(\mathbf{x})$. Ακόλουθα, ο γενικός ορισμός της συνάρτησης συσχέτισης n-σημείων είναι:

$$S_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \left\langle \prod_{k=1, n} Z(\mathbf{x}_k) Z(\mathbf{x} + \mathbf{u}_k) \right\rangle \quad (2.2)$$

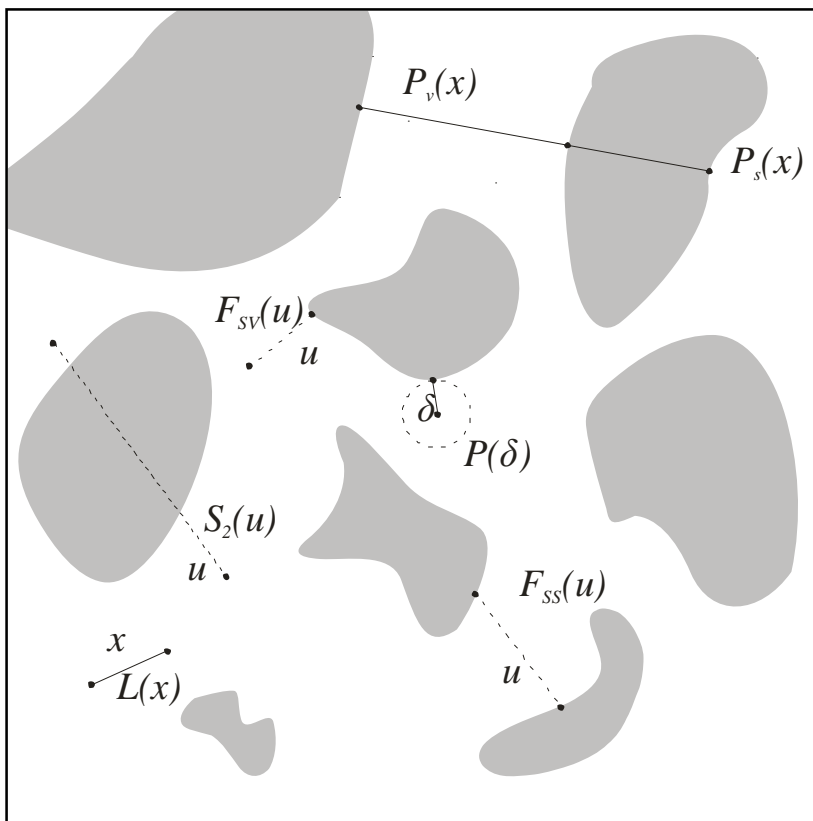
Για παράδειγμα η συνάρτηση συσχέτισης ενός σημείου είναι η πιθανότητα ενός σημείου να βρίσκεται σε κενό χώρο (πόρο). Συνεπακόλουθα, η συνάρτηση συσχέτισης ενός σημείου είναι εξ ορισμού ίση με το πορώδες:

$$\varepsilon = \langle Z(\mathbf{x}) \rangle \quad (2.3)$$

Ο ορισμός της συνάρτησης συσχέτισης δύο σημείων είναι η πιθανότητα δύο σημείων που απέχουν απόσταση \mathbf{u} να ανήκουν σε πόρο του υλικού:

$$S_2(\mathbf{u}) = \langle Z(\mathbf{x}) \cdot Z(\mathbf{x} + \mathbf{u}) \rangle \quad (2.4)$$

Για ένα ιστροπικό μέσο η $S_2(\mathbf{u})$ είναι μονοδιάστατη και είναι συνάρτηση μόνο του $u = |\mathbf{u}|$. Η συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων μπορεί να υπολογιστεί ρίχνοντας τυχαία τμήματα μήκους u και μετρώντας τις φορές που τα άκρα βρίσκονται μαζί σε πόρο ή στερεό (βλέπε και Σχήμα 2-1). Ειδικά για τα ψηφιοποιημένα υλικά υπάρχουν αλγοριθμικές τεχνικές υπολογισμού της συνάρτησης συσχέτισης δύο σημείων $S_2(\mathbf{u})$ [63,64].



Σχήμα 2-1. Αναπαράσταση των κυρίων συνιστωσών που προσδίδουν τις δομικές ιδιότητες ενός πορώδους μέσου

Είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθούν στους υπολογισμούς η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης δύο σημείων $R_z(\mathbf{u})$ η οποία είναι η κανονικοποιημένη εκδοχή της $S_2(\mathbf{u})$, όπως:

$$R_z(\mathbf{u}) = \frac{\langle (Z(\mathbf{x}) - \varepsilon) \cdot (Z(\mathbf{x} + \mathbf{u}) - \varepsilon) \rangle}{\varepsilon - \varepsilon^2} \quad (2.5)$$

Το γινόμενο $\varepsilon(1-\varepsilon)$ ισούται με τη διασπορά της $Z(\mathbf{x})$, $\text{var}(Z(\mathbf{x}))$ εφόσον $Z^2(\mathbf{x}) = Z(\mathbf{x})$. Για ισοτροπικά υλικά, το ολοκλήρωμα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης:

$$L = \int_0^\infty R_z(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \quad (2.6)$$

ονομάζεται μήκος συσχέτισης και αποτελεί χαρακτηριστική κλίμακα μήκους της πορώδους περιοχής. Το μήκος συσχέτισης είναι το μήκος εκείνο επάνω από το οποίο η οποιαδήποτε συσχέτιση μεταξύ των σημείων του υλικού είναι αμελητέα. Τιμές μιας οποιασδήποτε ιδιότητας του υλικού σε αποστάσεις μεγαλύτερες από το μήκος συσχέτισης θεωρούνται εντελώς τυχαίες.

Εάν αντιστραφεί η συνάρτηση φάσης για να υπολογιστούν οι συναρτήσεις συσχέτισης n -σημείων για τη στερεή φάση παρατηρείτε ότι η $R_z(\mathbf{u})$ παραμένει η ίδια, απλά αλλάζοντας τις μεταβλητές από Z σε $1-Z$ και από ε σε $1-\varepsilon$ στην εξ. (2.5).

Η ειδική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου, S_v , μπορεί να υπολογισθεί από τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης δύο σημείων βάσει της παρακάτω σχέσης [3,62]:

$$S_v = -4S'_2(0) = -4\varepsilon(1-\varepsilon)R'_z(0) \quad (2.7)$$

Όπου $S'_2(0)$ και $R'_z(0)$ είναι οι κλίσεις της $S_2(\mathbf{u})$ και $R_z(\mathbf{u})$ αντίστοιχα στο σημείο $u = 0$. Συνεπώς, η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης δύο σημείων περιέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την επιφάνεια ανά μονάδα όγκου του υλικού. Αυτό οφείλεται στην ψηφιοποίηση του μέσου, δηλαδή στο γεγονός ότι οι πραγματικές επιφάνειες επαφής στερεής και πορώδους φάσης αναπαρίστανται με ψηφίδες (pixels), δηλαδή κελιά στοιχειώδους μήκους, με αποτέλεσμα η ακρίβεια στην απεικόνιση της πορώδους δομής να εξαρτάται από το βαθμό ανάλυσης (δηλαδή από τον αριθμό των ψηφίδων για δεδομένο μήκος δείγματος του υλικού) κατά την ανακατασκευή. Όσο μεγαλύτερη είναι η ανάλυση, τόσο καλύτερη είναι η διακριτοποίηση του υλικού και τόσο μεγαλύτερη είναι και η ειδική του επιφάνεια. Είναι προφανές ότι η μεγαλύτερη επίδραση της

χρησιμοποιούμενης ανάλυσης θα εμφανίζεται στο σημείο 0, όπου η συνδιασπορά της συνάρτησης φάσης ισούται με $\varepsilon(1-\varepsilon)$ ή διαφορετικά, η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης ισούται με τη μονάδα. Έτσι, για τις τρισδιάστατες ψηφιοποιημένες δομές ισχύει [3,29]

$$S_v = -6S'_2(0) = -6\varepsilon(1-\varepsilon)R'_z(0) \quad (2.8)$$

Ένα τυχαίο υλικό λέγεται ότι είναι στατιστικά ομοιογενές εάν οι συναρτήσεις συσχέτισης n-σημείων είναι αμετάβλητες κατά τη μεταφορά τους σε άλλο σύστημα αναφοράς σχετικά με την αρχική τους χωρική διάταξη. Σε ένα στατιστικά ομογενές μέσο έχει νόημα ο ορισμός μέσων όρων όγκων αναφοράς. Αυτό σημαίνει ότι όλες οι περιοχές του χώρου είναι στατιστικά όμοιες και επίσης υπονοεί πως είναι ασφαλές να υποθεθεί ότι ισχύει η εργοδική υπόθεση σε όλες τις στοχαστικές διεργασίες σύμφωνα με τις οποίες το αποτέλεσμα του μέσου όρου όλων των καταστάσεων σε κάποιον όγκο του χώρου είναι ισοδύναμο με το μέσο όρο στον όγκο μιας κατάστασης στο όριο του άπειρου όγκου, δηλαδή ότι ο μέσος όρος όγκου είναι ίδιος με το μέσο όρο του συνόλου των καταστάσεων.

Η ιδανική τρισδιάστατη ανακατασκευή ενός πορώδους υλικού θα έπρεπε να έχει τις ίδιες τιμές συναρτήσεων συσχέτισης όπως αυτές υπολογίζονται σε μια επίπεδη απεικόνιση του υλικού και εκφράζονται με τις διάφορες ροπές της συνάρτησης φάσης. Στην πράξη οι περισσότερες μέθοδοι ανακατασκευής περιορίζονται στις δύο πρώτες ροπές, το πορώδες και τη συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων. Αυτή η απλοποίηση ενέχει προβλήματα, καθώς το πρόβλημα που επιλύεται είναι κακώς τιθέμενο πρόβλημα αντιστροφής και άρα η λύση του είναι μη μοναδική εάν δεν ληφθούν υπόψη όλες τις ροπές της συνάρτησης φάσης. Υπάρχουν υλικά με διαφορετικές μακροσκοπικές και μορφολογικές ιδιότητες παρά του ότι έχουν το ίδιο πορώδες και την ίδια συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων. Η προσθήκη επιπλέον ροπών της συνάρτησης φάσης για να βελτιωθεί το αποτέλεσμα της ανακατασκευής είναι αρκετά περίπλοκη αλγοριθμικά και υπολογιστικά χρονοβόρα κάνοντας την όλη μεθοδολογία μη-εφαρμόσιμη σε τρισδιάστατες δομές επαρκούς όγκου για υπολογισμούς μακροσκοπικών ιδιοτήτων. Ένας τρόπος να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί είναι η χρήση στατιστικών χαρακτηριστικών που μπορούν να υπολογιστούν ευκολότερα.

2.2.2 Συναρτήσεις Συσχέτισης Επιφανείας

Οι συναρτήσεις επιφανειακής συσχέτισης [3,62] περιέχουν πληροφορίες για τη διεπιφάνεια του υλικού και είναι πρωταρχικής σημασίας σε προβλήματα μεταφοράς και εγκλωβισμού. Αρχικά ορίζεται η συνάρτηση-δείκτης της διεπιφάνειας η οποία προέρχεται από την κλίση της συνάρτησης φάσης $Z(\mathbf{x})$:

$$M(\mathbf{x}) = |\nabla Z(\mathbf{x})| \quad (2.9)$$

Η απλούστερη συνάρτηση συσχέτισης επιφανείας είναι η ειδική επιφάνεια S_v (διεπιφάνεια ανά μονάδα όγκου) στο σημείο \mathbf{X} , το οποίο είναι η συνάρτηση συσχέτισης ενός σημείου για στατιστικά ομοιογενή μέσα, δηλαδή:

$$S_v = \langle M(\mathbf{x}) \rangle \quad (2.10)$$

Η συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων για στατιστικά ομοιογενή μέσα ορίζονται όπως:

$$F_{sv}(\mathbf{u}) = \langle M(\mathbf{x}) \cdot Z(\mathbf{x} + \mathbf{u}) \rangle \quad (2.11)$$

$$F_{ss}(\mathbf{u}) = \langle M(\mathbf{x}) \cdot M(\mathbf{x} + \mathbf{u}) \rangle \quad (2.12)$$

Οι συναρτήσεις αυτές καλούνται συνάρτηση επιφανείας-κενού και επιφανείας-επιφανείας αντίστοιχα και είναι βασική παραμέτρων αυστηρά οριζόμενων ορίων εύρους τιμών της διαπερατότητας ρευστού και εγκλωβισμού (trapping) για κορεσμένα πορώδη μέσα. Στο Σχήμα 1-1 δίνεται ένα παραστατικό διάγραμμα των γεωμετρικών ιδιοτήτων που υπολογίζονται με τις συναρτήσεις επιφανείας.

2.2.3 Συναρτήσεις γραμμικού ίχνους

Ένα ακόμα χρήσιμο στατιστικό μέτρο είναι η συνάρτηση γραμμικού ίχνους $L_1(x)$ [3,62]. Για στατιστικά ιστροπικά υλικά η $L_1(x)$ δίνει την πιθανότητα ένα τυχαία εναποτεθειμένο τμήμα γραμμής μήκους x να βρίσκεται ολόκληρο στη φάση i (Σχήμα 1-1). Η $L_1(x)$ περιλαμβάνει μόνο αδρές πληροφορίες συνδεσιμότητας του υλικού της φάσης i , η οποία υπολογίζεται μόνο για γραμμικά ίχνη της φάσης αυτής. Η συνάρτηση γραμμικού ίχνους είναι μονοτονικά μειούμενη συνάρτηση της απόστασης x και αντίθετα με τη συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων διαφέρει για κάθε φάση του υλικού. Έχει αποδειχθεί [3,62,65-69] ότι η συνάρτηση γραμμικού ίχνους περιέχει πληροφορίες από τις ροπές ανώτερης τάξης της συνάρτησης φάσης και μπορεί έτσι να αποτελέσει μια εύκολη εναλλακτική λύση στον υπολογισμό των χρονοβόρων ροπών ανώτερης τάξης.

2.2.4 Συναρτήσεις κατανομής μεγέθους χορδών

Οι συναρτήσεις κατανομής μεγέθους χορδών $p_i(x)$ συνδέονται με τις συναρτήσεις γραμμικού ίχνους [3,62] και δίνουν την πιθανότητα που έχει μια χορδή μήκους μεταξύ x και $x+dx$ να βρίσκεται στη φάση i ενός στατιστικά ιστροπικού υλικού (Σχήμα 1-1). Ο υπολογισμός της συνάρτησης έχει μεγάλη σημασία σε πορώδη μέσα προβλήματα μεταφοράς που περιλαμβάνουν διάχυση τύπου Knudsen και μεταφορά μέσω ακτινοβολίας.

Και τα δύο γραμμικά μέτρα $L_i(x)$ και $p_i(x)$ έχουν μεγάλη αξία στη στερεολογία και μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους με την ακόλουθη σχέση:

$$p_i(x) = \frac{l_c}{\phi_i} \frac{d^2 L_i(x)}{dx^2} \quad (2.13)$$

Όπου l_c είναι το μέσο μήκος χορδής για τη φάση i που ορίζεται ως:

$$l_c = \int_0^\infty x p_i(x) dx \quad (2.14)$$

Σε συμφωνία με τη συνάρτηση γραμμικού ίχνους, η συνάρτηση κατανομής μεγέθους χορδών παρέχει επίσης πληροφορίες ροπών ανώτερης τάξης της συνάρτησης φάσης και μπορεί έτσι να αποτελέσει μια εναλλακτική λύση στον υπολογισμό των χρονοβόρων ροπών ανώτερης τάξης.

2.2.5 Συναρτήσεις κατανομής μεγέθους πόρων

Η συνάρτηση πυκνότητας-πιθανότητας μεγέθους πόρων $P(\delta)$ [3,62], γνωστή και ως συνάρτηση κατανομής μεγέθους πόρων ορίζεται ως η πιθανότητα ένα τυχαία οριζόμενο σημείο στον κενό χώρο να βρίσκεται σε μια απόσταση μεταξύ δ και $\delta+d\delta$ από το πλησιέστερο σημείο στη διεπιφάνεια στερεού-πόρου (Σχήμα 1-1). Η συνάρτηση κατανομής μεγέθους πόρων χρησιμοποιείται συχνά για το χαρακτηρισμό του κενού χώρου ενός πορώδους υλικού υπολογιζόμενη πειραματικά με μεθόδους μακροσκοπικής ποροσιμετρίας. Η χρήση της συνάρτησης για την ψηφιακή ανακατασκευή είναι αρκετά περίπλοκη εξαιτίας της έλλειψης ξεκάθαρης μεθόδου αντιστοίχισης της πειραματικής με την ψηφιακά υπολογισμένη κατανομή μεγέθους πόρων.

Κεφάλαιο 3.

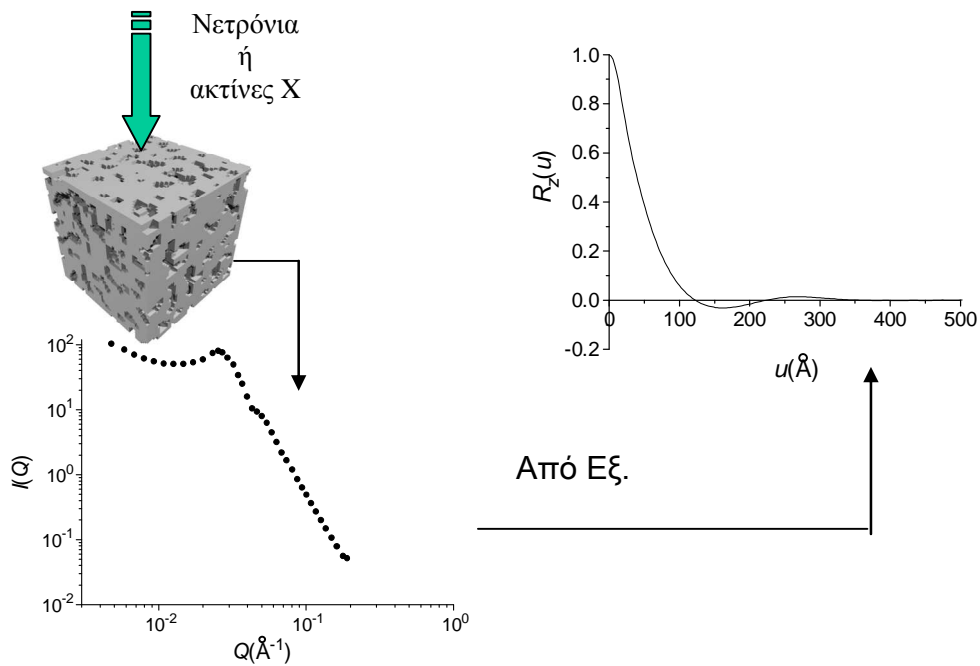
Χαρακτηρισμός της Μικροδομής

3.1 Σκέδαση μικρής γωνίας

Οι μέθοδοι σκέδασης μικρής γωνίας ακτινών Χ (SAXS) ή νετρονίων (SANS) αποτελούν μια ισχυρή, μη καταστροφική τεχνική που δίνει πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία και τη γεωμετρία ανομοιογενειών μεγέθους 1 έως 200 nm³ [27,70-72]. Δείγμα του υλικού ακτινοβολείται και η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας $I(Q)$ καταγράφεται σε συνάρτηση του ανύσματος σκέδασης, $Q = 4\pi\sin\theta/k$, όπου k είναι το μήκος κύματος και θ το μισό της γωνίας σκέδασης). Για ένα ισοτροπικό, στατικό, διφασικό σύστημα (φάσεις A και B), με κλάσματα όγκου φ_A και φ_B ($\varphi_A + \varphi_B = 1$), η μέση σφαιρική ένταση δίνεται από:

$$I(Q) = 4\pi(\eta_A - \eta_B)^2 \varphi_A \varphi_B V_s \int_0^\infty u^2 R_z(u) \frac{\sin Qu}{Qu} du \quad (3.1)$$

Όπου u είναι η ρητή χωρική μεταβλητή, V_s είναι ο όγκος του δείγματος και η_A, η_B είναι οι πυκνότητες ηλεκτρονίων ή του μήκους σκέδασης νετρονίων για τις φάσεις A και B (η μεταξύ τους διαφορά είναι γνωστή σαν 'αντίθεση'). Μπορεί να υπολογιστεί η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $R_z(u)$ κάνοντας τον αντίστροφο μετασχηματισμό Fourier των πειραματικά μετρημένων Q , $I(Q)$. Για ένα ισοτροπικό, στατικό, διφασικό σύστημα, φ_A και φ_B μπορούν να αντικατασταθούν από το πορώδες ε (κλάσμα όγκου πόρων) και $1-\varepsilon$ (κλάσμα όγκου στερεών), ενώ τα η_A, η_B μπορούν αντικατασταθούν από τα η_p, η_s που συμβολίζουν τις πυκνότητες μήκους σκέδασης ή ηλεκτρονίων των πόρων και στερεής φάσης αντίστοιχα. Στο Σχήμα 3-1 περιγράφεται μια χαρακτηριστική διαδικασία υπολογισμού της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης από SAS.



Σχήμα 3-1: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης από SAS μέτρηση πορώδους υλικού (ύαλος Vycor)

Μια πολύ σημαντική έννοια στο SAS είναι η αντίθεση συνδυασμού (Contrast Matching - CM) τεχνική [73,74], η οποία επιτρέπει τον επιμερισμό των ιδιοτήτων σκέδασης ενός πολυφασικού στερεού, και η μελέτη της συμβολής των επιμέρους φορέων της σκέδασης. Η SAS σε συνδυασμό με in-situ CM προσρόφηση για παράδειγμα, μπορεί να τονίσει όχι μόνο γεωμετρικές αλλά και φυσικοχημικές ιδιότητες (δηλαδή, την πλήρωση μικροπόρων, την αύξηση του στρώματος προσροφημένου ρευστού, τριχοειδή συμπύκνωση, φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας).

3.2 Μέθοδοι απεικόνισης

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό της μικροδομής πορωδών υλικών επικεντρώνονται στην αποτύπωση εικόνας για περαιτέρω ανάλυση. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες, δισδιάστατης (2D) και τρισδιάστατης (3D) απεικόνισης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μια 3D εικόνα μπορεί να ανασυγκροτηθεί από επάλληλες 2D χρησιμοποιώντας διάφορους αλγόριθμους και λογισμικό επεξεργασίας εικόνας.

3.2.1 Οπτική Μικροσκοπία

Η πλέον κλασσική μέθοδος είναι η οπτική μικροσκοπία, όπου φως χρησιμοποιείται για να αναλυθεί η μικροσκοπική εικόνα [75]. Αυτό γίνεται με μια σειρά φακούς που μεταδίδουν ή ανακλούν το φως ώστε να ληφθεί μια μεγεθυμένη αναπαράσταση της επιφάνειας του υλικού. Η μέθοδος απαιτεί προσεκτική επεξεργασία της επιφάνειας του υλικού που πρέπει να λειανθεί με μηχανικές μεθόδους ή με χημική προσβολή. Η μέγιστη ανάλυση που μπορεί να επιτευχθεί είναι περίπου 2000×. Τα περισσότερα πορώδη υλικά που ενδιαφέρουν έχουν γεωμετρικά χαρακτηριστικά μικρότερα από τη μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα του οπτικού μικροσκοπίου.

3.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Η ηλεκτρονική (ή πιο σωστά ηλεκτρονιακή) μικροσκοπία βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με άτομα ενός στερεού, συνήθως σε περιβάλλον κενού [2,75-77]. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και η δέσμη τους κατευθύνεται στο υπό εξέταση δοκίμιο μέσω συστημάτων ηλεκτροστατικής εκτροπής μαγνητικών φακών. Οι πληροφορίες για το δείγμα λαμβάνονται ανιχνεύοντας ηλεκτρόνια ή ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες που εκπέμπονται.

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Transmission Electron Microscope - TEM) χρησιμοποιείται μια δέσμη ηλεκτρονίων που διαπερνά το δείγμα. Η δέσμη έτσι σκεδάζεται και διαθλάται με διαφορετικό τρόπο ανάλογα με τη φύση του υλικού που διαπερνά αποτυπώνοντας έτσι τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της μικροδομής. Το υλικό πρέπει να έχει υποστεί κατάλληλη επεξεργασία και επικάλυψη με αγώγιμο υμένα ώστε να αποτελεί ένα λεπτό δοκίμιο πάχους μερικών μικρομέτρων για να εξασφαλίζεται η διέλευση μέσα από το υλικό μεγάλου ποσοστού της ενέργειας της δέσμης ηλεκτρονίων [78]. Η μέθοδος μπορεί να μεγεθύνει μέχρι ένα εκατομμύριο φορές και δίνει επίσης τη δυνατότητα εξέτασης περιθλαστικών σχηματισμών.

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) το δείγμα σαρώνεται με τη δέσμη ηλεκτρονίων και τα ανακλώμενα ηλεκτρόνια συγκεντρώνονται στον ανιχνευτή. Με το SEM δεν είναι απαραίτητο να είναι διαθέσιμες λεπτές τομές ούτε να επικαλύπτεται το δείγμα, αρκεί να είναι αγώγιμο το υλικό. Για το χαρακτηρισμό πορωδών υλικών είναι συνήθως απαραίτητη η επικάλυψη με χρυσό γιατί πολλά δεν είναι αγώγιμα όπως και η εμβάπτιση σε

εποξική ρητίνη για να βελτιωθεί η αντίθεση πόρων στερεού απαλείφοντας τα φαινόμενα βάθους πεδίου. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί τα ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης ώστε η εικόνα που λαμβάνεται να αναπαριστά την πυκνότητα των υλικών. Η επιφανειακή ανάλυση που επιτυγχάνεται σε αναλύσεις ρουτίνας SEM μπορεί είναι της τάξης των 10 nm και καλύπτει ευρύ φάσμα μεγέθυνσης από 10× έως 50000×.

3.2.3 Μικροσκοπία Ατομικής Ακίδας

Οι μέθοδοι Μικροσκοπίας Σάρωσης με Ακίδα (Scanning Probe Microscopy - SPM) έχουν αναπτυχθεί από τις αρχές της δεκαετίας του '80 και αποτελούν σημαντική εξέλιξη στις μεθόδους τρισδιάστατης απεικόνισης [65,79,80]. Αντί να χρησιμοποιούν κάποια ακτινοβολία, όπως το φως και η δέσμη ηλεκτρονίων, σαρώνουν την επιφάνεια με μια ακίδα η οποία ακολουθεί το ανάγλυφο της επιφάνειας ή των δυνάμεων επιφανείας του υλικού. Η ανάλυση που προσφέρουν είναι τάξης μεγέθους ατομικής διαμέτρου. Η μέθοδος έχει επεκταθεί για να μπορεί να ανακατασκευάσει την τρισδιάστατη δομή περίπου των μισών ατόμων του δείγματος. Για να το επιτύχει, χρησιμοποιεί μια υπέρλεπτη ακίδα, περίπου 10-50 nm, σε συνθήκες υψηλού κενού και χαμηλών θερμοκρασιών (κάτω από 50K). Η εφαρμογή ενός παλμού θετικής διαφοράς δυναμικού 5-20 kV αναγκάζει τα μόρια στην επιφάνεια της ακίδας να ιονιστούν και να απωθηθούν ηλεκτροστατικά από την ακίδα. Αυτό δίνει και την υψηλή, ατομικής κλίμακας, διακριτικότητα. Ένας δισδιάστατος ανιχνευτής θέσης καταγράφει το σημείο πάνω στην ακίδα που δημιουργήθηκε το ιόν. Καθώς το υλικό εξαχνώνεται ανά στρώμα ατόμων είναι δυνατή η ανακατασκευή της τρισδιάστατης δομής από τις επάλληλες δισδιάστατες καταγεγραμμένες επιφάνειες. Ο περιορισμός της μεθόδου είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε εξαιρετικά περιορισμένες χωρικές διαστάσεις του υλικού, συνήθως ο όγκος που ανακατασκευάζεται είναι $20 \times 20 \times 100 \text{ nm}^3$. Αυτό είναι σοβαρό πρόβλημα γιατί τα περισσότερα υλικά βιομηχανικού ενδιαφέροντος εμφανίζουν συσχετίσεις μεγαλύτερου μήκους.

3.2.4 Μικροσκοπία Οπτικής Συνεστίασης

Οι μέθοδοι ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν για μελέτη in-situ και απαιτούν πολύπλοκη προετοιμασία του δείγματος, με

αποτέλεσμα να εισάγονται κατά περίπτωση αλλοιώσεις στη μορφολογία (λείανση, θρυμματισμός, εμποτισμός με ρητίνη, επικάλυψη με αγώγιμο μέταλλο) [12,14,81,82]. Η Μικροσκοπία οπτικής συνεστίασης είναι μη-καταστρεπτική, τρισδιάστατη τεχνική απεικόνισης. Η αρχική ανάπτυξή της έγινε με κύριο σκοπό τη μελέτη βιολογικών δειγμάτων και τη μη-καταστρεπτική δοκιμή υλικών. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην εστίαση φωτός σε ένα σημείο του εστιακού πεδίου ενός δείγματος επιτρέποντας μόνο φωτόνια από το συγκεκριμένο σημείο να φτάσουν στον αισθητήρα. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται ανάλυση έως 0.25 μm (πλευρική) και 0.5 μm (αξονική) ενώ μπορούν να διακριθούν αντικείμενα μερικών νανομέτρων, στην πράξη γύρω στα 0.2 μm . Η Μικροσκοπία οπτικής συνεστίασης φθορισμού (Fluorescence Confocal Optical Microscopy - FCOM) [13,14,80] χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό σύνθετων ζεολιθικών μεμβρανών [83-85] με ανάλυση κάτω από μικρόμετρο χωρίς καμιά αλλοίωση του δείγματος. Ο βασικός περιορισμός της μεθόδου είναι ότι βασίζεται στον φθορισμό του υλικού και δύσκολα μπορεί να δεισδύσει σε στερεά υλικά.

3.2.5 Μαγνητική Τομογραφία

Η απεικόνιση μέσου μαγνητικού συντονισμού (MRI) ή μαγνητικός τομογράφος (MT) είναι μια σύγχρονη μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται κυρίως σε ιατρικές εφαρμογές [86-89]. Με τη μέθοδο του MT είναι δυνατή η λήψη μιας εικόνας υψηλής ευκρίνειας οποιουδήποτε σώματος περιέχει νερό. Ο MT βασίζεται στην αρχή του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, μια τεχνική φασματοσκοπίας που δίνει πληροφορίες για της χημικές και φυσικές ιδιότητες των μορίων. Ερευνητικά μοντέλα MT δίνουν ανάλυση μέχρι και 1 μm^3 οι περισσότεροι εμπορικοί MT ιατρικών εφαρμογών δεν ξεπερνούν το 1 mm^3 . Η ανάγκη παρουσίας νερού στο υπό εξέταση υλικό είναι αρκετά περιοριστική με αποτέλεσμα η μέθοδος να βρίσκει εφαρμογή σε εξειδικευμένα πεδία όπως στη μελέτη διαπερατότητας υδρογονανθράκων σε πετρώματα ή το χαρακτηρισμό ποιότητας της ξυλείας.

3.2.6 Τρισδιάστατη τομογραφία ακτίνων Χ

Η (μικρο)τομογραφία ακτίνων Χ είναι μια μη-καταστρεπτική τεχνική απεικόνισης που χρησιμοποιεί τις ραδιογραφικές προβολές από διάφορες γωνίες για να ανακατασκευάσει αλγοριθμικά την τρισδιάστατη μορφή του υλικού [75,90-93].

Αισθητήρες καταγράφουν τους συντελεστές εξασθένησης της ακτινοβολίας. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την in-situ μελέτη δυναμικών φυσικοχημικών φαινομένων στη μικροδομή των υλικών. Η μέθοδος βασίζεται στη ολοένα και μεγαλύτερη διαθεσιμότητα πηγών ακτινοβολίας synchrotron υψηλής ενέργειας χάρη στην οποία είναι δυνατόν να αποκτηθούν πληροφορίες περίθλασης με διακριτότητα από μερικά μικρόμετρα μέχρι νανόμετρα. Η αρχή λειτουργίας είναι η μέτρηση της περίθλασης προσπίπτουσας ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας ακτίνων Χ με μεγάλη διεισδυτικότητα.

Η μέθοδος αναλύεται σε δύο βήματα: πρώτα δημιουργείται η δέσμη ακτίνων Χ από το synchrotron, με ενέργειες της τάξης των 50-100 keV. Έπειτα ακολουθεί η τομογραφική σύνθεση της τρισδιάστατης δομής από τα δεδομένα περίθλασης τα οποία συλλέγονται για διάφορα σημεία του υλικού ταυτόχρονα από δύο ή περισσότερους αισθητήρες. Η τελική επεξεργασία γίνεται με κατάλληλους υπολογιστικούς αλγόριθμους που αναλύουν τα δεδομένα περίθλασης και ανασυνθέτουν την τρισδιάστατη μορφή του υλικού. Οι εικόνες που ανακατασκευάζονται πρέπει να αποτελούν μοναδικά και μη-επικαλυπτόμενα σύνολα και γι' αυτό υπάρχει στην πράξη ένα όριο στις διαστάσεις του δοκιμίου που μπορεί να μελετηθεί. Περιορισμοί υπάρχουν ακόμα στη διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή αλλά ο κύριος περιορισμός είναι ότι οι πηγές ακτινοβολίας synchrotron είναι προσβάσιμες μόνο σε ελάχιστα μεγάλα ερευνητικά κέντρα (για παράδειγμα στο European Synchrotron Radiation facility).

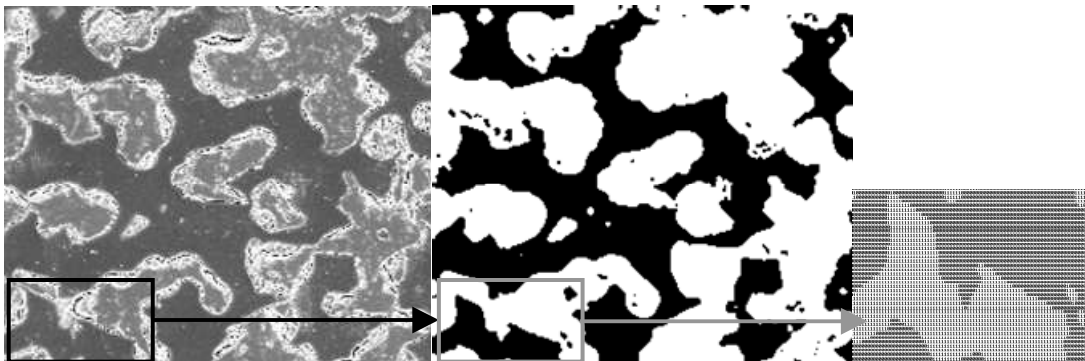
3.3 Τεχνικές ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας

Τα στατιστικά δεδομένα που χρειάζονται για το χαρακτηρισμό και την ανακατασκευή σύνθετων, πολυφασικών, πορωδών υλικών μπορούν να υπολογιστούν με μεθόδους ανάλυσης ψηφιακής εικόνας. Με τον τρόπο αυτό υπολογίζονται οι συναρτήσεις συσχέτισης n - σημείων και θεωρητικά χαρακτηρίζεται πλήρως η μικροδομή του υλικού.

Ιστορικά η μέθοδος εφαρμόστηκε για πρώτη φορά από τον Corson [94,95] ο οποίος μέτρησε πειραματικά συναρτήσεις συσχέτισης, χρησιμοποιώντας κανόνα και διαβήτη πάνω σε μικρο-φωτογραφίες πορωδών υλικών. Αργότερα ο Berryman [96-98] αυτοματοποίησε τη διαδικασία ψηφιοποιώντας τις εικόνες και χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον αλγοριθμικό προσδιορισμό

των συναρτήσεων συσχέτισης. Η διαδικασία ψηφιοποίησης είναι πάντοτε απωλεστική και πάλι ο Berryman [97,99] εισήγαγε μια μεθοδολογία ώστε να περιορίζονται τα σφάλματα και κυρίως να γίνεται βέλτιστη επιλογή παραμέτρων με βάση τα χαρακτηριστικά μεγέθη των μακροσκοπικών ποσοτήτων που ενδιαφέρουν.

Κατά τη διαδικασία ψηφιοποίησης η βασική παραδοχή είναι πως όλη η πληροφορία βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο αναφοράς, αποφεύγονται δηλαδή φαινόμενα ψευδο-τρισδιάστατης απεικόνισης ή αλλιώς βάθους πεδίου όπως όταν φωτογραφίζονται τα δέντρα στην πλαγιά ενός λόφου από ψηλά. Είναι απαραίτητο είτε να χρησιμοποιείται η κατάλληλη επεξεργασία στο δείγμα πριν και κατά την απεικόνιση, είτε να γίνεται ψηφιακή διόρθωση όπου αυτό είναι δυνατόν εκ των υστέρων. Η τυπική επεξεργασία των δειγμάτων περιλαμβάνει τον εμποτισμό τους με ρητίνη ώστε να γεμίσουν οι πόροι αφήνοντας το στερεό ξεχωρίζει, με έντονη αντίθεση φωτεινότητας ανάμεσα στις δύο φάσεις (ρητίνη – στερεό) [81,100]. Η παραπάνω διαδικασία δεν είναι πάντα αποτελεσματική γιατί η ρητίνη μπορεί να μην εισχωρεί αρκετά στο υλικό, αφήνοντας κενά που αλλοιώνουν το αποτέλεσμα.



Σχήμα 3-2: Διαδικασία ψηφιοποίησης του υλικού σε βήματα από την εικόνα μικροσκοπίας στο δυαδικό αρχείο κειμένου.

Κατά την επεξεργασία μιας ψηφιακής εικόνας [14,101-103] ακολουθείται μια διαδικασία, η οποία αποτελείται από τα ίδια βήματα, αν και οι εφαρμογές μπορεί να είναι πολύ διαφορετικές μεταξύ τους. Η επεξεργασία της εικόνας, δηλαδή η διόρθωση των ατελειών που δεν ήταν δυνατό να αποφευχθούν κατά τη λήψη της (π.χ. ανομοιομορφίες στην ένταση, περιστροφή της εικόνας). Έπειτα, γίνεται διαχωρισμός των προς εξέταση αντικειμένων από το φόντο της εικόνας, κι αυτό

πραγματοποιείται κατά την κατωφλίωση της εικόνας. Μετά την κατωφλίωση, ακολουθεί η εξαγωγή χαρακτηριστικών των αντικειμένων ενδιαφέροντος (που είναι τα δεδομένα για το επόμενο βήμα) και, τέλος, γίνεται επεξεργασία των δεδομένων αυτών.

3.3.1 Επεξεργασία εικόνας

Η επεξεργασία της εικόνας αποσκοπεί στη μείωση των ατελειών που εισήγαγε το σύστημα απεικόνισης. Κάποιες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία εικόνας είναι η μείωση των ανομοιομορφιών της εικόνας, η εξομάλυνση για την απαλοιφή του θορύβου και όξυνση των ακμών της εικόνας.

Το στάδιο της επεξεργασίας είναι πολύ σημαντικό, αφού από το αποτέλεσμα του καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό η ποιότητα της κατωφλίωσης. Η εικόνα πρέπει να φιλτράρεται με τρόπο τέτοιο που να μειώνεται ο θόρυβος και να εξομαλύνεται η εσωτερική υφή των αντικειμένων ενδιαφέροντος, χωρίς όμως να επηρεάζονται τα όριά τους.

Ένας τρόπος να επιτευχθεί αυτό το φιλτράρισμα είναι η εφαρμογή στην εικόνα εναλλασσόμενων τελεστών opening (ανοίγματος) και closing (κλεισίματος), οι οποίοι βασίζονται στην ανακατασκευή [21,104-106]. Τα φίλτρα ανακατασκευής ανήκουν στην τάξη των συνδεδεμένων τελεστών, οι οποίοι έχουν τη θεμελιώδη ιδιότητα της αλληλεπίδρασης με την εικόνα μέσω επίπεδων ζωνών. Δεν απομακρύνουν συνιστώσες συχνότητας (όπως κάνουν τα γραμμικά φίλτρα) και δεν επηρεάζουν το σχήμα (όπως συμβαίνει με την εφαρμογή ενός απλού τελεστή opening ή closing). Αυτό που ουσιαστικά κάνουν είναι να απομακρύνουν και να συγχωνεύουν επίπεδες ζώνες της εικόνας (δηλαδή ομοιόμορφες περιοχές). Ο συνδυασμός των φίλτρων ανακατασκευής οδηγεί στην απαλοιφή του θορύβου από την εικόνα, χωρίς να επηρεαστούν τα όρια των περιοχών ενδιαφέροντος.

3.3.2 Κατωφλίωση εικόνας

Κατωφλίωση είναι η διαδικασία κατά την οποία μια εικόνα χωρίζεται στα αντικείμενα, ή μέρη, από τα οποία αποτελείται και το υπόβαθρο της. Ο αριθμός των μεθόδων κατωφλίωσης εικόνας που έχουν αναπτυχθεί είναι σχεδόν ο ίδιος με τον αριθμό των προβλημάτων κατωφλίωσης που υπάρχουν [21,101,102,107-114]. Η αυτόματη κατωφλίωση εικόνων πορωδών υλικών κατωφλίωση εικόνων είναι προτιμότερη από ad-hoc επιλογές του χρήστη γιατί είναι αλγοριθμικά

οριζόμενη με βάση παραμέτρους και έτσι μπορεί να εφαρμοστεί η ίδια σε ομάδες εικόνων του ίδιου υλικού χωρίς καμιά αλλοίωση στο αποτέλεσμα.

Στην πράξη υπάρχουν πάντα προβλήματα στην εφαρμογή αυτόματων μεθόδων. Πολλές φορές η ένταση της φωτεινότητας του υπόβαθρου είναι ανομοιομορφή, εξ αιτίας του πάχους του δείγματος και της ύπαρξης αντικειμένων σε επίπεδα κάτω από το επιφανειακό. Αυτή η ανομοιομορφία καθιστά το διαχωρισμό φάσεων αρκετά δυσκολότερο.

Η κατωφλίωση βασίζεται στο γεγονός ότι τα αντικείμενα μιας εικόνας μπορούν να διακριθούν από το υπόβαθρο βάσει του χρώματός τους (επίπεδο του γκριζου). Χρησιμοποιώντας το ιστόγραμμα της εικόνας, γίνεται κατάλληλη επιλογή κάποιου επιπέδου του γκριζου, που θα χρησιμοποιηθεί ως κατώφλι ανάμεσα στις τιμές των ψηφίδων των αντικειμένων και του υπόβαθρου. Η αρχική, γκριζα, εικόνα μπορεί να μετατραπεί σε δυαδική, έτσι ώστε τα τμήματα της εικόνας που αντιστοιχούν σε αντικείμενα να εμφανίζονται στη δυαδική εικόνα άσπρα, ενώ τα υπόλοιπα τμήματα (φόντο) να εμφανίζονται στη δυαδική εικόνα μαύρα (ή το αντίθετο). Μπορεί η μέθοδος αυτή να φαίνεται απλή, είναι όμως πολύ βασική στην επεξεργασία εικόνας.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για τον καθορισμό του ορίου αυτού. Στην ιδανική περίπτωση, στο ιστόγραμμα της γκριζας εικόνας υπάρχει μια βαθιά και απότομη 'κοιλιάδα' ανάμεσα στις δύο κορυφές που αντιστοιχούν στα αντικείμενα (η μια) και το φόντο (η άλλη), και το επιθυμητό κατώφλι επιλέγεται να είναι η μικρότερη τιμή της κοιλιάδας αυτής [103,109,114-116]. Στις περισσότερες εικόνες όμως δεν είναι εύκολο να διακριθεί η κοιλιάδα αυτή, εξ αιτίας της ύπαρξης θορύβου, οπότε το τμήμα του ιστογράμματος που πρέπει να αντιστοιχεί στην κοιλιάδα είναι επίπεδο, είτε επειδή οι δύο κορυφές είναι διαφορετικές σε ύψος, οπότε δεν υπάρχει αξιοσημείωτη κοιλιάδα.

Μετά την κατωφλίωση η δυαδική ψηφιοποιημένη εικόνα είναι διαθέσιμη για τον υπολογισμό των στατιστικών μέτρων που ενδιαφέρουν. Για παράδειγμα η διακριτή εκδοχή της $S_2(\mathbf{u})$ σε δύο διαστάσεις δίνεται από [98,117]:

$$S_2(m,n) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{\substack{1 \leq i \leq N_x - m \\ 1 \leq j \leq N_y - n}} Z_{i,j} Z_{i+m,j+n} \quad (3.2)$$

Επιπλέον η ιστροπική σχέση για την S_2 υπολογίζεται σε πολικές συντεταγμένες από:

$$\mathcal{S}_2(k, \theta) = \mathcal{S}_2(k \cos \theta, k \sin \theta) \quad (3.3)$$

Θέτοντας $\theta = \pi / 4$, $\mathcal{S}_2(k, \theta) = \mathcal{S}_2(k)$. Όποτε τα $k \cos \theta$, $k \sin \theta$ δεν είναι ακέραιοι τότε οι τιμές υπολογίζονται με παρεμβολή από τις διακριτές τιμές της $\mathcal{S}_2(m, n)$ [96].

3.4 Υπολογισμός ιδιοτήτων μεταφοράς

3.4.1 Υπολογισμός Διάχυσης με τυχαίο περίπατο

Η μεταφορά ρευστών στα πορώδη μέσα λαμβάνει χώρα μέσω διαφόρων μηχανισμών, ανάλογα με τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης των μορίων του ρευστού με τα τοιχώματα των πόρων του στερεού και ανάλογα με τη σχετική τάξη μεγέθους των τριών διαφορετικών μεγεθών που τα χαρακτηρίζουν: το μέγεθος των μορίων του ρευστού, την απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων του πόρου και την πυκνότητα του ρευστού μέσα στους πόρους. Παρά τη σημαντική πρόοδο που έγινε στην προσομοίωση των περίπλοκων μηχανισμών μεταφοράς σε περιορισμένους χώρους/γεωμετρίες συνήθως είχαν περιοριστεί σε απλές, ιδεατές δομές κυλίνδρων και σχισμών [118,119].

Κατά τη διάχυση απουσία πορώδους δομής η τροχιά ενός μορίου του διαχεόμενου συστατικού καθορίζεται από τις συγκρούσεις του με άλλα μόρια, τα οποία επίσης κινούνται. Αν σε κάποιο σημείο του χώρου συμβεί σύγκρουση, τίποτα δεν προδικάζει ότι με απόλυτη βεβαιότητα την επόμενη φορά που κάποιο μόριο βρεθεί στην ίδια θέση θα σκεδαστεί. Αντίθετα, η πορώδης μήτρα αν και χωρικά είναι τυχαία κατανομημένη παραμένει χρονικά αμετάβλητη. Υπάρχουν επομένως σημεία του χώρου που συνεπάγονται σαφώς καθορισμένη και χρονικά αμετάβλητη συμπεριφορά των μορίων που τα προσεγγίζουν.

Η σύνδεση της πορώδους δομής με τους συντελεστές διάχυσης είναι εξαιρετικά επίπονη, όχι τόσο λόγω των διαφορετικών μηχανισμών της διάχυσης, αλλά λόγω της πολύπλοκης και δαιδαλώδους φύσης των πορωδών μέσων. Η ολοένα και αυξανόμενη υπολογιστική δύναμη που γίνεται διαθέσιμη έκανε δυνατή την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων μεταφοράς σε πολύπλοκες δομές πόρων είτε πάνω στο υπολογιστικό πλέγμα είτε εκτός (on / off lattice). Είναι έτσι δυνατός ο υπολογισμός των μακροσκοπικών ιδιοτήτων μεταφοράς και η πρόβλεψη των τιμών των συντελεστών διάχυσης και διασποράς για ικανά μεγάλα συστήματα. Η προσέγγιση του τυχαίου περιπάτου έχει το πλεονέκτημα [120-122] του προσδιορισμού των συντελεστών διάχυσης αδρανών αερίων όχι μόνο στην περιοχή της μοριακής διάχυσης αλλά και στην Knudsen και ενδιάμεση περιοχή όπου οι συγκρούσεις μεταξύ μορίων και τοιχωμάτων κυριαρχούν έναντι των συγκρούσεων μορίου - μορίου.

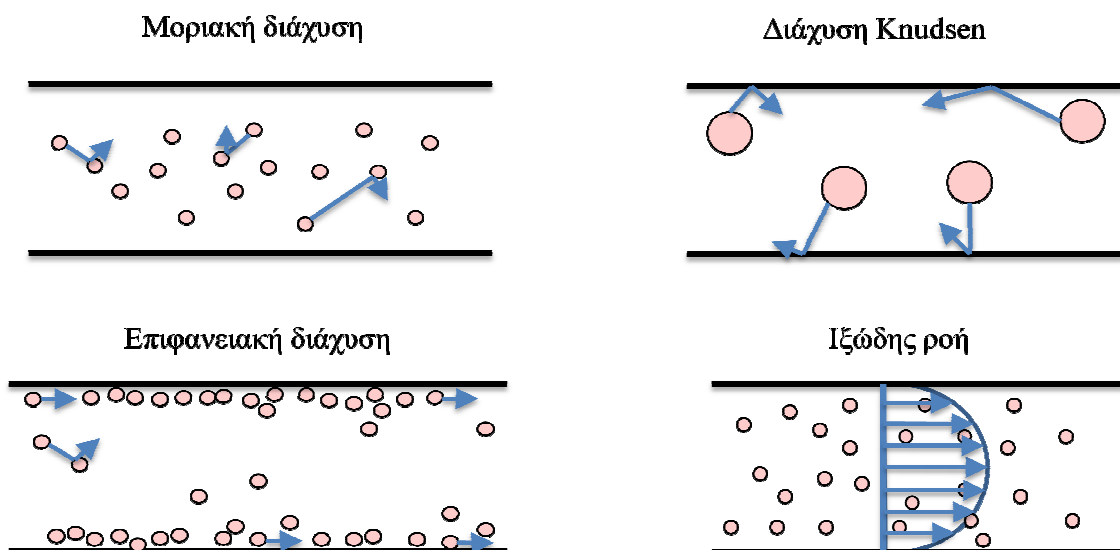
Το θεμελιώδες κριτήριο για τον καθορισμό του είδους της διάχυσης αερίων σε πορώδη μέσα είναι ο αριθμός Knudsen, Kn , ο οποίος ορίζεται από το πηλίκο:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_0} \quad (3.4)$$

όπου λ η μέση ελεύθερη διαδρομή του μορίου του αερίου και d_0 η μέση υδραυλική ακτίνα η οποία ορίζεται με την εξίσωση (3.4) και μπορεί να θεωρηθεί σαν το χαρακτηριστικό μέγεθος των πόρων.

Όταν $Kn \ll 1$, οπότε η διάχυση καλείται μοριακή, η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι αρκετά μικρότερη από το χαρακτηριστικό μέγεθος των πόρων και οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων του αερίου είναι πολύ περισσότερες από τις συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα της στερεάς φάσης.

Κατά τη ροή ή διάχυση Knudsen που καλείται επίσης ελεύθερη μοριακή ροή ισχύει $Kn \gg 1$. Η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι πολύ μεγαλύτερη από το χαρακτηριστικό μέγεθος των πόρων και οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων μπορούν να αγνοηθούν σχετικά με τις συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα της πορώδους μήτρας, γεγονός που συμβαίνει όταν η πυκνότητα του αερίου είναι χαμηλή και το μέγεθος των πόρων μικρό. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει διάκριση μεταξύ ροής και διάχυσης.



Σχήμα 3-3: Μηχανισμοί διάχυσης - μεταφοράς

Ο ρυθμός μεταφοράς ύλης μέσα από μικρές οπές όταν $Kn \gg 1$ εξαρτάται από τη μέση θερμική ταχύτητα των μορίων και από την πιθανότητα κάποιο μόριο να διανύσει όλη τη διαδρομή από την αρχή έως το τέλος της οπής χωρίς να επανέλθει στην είσοδο. Η πιθανότητα αυτή εξαρτάται από τη γεωμετρία της

οπής και από το νόμο που διέπει την ανάκλαση των μορίων μετά τη σύγκρουσή τους με τα τοιχώματα. Για απειρομήκη κύλινδρο διαμέτρου d ο συντελεστής διάχυσης Knudsen D_k είναι: [123-125]

$$D_k = \frac{1}{3} du_0 \quad (3.5)$$

όπου u_0 η μέση θερμική ταχύτητα των μορίων οπότε από την (3.47) προκύπτει:

$$D_k = r \sqrt{\frac{32kT}{9\pi m}} \quad (3.6)$$

όπου η ακτίνα του κυλίνδρου ($r = d/2$).

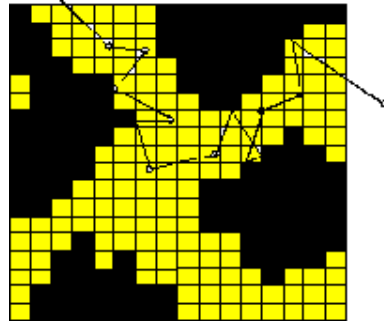
3.4.2 Διάχυση Ιχνηθέτη

Οι συντελεστές διάχυσης αδρανών ιχνηθετών σε πορώδη υλικά προσδιορίζονται από τη μέση τιμή του τετραγώνου της μετατόπισης $\langle \xi^2 \rangle$, στατιστικά ικανού αριθμού ίδιων ιχνηθετών κινούμενων στον κενό χώρο του υλικού, σύμφωνα με τη σχέση:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \xi^2 \rangle}{6 \cdot t} \quad (3.7)$$

Όπου t είναι ο χρόνος κίνησης των ιχνηθετών. Η ποσότητα αυτή καταγράφεται από την απόσταση που διένυσαν οι ιχνηθέτες, υποθέτοντας ότι κινούνται με σταθερή ταχύτητα, ίση με τη θερμική ταχύτητα $u_0 = (8RT / \pi M)^{1/2}$, όπως αναφέρεται και σε σχετικές μελέτες [120,124,126-131]. Για τον υπολογισμό του μακροσκοπικού συντελεστή διάχυσης ο χρόνος θα πρέπει να είναι αρκετός ώστε όλοι οι ιχνηθέτες να επισκέπτονται και να αλληλεπιδρούν με όλα τα επιφανειακά στοιχεία της μικροδομής. Με αυτή την έννοια το υλικό μπορεί να θεωρηθεί μακροσκοπικά ομοιογενές σε ότι αφορά τα χαρακτηριστικά δομής και διάχυσης. Αρχικά ορίζεται ένα τυχαίο σημείο στον κενό χώρο (πόρο) στο οποίο τοποθετείται αρχικά ο ιχνηθέτης. Ακόλουθα, ορίζονται τυχαία οι τιμές των γωνιών κατεύθυνσης σε κάθε ιχνηθέτη ο οποίος αρχίζει τον τυχαίο περίπατο περνώντας διαδοχικά σημεία αυτής της κατεύθυνσης μέχρι να συγκρουστεί με έναν άλλο ιχνηθέτη σε απόσταση λ_i , που λαμβάνεται από μια εκθετική κατανομή με μέσο, λ . Σε κάθε βήμα γίνεται έλεγχος εάν υπάρχει σύγκρουση με τοίχωμα (στερεό) πριν γίνει η σύγκρουση με άλλο ιχνηθέτη. Στην περίπτωση σύγκρουσης με τα τοιχώματα η κίνηση του καθορίζεται από τους κανόνες

ανάκλασης σε τραχείες επιφάνειες και η κίνηση του περιγράφεται από το νόμο των συνημίτονων. Σε κάθε στιγμή γίνεται έλεγχος εάν ο ιχνηθέτης έχει φτάσει στα όρια του τρισδιάστατου υπολογιστικού πεδίου. Για τους υπολογισμούς έχουν χρησιμοποιηθεί περιοδικές οριακές συνθήκες, όπως: τοπικές (σχετικές) συντεταγμένες για τους ιχνηθέτες εντός του μέσου και καθολικές (απόλυτες) συντεταγμένες για τον υπολογισμό της συνολικής μετατόπισης [120,128]. Όταν το λ τείνει στο άπειρο τότε υπολογίζεται η διάχυση Knudsen ενώ για πολύ μικρές του λ ο αλγόριθμος δίνει την τιμή της μοριακής διάχυσης στο πορώδες μέσο. Ο τυχαίος περίπατος που περιγράφηκε απεικονίζεται στο Σχήμα 7.



Σχήμα 3-4: Βήμα-βήμα τυχαίος περίπατος σημειακών ιχνηθετών σε πορώδες πεδίο.

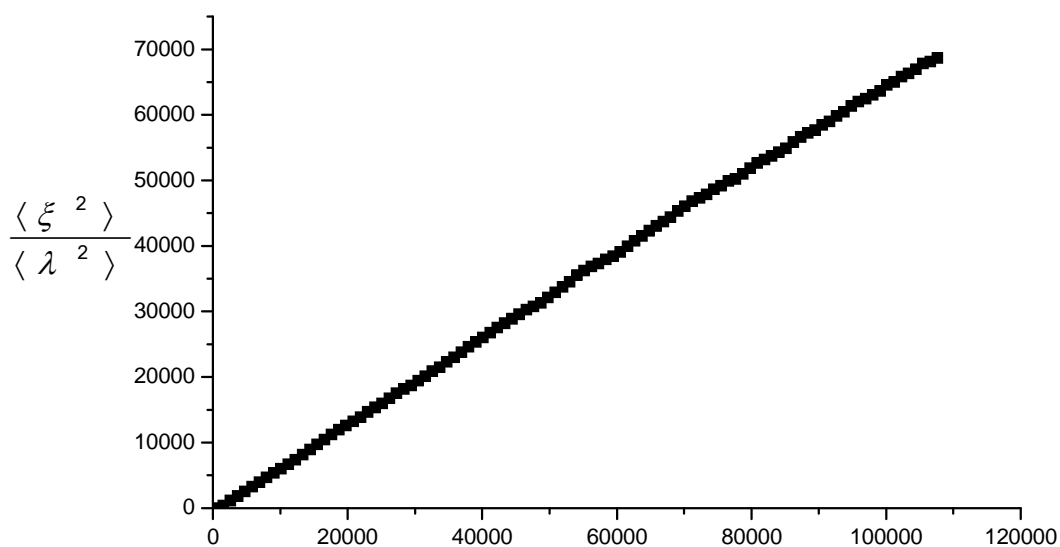
Ο τυχαίος περίπατος γίνεται εκτός πλέγματος (off-lattice) στο πλέγμα του πεδίου των υπολογισμών

Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις $D_k = 1/3 l_e u_0$ (η ακριβής λύση για ένα πολύ μεγάλο σωλήνα διαμέτρου l_e , κατά τη διάχυση Knudsen, όπου με l_e συμβολίζεται το διάστημα του δικτυωτού πλέγματος) και $D_b = 1/3 \lambda u_0$ (λύση από την κινητική θεωρία για τη μοριακή διάχυση) υπάρχουν δύο επιλογές για να αδιαστατοποίηση του συντελεστή διάχυσης. Οι εκφράσεις που προκύπτουν για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης, αντικαθιστώντας επίσης $t = s / u_0$ στην εξ. 1.7, προκύπτει [120,128]:

$$\frac{D}{D_k(l_e)} = \lim_{s/l_e \rightarrow \infty} \frac{(\xi^2/l_e^2)}{2s/l_e} \quad (3.8)$$

$$\frac{D}{D_b(\lambda)} = \lim_{s/\lambda \rightarrow \infty} \frac{(\xi^2/\lambda^2)}{2s/\lambda} \quad (3.9)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στις παραπάνω εξισώσεις ο συντελεστής D_k είναι σταθερός για κάθε τιμή του αριθμού Knudsen, ενώ ο συντελεστής D_b μεταβάλλεται με αυτόν, καθώς η τιμή του λ αυξάνεται με τον αριθμό Knudsen. Στο Σχήμα 3-5 αναπαρίσταται ένα τυπικό διάγραμμα της μέσης τιμής του τετραγώνου μετατόπισης $\langle \xi^2 \rangle$ σε σχέση με την αδιάστατη απόσταση που διανύθηκε, r_i , όπου μπορεί να διαπιστωθεί η γραμμικότητα της μεταβολής του $\langle \xi^2 \rangle$ για στατιστικά μεγάλο αριθμό ιχνηθετών (πάνω από 4000 χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς).



Σχήμα 3-5: Μέση τιμή του τετραγώνου μετατόπισης $\langle \xi^2 \rangle$ σε σχέση με την αδιάστατη απόσταση που διανύθηκε, $\frac{s}{l_e}$.

Οι προσομοιώσεις της διάχυσης Knudsen στις 3D ανακατασκευασμένες δομές έγιναν με τη χρήση 4000 σωματιδίων ανά προσομοίωση και πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα περιπάτων (10^6 - 10^7 βήματα). Σε όλες τις περιπτώσεις επιβεβαιώθηκε η σύγκλιση υπολογίζοντας τον συντελεστή συσχέτισης γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων στο γράφημα της μέσης τιμής του τετραγώνου μετατόπισης με το χρόνο (εξ. (3.7)). Σε όλες τις εφαρμογές η συσχέτιση ήταν καλύτερη του ~ 0.999 διασφαλίζοντας την ορθότητα στη χρήση της εξίσωσης του Einstein.

Σχετικά με τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης ένα σημείο που πρέπει να τονιστεί είναι ότι γενικά είναι βασισμένοι στην κίνηση του ρευστού στους

πόρους του υλικού. Στη βιβλιογραφία όμως είναι συνηθισμένο να αναφέρονται τα αποτελέσματα μετρήσεων και υπολογισμών ως ενεργοί συντελεστής διάχυσης που δεν είναι άλλο από τους συντελεστές διάχυσης πολλαπλασιασμένους με το πορώδες του υλικού. Στις υπόλοιπες ενότητες της παρούσας διατριβής θα χρησιμοποιείται και ο όρος αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης, D_e , ώστε να ξεχωρίζει από τον καθαρό συντελεστή διάχυσης.

3.4.3 Τροποποίηση αλγορίθμου τυχαίου περιπάτου: προσθήκη πόλωσης (bias) Περιορισμοί της μεθοδολογίας του απλού τυχαίου περιπάτου

Η μεθοδολογία υπολογισμού της προηγούμενης ενότητας χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης (D) σε ένα ελεύθερο πεδίο, χωρίς πορώδες μέσο ($\varepsilon = 1$) και χωρίς συγκρούσεις με τα τοιχώματα του στερεού. Η τιμή για τον συντελεστή διάχυσης που δίνει η εξ. (3.9) ορίζεται με βάση το λόγο $D/D_b \sim 1$ (με D_b να είναι η τιμή που δίνει η κινητική θεωρία). Με βάση τα παραπάνω ο συντελεστής διάχυσης σε ένα ελεύθερο πεδίο δίνεται από την σχέση:

$$D = D_b = \frac{1}{3} \lambda u_0$$

Για να υπολογιστεί η τιμή του D_b θα χρησιμοποιηθούν οι συνθήκες που υπάρχουν πειραματικές πληροφορίες για τον D που αφορούν την εφαρμογή του Κεφ. 5.4 στην περίπτωση της διάχυσης αέρα σε προσροφητικό υλικό διαχωρισμού οξυγόνου/αζώτου. Επίσης θα γίνει σύγκριση με τις θεωρητικά καθορισμένες τιμές της βιβλιογραφίας.

Με βάση τα παραπάνω η μέση ελεύθερη διαδρομή, λ , ορίζεται:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{2^{1/2} \sigma p}$$

Όπου: k =σταθερά Boltzmann's = 1.38066×10^{-23} (J/K), d =αποτελεσματική μοριακή διάμετρος κρούσης και είναι ίση με περίπου $\sim 3.66 \times 10^{-10}$ m για τον αέρα ή N_2 και σ =εμβαδό σύγκρουσης (m^2)= 0.42 nm^2 για τον αέρα ή N_2 .

Εναλλακτικά, το λ υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\lambda = \frac{\mu}{0.499 p \sqrt{8M / \pi RT}}$$

Όπου μ =ιξώδες αερίου= 1.76×10^{-5} Pa-s για N_2 στους 300 K

Εάν θέσουμε τη θερμοκρασία $T=300$ K, πίεση $P=1.5$ atm και υπολογίσουμε τον D από την εξ. (3.9) βρίσκουμε: $\lambda = 4.65 \times 10^{-8}$ m και $D_b \sim 0.74 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Η τιμή του D_b που υπολογίζεται με τον προηγούμενο τρόπο είναι περίπου η μισή από την τιμή που μετρήθηκε πειραματικά για N_2/O_2 στους $T=300$ K και $P = 1.5$ atm και βρέθηκε να είναι $D \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

Η αιτία αυτής της ανακολουθίας έγκειται στο γεγονός ότι στις προσομοιώσεις που γίνονται με τον αλγόριθμο του τυχαίου περιπάτου οι ιχνηθέτες (μόρια)

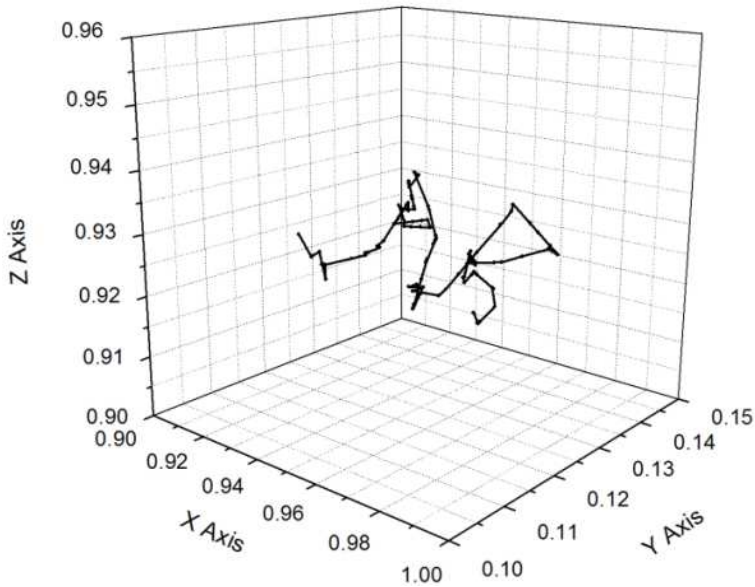
κινούνται χωρίς περιορισμούς και χωρίς «μνήμη» της προηγούμενης θέσης τους (no-memory random walks). Εμπεριέχεται η υπόθεση δηλαδή ότι μετά από μία σύγκρουση μορίου-μορίου, όλες οι κατευθύνσεις ανάκλασης της πορείας του μορίου είναι το ίδιο πιθανές. Η υπόθεση αυτή όμως έχει αμφισβητηθεί από αρκετούς μελετητές της κινητικής και δυναμικής θεωρία των αερίων, οι οποίοι απέδειξαν ότι υπάρχει μία παραμονή (persistence) των ταχυτήτων (Jeans [132], Kennard [133], Bird [134]). Δηλαδή εμφανίζεται μία ελαφρά τάση να επιλέγεται η κατεύθυνση ανάκλασης η οποία είναι στην ίδια περιοχή με την γενικότερη κατεύθυνση την προηγούμενης τροχιάς. Ο Jeans [132] έδειξε πως με βάση τα παραπάνω ο D_b θα έπρεπε να είναι:

$$D_b \sim 0.59\lambda u_0 = 1.8D_{b,0} \sim 2D_{b,0} \quad (3.10)$$

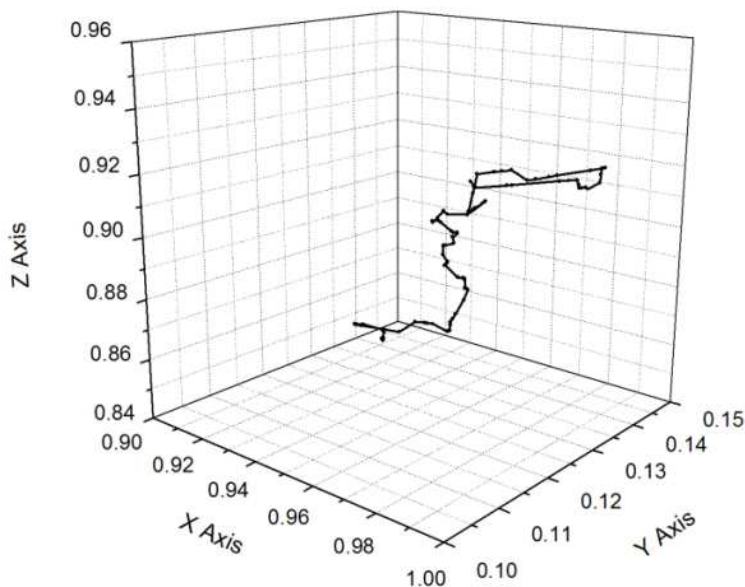
Όπου u_0 είναι η μέση θερμική ταχύτητα των μορίων και $D_{b,0}$ είναι ο συντελεστής διάχυσης σε ελεύθερο πεδίο χωρίς την διόρθωση για παραμονή των μοριακών ταχυτήτων. Ένα παρόμοιο αποτέλεσμα αναφέρεται από τους Chapman και Cowling [135] (επίσης στους Karger και Ruthven [118]). Όλες αυτές οι εκφράσεις προβλέπουν τιμές του D_b από $1.33 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ έως $1.48 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, τιμές που είναι πρακτικά ίδιες με αυτές που έχουν μετρηθεί πειραματικά για την εφαρμογή του προσροφητικού υλικού ($1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$).

Αλγόριθμος τυχαίου πολωμένου περιπάτου (biased random walk)

Ακλουθώντας την μεθοδολογία των Tomadakis και Sotirchos [136] όπου αναφέρονται τα αποτελέσματα πολωμένων προσομοιώσεων τυχαίου περιπάτου υλοποιημένου με τον περιορισμό στις τιμές της γωνίας ω που σχηματίζεται από τα ανύσματα της κατεύθυνσης της ταχύτητας των μορίων πριν και μετά την σύγκρουση με ένα άλλο μόριο έτσι ώστε να παίρνει τιμές μεταξύ $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$. Προφανώς εάν $\omega_{\max} = \pi$ (180°) τότε τα μόρια είναι ελεύθερα να ανακλώνται σε όλο το πεδίο της νοητής σφαίρας με κέντρο την θέση του μορίου κατά την σύγκρουση με ένα άλλο μόριο. Εάν $\omega < \pi$ τότε η κατεύθυνση της ταχύτητας μετά την σύγκρουση περιορίζεται ανάλογα. Για παράδειγμα εάν $\omega_{\max} = \pi / 2$ (90°) τότε τα μόρια ανακλώνται ελεύθερα μόνο όταν βρίσκονται στο θετικό ημισφαίριο που σχηματίζεται κάθετα στην κατεύθυνση της ταχύτητας του μορίου πριν την σύγκρουση με το κέντρο του σημείου της σύγκρουσης με το άλλο μόριο. Το παράδειγμα αυτό μεταφέρεται σε αναπαράσταση στο Σχήμα 3-6 που ακολουθεί:



(a) $\omega_{\max} = \pi$

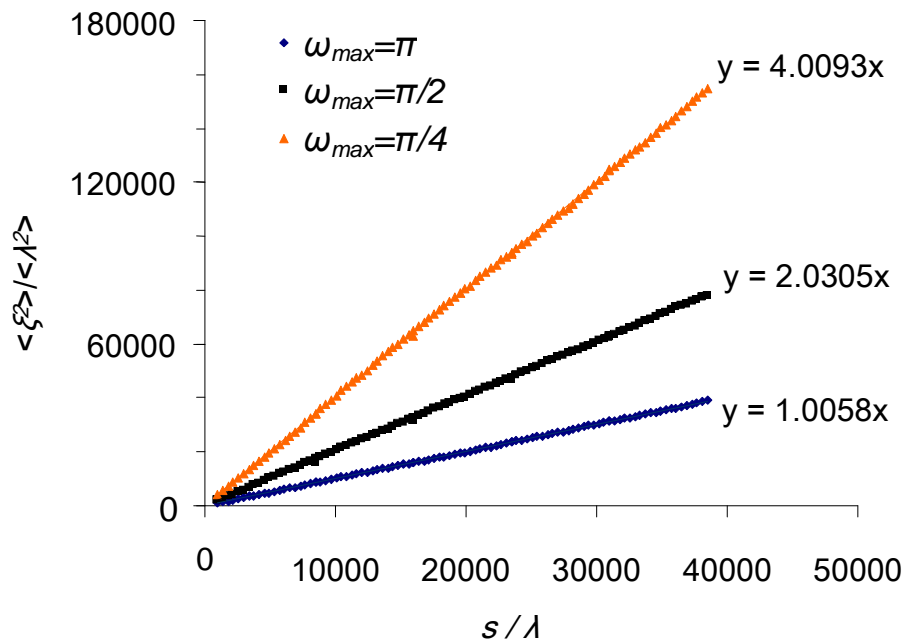


(b) $\omega_{\max} = \pi/2$

Σχήμα 3-6: Τροχιές μορίων σε πεδίο απουσία πορώδους μέσου (a) όταν δεν υπάρχει παραμονή των μοριακών ταχυτήτων και (b) όταν υπάρχει ($Kn \ll 1$)

Με βάση τα παραπάνω τροποποιήθηκε ο αλγόριθμος υπολογισμού με τυχαίο περίπατο ώστε να λαμβάνεται υπόψη η παραμονή των ταχυτήτων εισάγοντας ένα παράγοντα πόλωσης (bias) $\omega_{\max} < \pi$. Έγιναν πολλές δοκιμές ώστε να επιλεγθεί η τιμή του ω_{\max} που καλύτερα προσαρμόζεται στα πειραματικά

δεδομένα για τον D_b της εφαρμογής . Τα αποτελέσματα για τρεις τιμές του ω_{max} φαίνονται στο Σχήμα 3-7.



Σχήμα 3-7: Αδιάστατη μέση τιμή του τετραγώνου της μετατόπισης ως προς την αδιάστατη μετατόπιση για τρεις τιμές της γωνίας ω (π , $\pi/2$, $\pi/4$).

Από τα παραπάνω αποτελέσματα διακρίνεται ότι η τιμή $\omega_{max} = \pi$ δίνει την καλύτερη προσαρμογή στις πειραματικές τιμές του $D_b \sim 2D_{b,0}$ ή $D_b = (2/3)\lambda u_0 \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Έτσι είναι δυνατόν να προβλεφθεί η πειραματική τιμή του συντελεστή διάχυσης για το N_2 στο κυρίως ρεύμα (σε ελεύθερο πεδίο, όταν το πορώδες δηλαδή είναι ίσο με την μονάδα) εάν θεωρήσουμε ότι υπάρχει α παραμονή των μοριακών ταχυτήτων, τέτοιο ώστε έπειτα από κάθε σύγκρουση τα μόρια μπορούν να ανακλαστούν μόνο στο θετικό ημισφαίριο που σχηματίζεται από την κάθετη στην κατεύθυνση της ταχύτητας του μορίου πριν την σύγκρουση με το κέντρο στο σημείο της σύγκρουσης.

3.5 Υπολογισμός διαπερατότητας με πεπερασμένες διαφορές

Μακροσκοπικά η επιφανειακή ταχύτητα, \mathbf{v}_s , ενός ιξώδους ρευστού σε ένα δεδομένο δείγμα ενός ομογενούς και ισοτροπικού υλικού περιγράφεται από το νόμο του Darcy [44]:

$$\mathbf{u}_s = -\frac{\mathbf{k}}{\eta} \cdot \nabla p \quad (3.11)$$

όπου ∇p είναι μια εφαρμοζόμενη βαθμίδα πίεσης, η το ιξώδες του ρευστού και \mathbf{k} η απόλυτη διαπερατότητα (για την ακρίβεια ο τανυστής διαπερατότητας) που εξαρτάται από τη χωρική κατανομή των δύο φάσεων, στερεού-κενού, και δίνει ένα μέτρο της αντίστασης που προβάλλει το πορώδες υλικό στη ροή ενός ιξώδους και ασυμπίεστου ρευστού μέσα από τους πόρους. Ο υπολογισμός της διαπερατότητας \mathbf{k} , απαιτεί τον υπολογισμό του πεδίου ροής στη μικροκλίμακα για την έρπουσα ροή ενός νευτωνικού ρευστού και περιγράφεται από το νόμο του Stokes και την εξίσωση συνέχειας

$$\eta \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla p \quad (3.12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.13)$$

όπου \mathbf{u} και p είναι το άνυσμα της τοπικής ταχύτητας του ρευστού και η πίεση αντίστοιχα.

Οι καρτεσιανές συνιστώσες της εξίσωσης (3.11) είναι οι εξής:

$$x\text{-κατεύθυνση } \frac{\partial p}{\partial x} = \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) \quad (3.14)a$$

$$y\text{-κατεύθυνση } \frac{\partial p}{\partial y} = \mu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) \quad (3.15)b$$

$$z\text{-κατεύθυνση } \frac{\partial p}{\partial z} = \mu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \quad (3.16)c$$

Οι οριακές συνθήκες για την \mathbf{u} , εάν ως κύριος άξονας της ροής θεωρηθεί ο z -άξονας, είναι $\left. \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial z} \right|_{z=L}$, δηλαδή χωρική περιοδικότητα κατά τις διευθύνσεις x και y (ή περιοδικές συνθήκες, για την περίπτωση της τυχαίας συσσώρευσης σφαιρών) και η συνθήκη μη ολίσθησης στη στερεή επιφάνεια, $\mathbf{u} = \mathbf{0}$, στα στερεά τοιχώματα

Το σύστημα των εξισώσεων (3.11), (3.12) και (3.13) σε συνδυασμό με τις οριακές συνθήκες, εφαρμόζεται τοπικά σε κάθε σημείο του κενού χώρου. Γενικότερα, η ταχύτητα $\langle \mathbf{u}_s \rangle$ που εμφανίζεται στην εξίσωση του Darcy, συνδέεται με την πραγματική μέση ταχύτητα $\langle \mathbf{u}_{int} \rangle$ (interstitial velocity) (=ογκομετρικός ρυθμός ροής ανά μονάδα επιφάνειας πολλαπλασιασμένη με τον κλάσμα όγκου της κινούμενης ρευστής φάσης μέσω της σχέσης: $\langle \mathbf{u}_s \rangle = \langle \mathbf{u}_{int} \rangle \cdot \varepsilon$, (ε πορώδες του υλικού). Για ιστροπικά υλικά ο τανυστής \mathbf{k} γίνεται βαθμωτό μέγεθος. Η διαπερατότητα έχει ως συνήθη μονάδα μέτρησης το mD, (milli-Darcy = $0.987 \times 10^{-15} \text{ m}^2$).

Για την επίλυση του προβλήματος της ροής Stokes στην ψηφιακά ανακατασκευασμένη δομή, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του ημι-μετατοπισμένου πλέγματος (staggered marker-and-cell (MAC) method) [173,175]. Σύμφωνα με αυτήν τη μέθοδο, η οποία επιλύει τις εξισώσεις Stokes με χρήση πεπερασμένων διαφορών, η πίεση ορίζεται στον κέντρο του κάθε κελιού, ενώ οι συνιστώσες της ταχύτητας ορίζονται κατά μήκος της διεπιφάνειας μεταξύ δύο γειτονικών κελιών. Η πορεία της μεθόδου που ακολουθείται προκειμένου να υπολογιστεί το πεδίο των ταχυτήτων είναι η εξής:

1. Αρχικά, γίνεται η υπόθεση ότι η πίεση κατανέμεται γραμμικά στον άξονα της ροής.
2. Με χρήση της μεθόδου της διαδοχικής υπερχαλάρωσης (Successive Over-relaxation Method - SOR) [137], υπολογίζεται το μικροσκοπικό πεδίο των ταχυτήτων.
3. Στη συνέχεια, προκειμένου να διορθωθεί η τιμή της πίεσης, εφαρμόζεται η τεχνική της 'τεχνητής συμπίεστότητας' [2,137-140], σύμφωνα με την οποία, στην εξίσωση συνέχειας εισάγεται ένας επιπρόσθετος όρος για την πίεση, δηλαδή $\frac{dp}{dt} = \nabla \cdot \mathbf{u}$. Με την τεχνική της 'τεχνητής συμπίεστότητας', το πρόβλημα της μόνιμης κατάστασης αντικαθίσταται από ένα πρόβλημα μη μόνιμης κατάστασης, το οποίο για ικανοποιητικά μεγάλους χρόνους, συγκλίνει στην επίλυση της ασυμπίεστης, μόνιμης ροής Stokes.
4. Τα βήματα 2-3 επαναλαμβάνονται μέχρις ότου επιτευχθεί ή σύγκλιση όπου όρος της συνέχειας $\nabla \cdot \mathbf{u}$, θα πρέπει να είναι πολύ μικρός, ο ολικός ρυθμός ροής θα έχει απόκλιση μικρότερη του 1/100, σε κάθε επίπεδο το

οποίο είναι κάθετο στον άξονα της ροής και η απόκλιση του ογκομετρικού ρυθμού ροής σε κάθε επίπεδο κάθετο στον άξονα της ροής, από το μέσο ογκομετρικό ρυθμό ροής σε όλο το πορώδες μέσο, θα πρέπει να είναι επίσης μικρότερη από 1/100.

5. Υπολογίζονται οι τιμές των συντελεστών διαπερατότητας.

Κεφάλαιο 4.

Ψηφιακή ανακατασκευή

4.1 Μέθοδοι απευθείας απεικόνισης

Άμεσες μέθοδοι αποσκοπούν στην πλήρη ψηφιακή αναπαράσταση του πορώδους υλικού με χρήση τρισδιάστατης (3D) υπολογιστικής τομογραφίας. Οι μέθοδοι αναπτύχθηκαν για τη δημιουργία Ιατρικών διαγνωστικών σαρωτών και είναι σήμερα η κυρίαρχη τεχνολογία τρισδιάστατης απεικόνισης. Κατά την τελευταία δεκαετία, οι εξελίξεις έφεραν τη διακριτική ικανότητα στα επίπεδα του μικρομέτρου πράγμα που έκανε τη μέθοδο ελκυστική σε εφαρμογές στην τεχνολογία και επιστήμη των υλικών ως μια μη καταστρεπτική μέθοδος απεικόνισης της μικροδομής [141]. Η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη ροής, διαπερατότητας, μεταβολών στο δαιδαλώδες σε γεωλογικούς εφαρμογές [13,65,86,142-145] και γενικά για τη βελτίωση της κατανόησης των μορφολογικών παραμέτρων στις μακροσκοπικές ιδιότητες πορωδών μέσων.

Μια από τις πρώτες μεθόδους 3D απεικόνισης ήταν αυτή των σειριακών τομών με χρήση οπτικής ή ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Η μέθοδος συνεπάγεται τη σταδιακή απομάκρυνση των υλικών από ένα δείγμα, προκειμένου να εκτεθούν επάλληλα στρώματα της μικροδομής του δείγματος. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει μια σειρά από μικροφωτογραφίες που αποκαλύπτουν έτσι την 3D μικροδομή [146]. Τα παράλληλα στρώματα αφαιρούνται χρησιμοποιώντας μεθόδους λειοτρίβησης ακριβείας (precision dimple grinding). Το βάθος της αφαίρεσης υλικού ανά βήμα επιλέγεται έτσι ώστε κάθε χαρακτηριστικό να απεικονίζεται τουλάχιστο μια φορά, για να εξασφαλίζεται ότι όλα τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν ενδιαφέρον έχουν καταγραφεί επαρκώς. Οι δισδιάστατες εικόνες ψηφιοποιούνται και με τη σειρά λήψης συντίθενται με υπολογιστικές μεθόδους οι 3D μικροδομές. Με τη βοήθεια των ειδικών αλγορίθμων επεξεργασίας εικόνας που μπορεί να βελτιώσει την ανάλυση με παρεμβολή, ανασυνθέτεται μέρος της εικόνας που χάνεται λόγω των τομών στο υλικό [46]. Η μέθοδος σειριακών τομών δε χρησιμοποιείται συχνά δεδομένου ότι απαιτεί την απόκτηση μεγάλου αριθμού 2D εικόνων κατεργασμένων τμημάτων για κάθε δείγμα, με αποτέλεσμα να είναι μια χρονοβόρα τεχνική και δύσχρηστη διαδικασία.

Μια νεότερη μέθοδος με ταχεία ανάπτυξη είναι η υπολογιστική τομογραφία (CT-μ) με διακριτική ικανότητα μικρομέτρου ώστε να είναι χρήσιμη στην αξιολόγηση των πορωδών υλικών γεωλογικής προέλευσης κυρίως [147-150]. Η αρχή της μεθόδου είναι η μέτρηση της κατανομής του συντελεστή απορρόφησης ακτινών Χ μέσα στο δείγμα του υλικού. Η κατανομή αυτή εξαρτάται ευθέως από την πυκνότητα του υλικού, τον ενεργό ατομικό αριθμό και την ενέργεια της δέσμης ακτινών Χ. Μια αυτοματοποιημένη ρομποτική διάταξη μετακινεί περιφερειακά τη δέσμη ακτινών Χ σε διαφορετικές τροχιές γύρω από το δείγμα καθώς ειδικοί καταγραφείς της ακτινοβολίας μένουν σταθεροί. Οι επάλληλες δισδιάστατες ραδιογραφικές προβολές που καταγράφονται επεξεργάζονται με βάση τους κανόνες της μαθηματικής στερεολογίας ώστε να συντεθεί η τρισδιάστατη απεικόνιση του υλικού. Σε μια τυπική εφαρμογή πετρογραφικών δειγμάτων και για ανάλυση μικρομέτρου η όλη διαδικασία ολοκληρώνεται σε 20-40 λεπτά, ανάλογα με τον όγκο του δείγματος. Παρά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα η υπολογιστική τομογραφία δεν έχει ακόμα φτάσει τη διακριτική ικανότητα των SEM/TEM. Το όριο προς το παρόν φαίνεται να είναι τα δέκατα του μικρού και αυτό υπό συνθήκες και με υψηλό κόστος ή χρήση πολύ ισχυρών πηγών ακτινών Χ, οι οποίες είναι δύσκολα προσβάσιμες και δαπανηρές.

4.2 Ανασύνθεση διεργασίας

Τα πρότυπα ανασύνθεσης διεργασίας (process based models) προσπαθούν να αναπαραγάγουν τη φυσική διεργασία που δημιουργεί τη μικροδομή ενός υλικού. Πρόσφατες μελέτες επιχειρούν την ανακατασκευή ιζηματογενών πετρωμάτων και ψαμμιτών με τη μαθηματική προσομοίωση των γεωλογικών διεργασιών σχηματισμού τους [23,151-159]. Παρόμοιες αναφορές έχουν γίνει για πορώδεις υάλους (controlled porous glasses - CPGs) προσομοιώνοντας με δυναμική προσομοίωση τη διεργασία διαχωρισμού χωρίς πυρήνωση (spinodal decomposition) [160], που θεωρείται ο τρόπος δημιουργίας των CPGs. Άλλες μέθοδοι ανασύνθεσης διεργασίας περιλαμβάνουν την αναπαράσταση μη-ενοποιημένων πορωδών υλικών με κόκκους διαφορετικού σχήματος και μεγέθους [28,41,161-163], εψημένα υλικά που δημιουργήθηκαν με ενοποίηση κόκκων [28] και τυχαίων μονοδιάσπαρτων αφρών [164-166]. Η προσέγγιση με μεθόδους ανασύνθεσης διεργασίας, παρά την ορθότητα των φυσικών αρχών

που χρησιμοποιούν, συχνά είναι υπολογιστικά δαπανηρή και με μικρό εύρος εφαρμογής καθώς πρέπει να παραμετροποιηθούν στο συγκεκριμένο είδος υλικού που ανασυνθέτουν.

4.3 Μέθοδοι ανασύνθεσης επικαλυπτόμενων και μη-σφαιρών

Οι μέθοδοι ανασύνθεσης επικαλυπτόμενων και μη-επικαλυπτόμενων συναθροίσεων σφαιρών αλλά και άλλων γεωμετρικών σχημάτων έχουν συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον πρόσφατα, κύρια γιατί αποτελούν ένα καλό πρότυπο περιγραφής της μικροδομής των ρευστών ή άμορφων τυχαίων πορωδών στερεών, όπως επίσης και κόνεων [2,167-172].

Οι τυχαίες συναθροίσεις σφαιρών είναι το βασικό πρότυπο στο οποίο βασίζονται οι υπολογισμοί πτώσης πίεσης σε σταθερές κλίκες πληρωτικών υλικών [163,173] επιβεβαιώνοντας τις εξισώσεις Blake-Kozany και Ergun, όπως επίσης σε μελέτες μορφολογίας και διαπέρασης κόνεων και υλικών sol-gel [128,163].

Τα πρότυπα επικαλυπτόμενων σφαιρών έχουν εφαρμοστεί εκτεταμένα στην περιγραφή πετρωμάτων που δημιουργούνται από το φαινόμενο της διαγένεσης [32,53,153,154,174,175] με σκοπό ακόλουθα να υπολογιστούν η διαπερατότητα και διαγωγιμότητα των προτύπων δομών. Κατά τον ίδιο τρόπο προσομοιώθηκαν εφημένα υλικά και ειδικότερα κεραμικές μεμβράνες στις οποίες υπολογίστηκε η τιμή του συντελεστή διάχυσης Knudsen [28].

Υπάρχουν δύο διαφορετικές τάξεις μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία τυχαίων συναθροίσεων σφαιρών: η Τυχαία Σειριακή Προσρόφηση (Random Sequential Adsorption - RSA) και οι σύγχρονες μέθοδοι (concurrent methods).

4.3.1 Μέθοδος Τυχαίας Σειριακής Προσρόφησης

Ένα τυπικό παράδειγμα μεθόδου Τυχαίας Σειριακής Προσρόφησης είναι η βαλλιστική εναπόθεση. Η μέθοδος τυπικά ξεκινάει με ένα μικρό αρχικό πυρήνα σφαιρικών σωματιδίων διατεταγμένων στο επίπεδο ο οποίος μεγαλώνει στο χώρο με την προσθήκη, εναπόθεση, επιπλέον σωματιδίων, ένα προς ένα μέχρι να σχηματιστεί ένα μεγάλο συσσωμάτωμα. Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιείται για να τοποθετηθούν τα σωματίδια σε επαφή με τα ήδη εναποτεθειμένα μπορεί να είναι είτε αιτιοκρατικός είτε στοχαστικός. Το τελικό συσσωμάτωμα μπορεί να είναι κατ' επιλογή μεγάλο και διαθέτει ελεύθερη επιφάνεια. Ο αλγόριθμος δημιουργεί αραιές συναθροίσεις σφαιρών με μέγιστο κλάσμα όγκου, φ , περίπου ~ 0.6 (δηλαδή ελάχιστο πορώδες ε , 0.4).

Ανέλιξη του αλγορίθμου βαλλιστικής εναπόθεσης

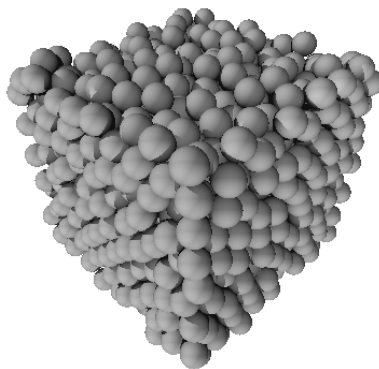
Η βασική ανέλιξη του αλγορίθμου έχει ως εξής: Σφαίρες βάλονται σε ακολουθία από ένα τυχαίο σημείο αρκετά πάνω από τον υπολογιστικό κύβο της προσομοίωσης, διαστάσεων $L \times L \times L$. Όταν μια σφαίρα i , πέφτει χτυπάει μια εναποτεθειμένη σφαίρα m , ή το πάτωμα του κύβου και άρα σταματάει. Εάν έχει έρθει σε επαφή με τη σφαίρα m , τότε κυλάει προς τα κάτω σε ένα κάθετο στη σφαίρα m επίπεδο μέχρι να έρθει σε επαφή με μια άλλη σφαίρα n . Τότε κυλάει κάτω σε επαφή και με τις δύο σφαίρες m και n μέχρι να συγκρουστεί με την επόμενη σφαίρα p . Εάν η επαφή με τις m , n και p είναι σταθερή, τότε η σφαίρα i σταματάει. Εάν όχι, συνεχίζει να κυλάει στη διπλή επαφή που έχει τη μεγαλύτερη κλίση προς τα κάτω και συνεχίζει τον παραπάνω κύκλο. Η υλοποίηση του αλγορίθμου μπορεί να γίνει με μεθόδους βελτιστοποίησης (Steepest Descent / Conjugate Gradient) ή με στοχαστικές μεθόδους τύπου Monte Carlo.

Υλοποίηση αλγορίθμου βαλλιστικής εναπόθεσης, μέθοδος Monte Carlo

Η υλοποίηση της μεθόδου στην παρούσα διατριβή έγινε με τη μέθοδο Monte Carlo με την οποία σε κάθε βήμα εναποτίθενται N “δοκιμαστικές” σφαίρες αλλά γίνονται αποδεκτές μόνο αυτές των οποίων η τελική θέση είναι η χαμηλότερη και ταυτόχρονα δεν υπάρχει επικάλυψη με τις σφαίρες ήδη στο συσσωμάτωμα. Εάν το N είναι αρκετά μεγάλο (χρησιμοποιήθηκε $N > 1000$) τότε δημιουργείται μία

τυχαία συνάθροιση σφαιρών με τα ίδια μορφολογικά χαρακτηριστικά που έχουν οι συναθροίσεις που προκύπτουν από τη χρήση των αυστηρότερων μαθηματικά αιτιοκρατικών αλγορίθμων εναπόθεσης. Ο αριθμός των σφαιρών σε κάθε κύβο μεταβάλλεται από 1000 έως 2000. Το πορώδες των δομών είναι ανάμεσα στο 0.53 έως 0.4 με το N να είναι μεταξύ 100 to 1000. Οι δομές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή έχουν δημιουργηθεί με $N \gg 1000$, σε υπολογιστικό κύβο 140 ψηφίδων και έχουν πορώδες ~ 0.4 . Η χρήση του στοχαστικού αλγόριθμου Monte Carlo για τον αλγόριθμο της βαλλιστικής εναπόθεσης προσφέρει σημαντικό κέρδος στην ταχύτητα των υπολογισμών αλλά είναι και απλούστερος στη κωδικοποίηση του [61,128].

Μια αναπαράσταση της δομής συνάθροισης σφαιρών που χρησιμοποιήθηκε με 40% πορώδες φαίνεται στο Σχήμα 4-1.



Σχήμα 4-1: Τυχαία συνάθροιση σφαιρών με τη μέθοδο βαλλιστικής εναπόθεσης

4.3.2 Σύγχρονες μέθοδοι

Σε αντίθεση με τη σε ακολουθία προσθήκη των σωματιδίων της μεθόδου RSA οι σύγχρονες μέθοδοι προσθέτουν τα σωματίδια από την αρχή. Στη ξεχωριστή αυτή κατηγορία αλγορίθμων όλα τα σωματίδια είναι διαθέσιμα από την αρχή των υπολογισμών και οι θέσεις τους μεταβάλλονται ώστε να ικανοποιούνται οι προϋποθέσεις και τα κριτήρια βέλτιστης τυχαίας μέγιστης πλήρωσης του υπολογιστικού πεδίου. Ουσιαστικά πρόκειται για μια μοριακή δυναμική προσομοίωση με την οποία τα σωματίδια στον υπολογιστικό όγκο (συνήθως κύβο) μεγαλώνουν σε μέγεθος ή ο υπολογιστικός όγκος μικραίνει ενώ τα σωματίδια μένουν σταθερά σε ακτίνα μέχρι να επιτευχθεί το μέγιστο κλάσμα όγκου. Η μέθοδος αυτή [176-178] είναι συνεπώς πιο κοντά στο πνεύμα των πειραματικών διεργασιών απότομης ψύξης (quenching) ή συμπίεσης που

χρησιμοποιούνται συνήθως για τη δημιουργία άμορφων στερεών. Επιπρόσθετα η μέθοδος δίνει πυκνές συναθροίσεις σφαιρών, με κλάσμα όγκου της τάξης του $\varphi \sim 0.65$ ή μεγαλύτερο (ή πορώδες $\varepsilon \sim 0.35$ και μικρότερο) ενώ με ο αλγόριθμος έχει μέγιστο $\varphi \sim 0.6$.

Στην παρούσα διατριβή αναπτύσσεται μια νέα μεθοδολογία για τη δημιουργία τυχαίας πυκνής συναθροίσης σφαιρών (D-RSP, Dense-Random Sphere Pack) με πορώδες $\varepsilon \sim 34-35\%$ για μονο-διάσπαρτα σωματίδια. Στη συνέχεια, η μέθοδος τροποποιήθηκε για να περιλαμβάνει σφαίρες διαφορετικών μεγεθών και γίνεται εφαρμογή της μεθόδου για την περίπτωση της δικόρυφης κατανομής σφαιρών με λόγο ακτινών 2.5, 5.0 και 10.0. Οι αντίστοιχες δομές D-RSP χαρακτηρίζονται αναφορικά με το πορώδες, το μέγεθος πόρων και τις συναρτήσεις συσχέτισης ώστε να καταγραφεί το πώς μεταβάλλεται η τελική δομή σε σχέση με διαφορετικές αρχικές παραμέτρους όπως ο λόγος μεγεθών. Επίσης μελετάται και η μοριακή διάχυση στις δομές σε ώστε να διαφανεί η συσχέτιση των μορφολογικών χαρακτηριστικών της δομής με τις ιδιότητες μεταφοράς.

4.4 Αλγόριθμος Lubachevsky–Stillinger (L-S)

Η πυκνή τυχαία συναθροίση σφαιρών s πραγματοποιείται με την εφαρμογή του αλγορίθμου συμπίεσης των Lubachevsky–Stillinger (L-S) [178-180] με περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Στη βάση του ο αλγόριθμος είναι μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής σκληρών σφαιρών κατά την οποία οι σφαίρες που τοποθετούνται στο μοναδιαίο κύβο προσομοίωσης μεγαλώνουν σε μέγεθος κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης με ένα ορισμένο σταθερό συντελεστή επέκτασης μέχρι το τελικό στάδιο οπότε και εμφανίζουν αποκλίνοντα λόγο συγκρούσεων (ή ισοδύναμα σταθερό κλάσμα όγκου). Όταν οι αρχικές συνθήκες οριστούν το σύστημα εξελίσσεται αιτιοκρατικά. Συνεπώς, όποια τυχαία διάταξη σφαιρών στη συναθροίση δημιουργείται από τον αλγόριθμο L-S προέρχεται αποκλειστικά από τις αρχικές συνθήκες που επιλέχθηκαν. Ο αλγόριθμος έχει μόνο μια παράμετρο για να προσδιορίζει τον ρυθμό αύξησης των σφαιρών, a , σχετικά με τη μέση ταχύτητα των σφαιρών. Καθώς οι σφαίρες μεγαλώνουν, η συχνότητα συγκρούσεων αυξάνεται και το μέγιστο κλάσμα όγκου προσεγγίζεται ασυμπτωτικά. Για μονο-διάσπαρτα συστήματα έχει αποδειχθεί [176,181,182] ότι το μέγιστο κλάσμα όγκου εξαρτάται από το ρυθμό αύξησης των σφαιρών. Επιλέγοντας μια υψηλή τιμή για το λόγο αύξησης (a), διαπιστώνεται ότι σε γενικές γραμμές η αρχική διάταξη των σωματιδίων δε μεταβάλλεται σημαντικά, οδηγώντας σε πιο τυχαία τελική διάταξη. Μικρότερες τιμές του a και πιο αργός ρυθμός αύξησης οδηγεί σε περισσότερο κανονικές ή καθορισμένες δομές επειδή ο χρόνος που έχει το σύστημα για να φτάσει σε ισορροπία είναι μεγαλύτερος. Εάν ο λόγος συμπίεσης είναι υψηλός τότε το κλάσμα όγκου των τελικών δομών παρουσιάζει ένα όριο (plateau) για $\varphi \sim 0.645$, που αντιστοιχεί σε πορώδες $\varepsilon \sim 0.355$. Εάν η τελική διάταξη είναι περισσότερο κανονική, δηλαδή μοιάζει με κάποια από τις δομές κρυσταλλικών πλεγμάτων (όπως FCC ή BCC) οι δομές αυτές είναι σχεδόν βέβαιο ότι θα παραμείνουν ανεξάρτητα από τις κινητικές παραμέτρους του L-S που επιλέχθηκαν.

4.4.1 Υλοποίηση του αλγορίθμου Lubachevsky–Stillinger

Οι εξισώσεις μοριακής δυναμικής αλληλεπιδρώντων σωματιδίων με δυναμικά σκληρών σφαιρών (δηλαδή ασυνεχών συναρτήσεων της απόστασης) πρέπει να

λυθούν με τρόπο που είναι ποσοτικά διαφορετικός από τη μοριακή δυναμική των μαλακών σφαιρών (σωμάτων) στα οποία χρησιμοποιούνται δυναμικά αλληλεπίδρασης όπως αυτό των Lennard-Jones. Όταν η απόσταση ανάμεσα σε δύο σωματίδια γίνεται ίση με ένα σημείο όπου το δυναμικό αλληλεπίδρασης παρουσιάζει μια ασυνέχεια, τότε συμβαίνει μια 'σύγκρουση': οι ταχύτητες των σωματιδίων θα αλλάξουν ξαφνικά με αυστηρά καθορισμένο τρόπο, ανάλογα με το συγκεκριμένο πρότυπο που μελετάται. Συνεπώς, το πρωταρχικό ζητούμενο της προσομοίωσης εδώ είναι να βρεθεί ο χρόνος, να προσδιοριστούν τα συγκρουόμενα σωματίδια μαζί με όλες τις παραμέτρους της σύγκρουσης, για κάθε σύγκρουση που συμβαίνει στο σύστημα, με χρονολογική σειρά. Αντί για μια προσέγγιση βήμα-βήμα όπως για τα δυναμικά τύπου Lennard-Jones, στα σκληρά δυναμικά οι υπολογισμοί εξελίσσονται σύγκρουση-με-σύγκρουση, προσδιορίζοντας τις δυναμικές παραμέτρους της σύγκρουσης και μετά αναζητώντας την επόμενη.

Τα κύρια βήματα του αλγόριθμου υπολογισμού είναι:

1. Αναζήτησε την επόμενη σύγκρουση και προσδιόρισε τον ελάχιστο χρόνο σύγκρουσης ανάμεσα σε όλα τα σωματίδια.
2. Προχώρησε όλα τα σωματίδια εμπρός μέχρι να γίνει μια σύγκρουση.
3. Εφάρμοσε τους κανόνες δυναμικής της σύγκρουσης.
4. Υπολόγισε όλες της ποσότητες που ενδιαφέρουν ώστε να εξαχθούν οι μέσοι όροι πριν αρχίσει η επόμενη επανάληψη επιστρέφοντας στο (1)

Για ακριβέστερο υπολογισμό του μελλοντικού χρόνου σύγκρουσης οι προσομοιώσεις περιορίστηκαν σε συστήματα στα οποία τα σωματίδια κινούνται χωρίς δυναμικό (force-free) ανάμεσα στις συγκρούσεις και μόνο για σφαιρική γεωμετρία σωματιδίων. Με αυτές τις παραδοχές, που περιλαμβάνουν τις σκληρές σφαίρες, ο προσδιορισμός του χρόνου σύγκρουσης δύο σωματιδίων απαιτεί την επίλυση μιας δευτεροβάθμιας εξίσωσης για κάθε σύγκρουση. Συγκεκριμένα, θεωρούνται δύο σφαίρες, i και j , διαμέτρου σ , των οποίων η θέση στο χρόνο t είναι \mathbf{r}_i and \mathbf{r}_j , των οποίων οι ταχύτητες είναι \mathbf{v}_i και \mathbf{v}_j . Εάν οι σφαίρες πρόκειται να συγκρουστούν στο χρόνο $t + t_{ij}$ τότε η επόμενη εξίσωση ισχύει:

$$\left| \mathbf{r}_{ij}(t + t_{ij}) \right| = \left| \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{v}_{ij} t_{ij} \right| = \sigma \quad (4.1)$$

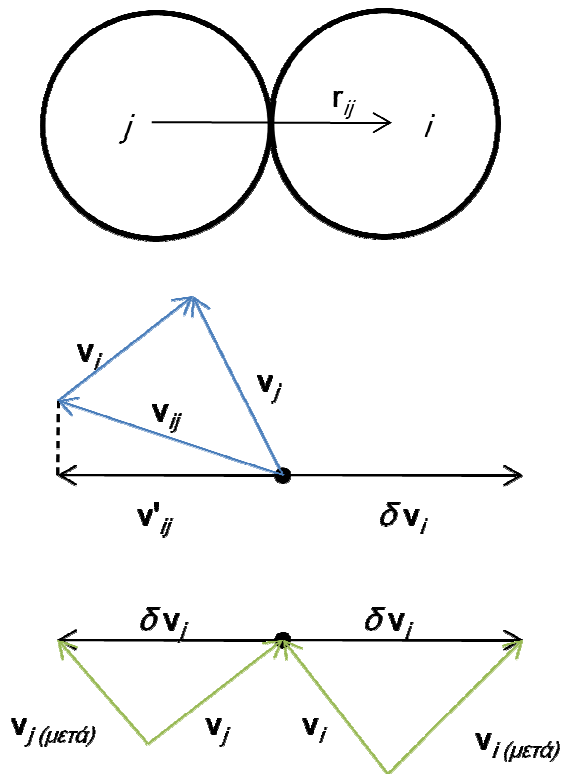
όπου $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ and $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$. Εάν οριστεί $b_{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}$, τότε η εξίσωση γίνεται:

$$\mathbf{v}_{ij}^2 t_{ij}^2 + 2b_{ij} t_{ij} + r_{ij}^2 = 0 \quad (4.2)$$

Η εξίσωση (4.2) δηλαδή είναι μια δευτεροβάθμια του t_{ij} . Εάν $b_{ij} > 0$, τότε όλα τα σωματίδια απομακρύνονται μεταξύ τους και δε θα συγκρουστούν ποτέ. Εάν $b_{ij} < 0$, τότε μπορεί πάλι η διακρίνουσα της παραπάνω εξίσωσης να είναι αρνητική οπότε οι ρίζες είναι μιγαδικοί αριθμοί και δε γίνεται ξανά σύγκρουση. Στην περίπτωση των δύο θετικών λύσεων (υποθέτοντας ότι δεν υπάρχει ήδη αλληλοεπικάλυψη στις σφαίρες), η μικρότερη από αυτές οδηγεί στη σύγκρουση:

$$t_{ij} = \frac{-b_{ij} - \sqrt{(b_{ij}^2 - \mathbf{v}_{ij}^2 (r_{ij}^2 - \sigma))}}{\mathbf{v}_{ij}^2} \quad (4.3)$$

Οι χρόνοι σύγκρουσης και το ζεύγος των συγκρουόμενων σωματιδίων υπολογίζονται για κάθε σφαίρα και η ελάχιστη τιμή μεταξύ τους, $t_{ij,min}$ καθορίζεται. Κατόπιν όλα τα σωματίδια μετακινούνται για ένα βήμα χρόνου $t_{ij,min}$ εξασφαλίζοντας ότι κατά το βήμα αυτό δεν θα συμβούν άλλες συγκρούσεις σωματιδίων, εκτός από αυτήν που αντιστοιχεί στον ελάχιστο χρόνο σύγκρουσης. Σε αυτό το σημείο είμαστε έτοιμοι για την εκτέλεση του δεύτερου μέρους των υπολογισμών που είναι η δυναμική των συγκρούσεων καθ'αυτών, που θα γίνει αφού όλα τα σωματίδια μετακινηθούν κατά το βήμα στο χρόνο $t_{ij,min}$. Σε αυτό το χρόνο μόνο ένα ζεύγος σωματιδίων θα μπορεί να συγκρουστεί, αυτό που αντιστοιχεί στον ελάχιστο χρόνο σύγκρουσης. Η μεταβολή στις ταχύτητες του ζεύγους σύγκρουσης είναι πλήρως ορισμένη από τη συνθήκη διατήρησης της ενέργειας και γραμμικής ορμής όπως επίσης και από την απαίτηση η κατεύθυνση της μεταφοράς της ορμής κατά τη σύγκρουση να γίνεται κατά μήκος των κέντρων των σφαιρών (Σχήμα 4-2).



Σχήμα 4-2: Σύγκρουση σκληρών σφαιρών. Τα ανύσματα δείχνουν την αλλαγή των ταχυτήτων κάθε σωματιδίου στο ίδιο επίπεδο μόνο για λόγους ευκρίνειας στο παράδειγμα.

4.4.2 Σχετικά με τις περιοδικές συνοριακές συνθήκες

Η υλοποίηση των περιοδικών συνθηκών στην προσομοίωση μοριακής δυναμικής γίνεται ως εξής: ας υποθεθεί αρχικά, N σφαιρικά σωματίδια στο ψηφιδωτό κύβο της προσομοίωσης μήκους L , με την αρχή των αξόνων στον κέντρο, δηλαδή όλες οι συντεταγμένες βρίσκονται μεταξύ $(-L/2, L/2)$. Όταν ένα σωματίδιο αφήνει τον κύβο από το ένα όριο τότε εναλλάσσεται με αυτό που βρίσκεται κατοπτρικά στο άλλο άκρο και μπαίνει στον κύβο απλά προσθέτοντας L σε ή αφαιρώντας L από τις αντίστοιχες συντεταγμένες, σε κοινωνικοποιημένες συντεταγμένες ώστε $L=1$. Μερικές εξειδικευμένες τεχνικές υλοποίησης που προτείνονται για περιοδικές συνοριακές συνθήκες επιταχύνουν σημαντικά τους υπολογισμούς και αναφέρονται στη βιβλιογραφία της Μοριακής Δυναμικής. Ο τρόπος που υλοποιήθηκε ο χειρισμός των συνοριακών συνθηκών στην παρούσα διατριβή ακολουθεί τα παραδείγματα του βιβλίου των Allen και Tildesley [183] όπως και του Rapaport [184].

4.4.3 Ο αλγόριθμος L-S για μονο-διάσπαρτη συνάθροιση σφαιρών

Ο αλγόριθμος των L-S αρχίζει τοποθετώντας τυχαία έναν αριθμό σφαιρών διαστάσεων σ_0 σε μοναδιαίο κύβο προσομοίωσης, θέτοντας τον κλάσμα όγκου σε μια χαμηλή τιμή, $\varphi < 0.3$ (πορώδες, $\varepsilon > 0.7$), εξασφαλίζοντας ότι η αρχική διάταξη είναι επαρκώς τυχαία.

Στη συνέχεια εφαρμόζεται ο αλγόριθμος μοριακής δυναμικής που περιγράφεται παραπάνω για ένα μόνο χρόνο σύγκρουσης.

Στο επόμενο βήμα μεγαλώνουν οι σφαίρες με ένα σταθερό ρυθμό, a , έτσι ώστε:

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha t \quad (4.4)$$

Εφόσον $dt = t_{j,\min}$ τότε η εξίσωση μπορεί να γραφεί:

$$\sigma(t + dt) = \sigma(t) + \alpha dt \Leftrightarrow \sigma(t + t_{j,\min}) = \sigma(t) + \alpha t_{j,\min} \quad (4.5)$$

Με αρχική συνθήκη: σε $t=0$, $\sigma(0)=\sigma_0$.

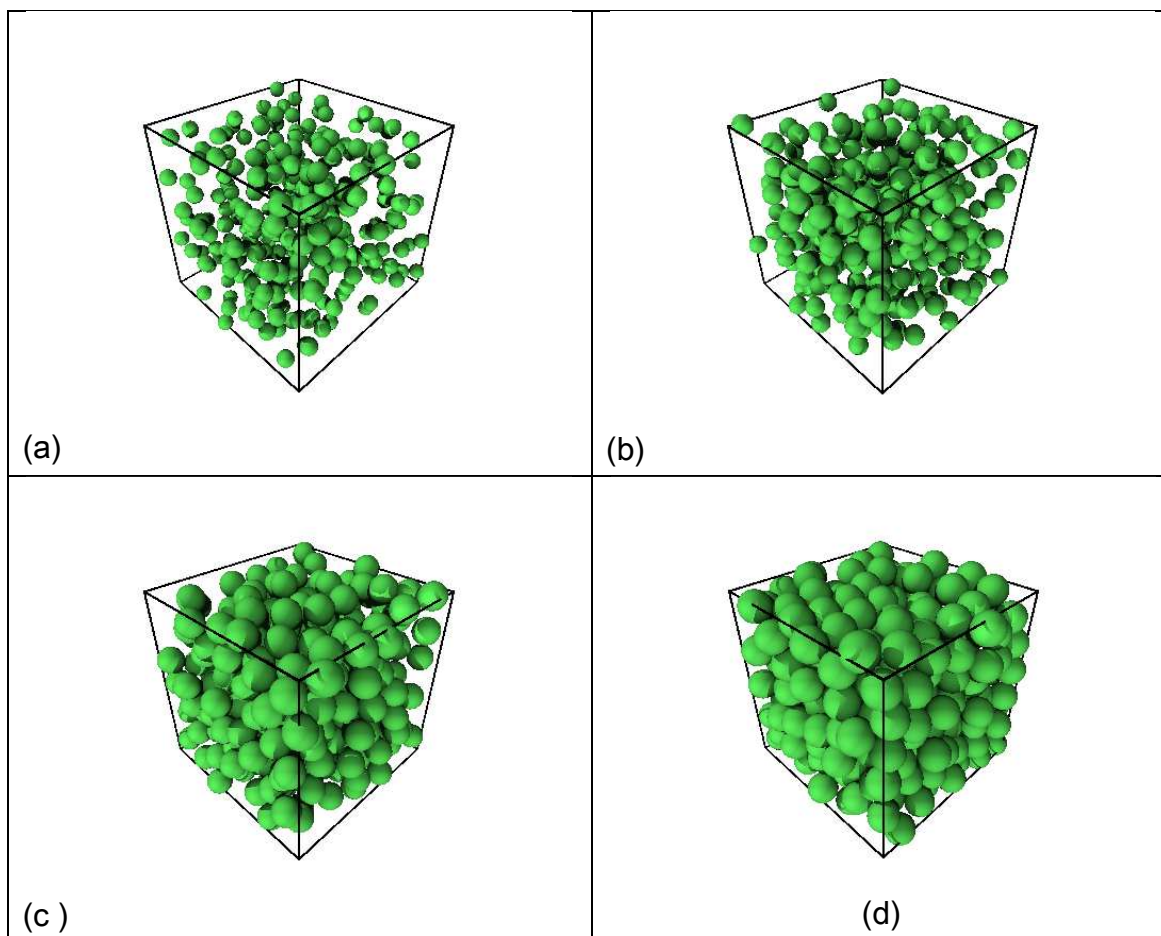
Στο χρόνο t , ο χρόνος $t_{j,\min}$ δεν είναι γνωστός εκ των προτέρων, οπότε $\sigma(t + dt)$ είναι επίσης άγνωστο. Έτσι οι εξισώσεις (4.1, 4.2 και 4.3) χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό του t_j και από αυτό $t_{j,\min}$ πρέπει να τροποποιηθεί ανάλογα ώστε να λαμβάνει υπ' όψη τη μεταβολή σ με το χρόνο όπως ορίζεται από την εξίσωση (5). Έτσι η εξίσωση (4.2) γίνεται:

$$(\mathbf{v}_{jj}^2 - a^2)t_j^2 + 2[b_{jj} - \sigma(t)a]t_j + \mathbf{r}_{jj}^2 - \sigma(t)^2 = 0 \quad (4.6)$$

και η εξίσωση (3) γίνεται:

$$t_j = \frac{-(b_{jj} - \sigma(t)a) - \sqrt{(b_{jj} - \sigma(t)a)^2 - (\mathbf{v}_{jj}^2 - a^2)(\mathbf{r}_{jj}^2 - \sigma(t)^2)}}{(\mathbf{v}_{jj}^2 - a^2)} \quad (4.7)$$

Η υπόλοιπη διαδικασία είναι ίδια με την αρχική Μοριακή Δυναμική διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Τελικά η όλη διαδικασία τερματίζεται όταν $t_{j,\min}$ είναι σχεδόν μηδέν οπότε ο χρόνος γίνεται ασυνεχής ή/και με τον ίδιο τρόπο η σφαίρα, σ , παραμένει σταθερή στο χρόνο, οπότε σαν αποτέλεσμα τον κλάσμα όγκου (ή το πορώδες) παραμένει σταθερό στο χρόνο. Στιγμιότυπα δημιουργίας πυκνών μονο-διάσπαρτων τυχαίων συναθροίσεων φαίνονται στο Σχήμα 4-3.



Σχήμα 4-3: Στιγμιότυπα δημιουργίας πυκνών μονο-διάσπαρτων τυχαίων συναθροίσεων σφαιρών με τον αλγόριθμο L-S

4.5 Τροποποίηση του αλγόριθμου L-S για πυκνές πολύ-διάσπαρτες συναθροίσεις σφαιρών

Ο αλγόριθμος L-S τροποποιήθηκε ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία πυκνών πολύ-διάσπαρτων συναθροίσεων σφαιρών. Τα πρώτα βήματα είναι ακριβώς όμοια με τον αλγόριθμο για μονο-διάσπαρτες σφαίρες. Η αρχική κατανομή μεγεθών έχει την ίδια μορφή με την επιθυμητή τελική κατανομή αλλά οι ακτίνες είναι μικρότερες κατά έναν σταθερό παράγοντα. Έτσι, για παράδειγμα, για να δημιουργηθούν πυκνές συναθροίσεις με ομοιόμορφη κατανομή όγκου σφαιρών έτσι ώστε οι μεγαλύτερες σφαίρες να είναι διπλάσιες σε όγκο από τις μικρότερες σφαίρες στο σύστημα, ο αλγόριθμος αρχικοποιείται με ένα σύνολο σφαιρών των οποίων ο όγκος είναι ομοιόμορφα κατανεμημένος

ανάμεσα στο 0.5 και 1, υποθέτοντας ότι αυτοί οι όγκοι δίνουν ένα χαμηλό συνολικά κλάσμα όγκου.

Η κύρια τροποποίηση του αλγορίθμου των L-S που πραγματοποιήθηκε αφορά τον τρόπο ενσωμάτωσης του ρυθμού αύξησης. Προκειμένου να διατηρηθεί η σωστή κατανομή του όγκου των σφαιρών επιτρέπεται σε κάθε σφαίρα να μεγαλώνει με το δικό της ρυθμό. Όπως στην περίπτωση του αρχικού αλγορίθμου L-S, αυτή η προσέγγιση απαιτεί ένα μόνο παράγοντα, a , για τον έλεγχο του ρυθμού αύξησης του μεγέθους των σφαιρών σχετικά με τη μέση ταχύτητα της σφαίρας. Στη τροποποίηση που προτείνεται όμως, ο ρυθμός αύξησης κάθε σφαίρας, a_i δίνεται τώρα από:

$$a_i = a\sigma_{i,0} \quad (4.8)$$

Όπου $\sigma_{i,0}$ η αρχική διάμετρος της σφαίρας i . Αυτό διασφαλίζει ότι η σχετική κατανομή του όγκου των σφαιρών γύρω από το μέσο όρο είναι σταθερή με το χρόνο αλλά ο μέσος όγκος της κάθε σφαίρας μεγαλώνει ομοιόμορφα με το χρόνο.

Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στην υλοποίηση των συγκρούσεων στον τροποποιημένο αλγόριθμο επειδή πλέον οι σφαίρες που συγκρούονται μπορεί να έχουν διαφορετικά μεγέθη. Οι ταχύτητες μετά τη σύγκρουση εξαρτώνται από την αρχική ταχύτητα και από τη μάζα της κάθε σφαίρας. Επιλέχθηκε να διατηρηθεί σταθερή η εσωτερική πυκνότητα των σφαιρών και να υπολογίζονται οι μάζες με βάση τον όγκο τους.

Η αρχική διάταξη των N σφαιρών έχει δικόρυσφη κατανομή με N_1 σφαίρες ακτίνας R_1 και N_2 σφαίρες ακτίνας R_2 , με $R_1 > R_2$, έτσι ώστε $N_1 + N_2 = N$. Κατόπιν ορίζεται είτε το κλάσμα όγκου, x , είτε το κλάσμα αριθμού, x_N των μικρών σφαιρών σε σχέση με τον συνολικό όγκο ή αριθμό των σφαιρών αντίστοιχα, όπως παρακάτω:

$$x = \frac{\varphi_2}{\varphi_1 + \varphi_2} = \frac{N_2 R_2^3}{N_1 R_1^3 + N_2 R_2^3} = \frac{N_2}{N_1 (R_1 / R_2)^3 + N_2} \quad (4.9)$$

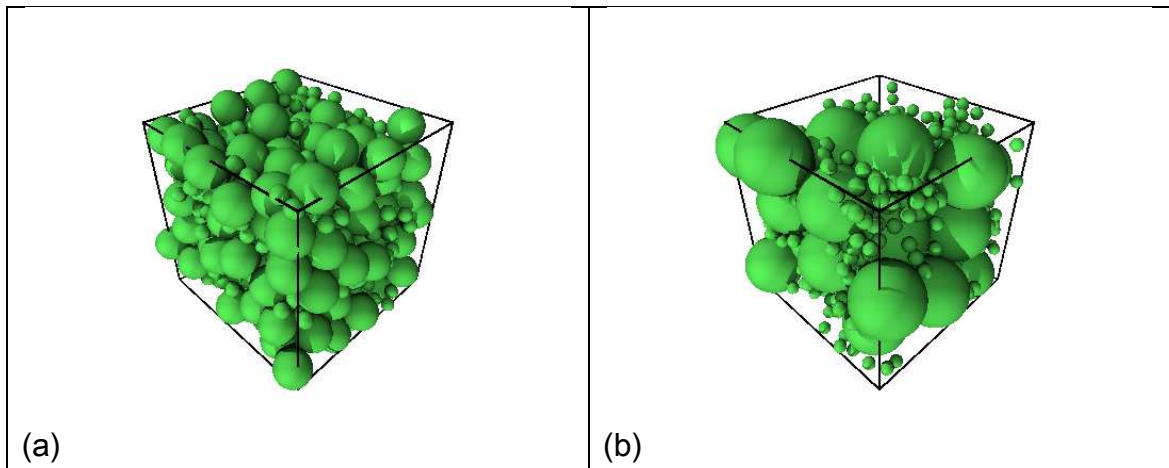
$$x_N = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (4.10)$$

Από τους παραπάνω ορισμούς είναι φανερό ότι για το ίδιο ζεύγος των N_1 , N_2 σφαιρών, $x < x_N$, και η σχετική διαφορά τους εξαρτάται από το λόγο των ακτινών

(μεγεθών) R_1/R_2 . Επιπλέον, λύνοντας την εξ. (4.9) για N_1 , τον αριθμό των μεγάλων σφαιρών, προκύπτει:

$$N_1 = \frac{N_2(1-x)}{x[(R_1/R_2)^3 - 1] + 1} \quad (4.11)$$

Από την παραπάνω σχέση συνάγεται ότι καθώς ο λόγος μεγεθών R_1/R_2 αυξάνεται, πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός, συνολικά, σφαιρών N , για να εξασφαλιστούν ικανοποιητικά πολλές σε αριθμό μεγάλες σφαίρες N_1 στο υπολογιστικό δείγμα, ειδικά όταν ο λόγος όγκου των μικρών σφαιρών, x , δεν είναι πολύ μικρός. Για παράδειγμα, για $x=0.1$, όταν $R_1/R_2 = 2.0$ τότε $N_1=190$, ενώ όταν $R_1/R_2 = 5.0$, N_1 μειώνεται στο 35. Μερικά αποτελέσματα προσομοιώσεων φαίνονται στο Σχήμα 4-4.



Σχήμα 4-4: Δισ-διάσπαρτη τυχαία συνάθροιση σφαιρών για κλάσμα όγκου μικρών σφαιρών, $x=0.1$

Τα σχετικά μεγέθη σφαιρών είναι (a) $R_1/R_2 = 2.5$ και (b) $R_1/R_2 = 5.0$.

Στην παρούσα διατριβή προσομοιώθηκαν δισ-διάσπαρτες τυχαίες συναθροίσεις σφαιρών s με (a) $R_1/R_2 = 2.5$, (b) $R_1/R_2 = 5.0$ και (b) $R_1/R_2 = 10.0$ για κλάσματα όγκου, x , από 0 έως 1. Για να αποκτήσουν διαστάσεις φυσικών μεγεθών οι συναρτήσεις συσχέτισης και ο συντελεστής διάχυσης που μελετήθηκαν για το χαρακτηρισμό των δομών είναι απαραίτητο να οριστούν τιμές για την ακτίνα R_1 , με βάση τυπικές διαστάσεις των ζεολιθικών σωματιδίων προσροφητικού υλικού διαχωρισμού αερίων. Συνεπώς εξετάστηκε η περίπτωση $R_1=1$ μm ώστε να υπολογιστεί ένα σύνολο δεδομένων το οποίο να χαρακτηρίζει μορφολογικά και δυναμικά τις προσομοιωμένες δομές.

4.5.1 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των συναθροίσεων

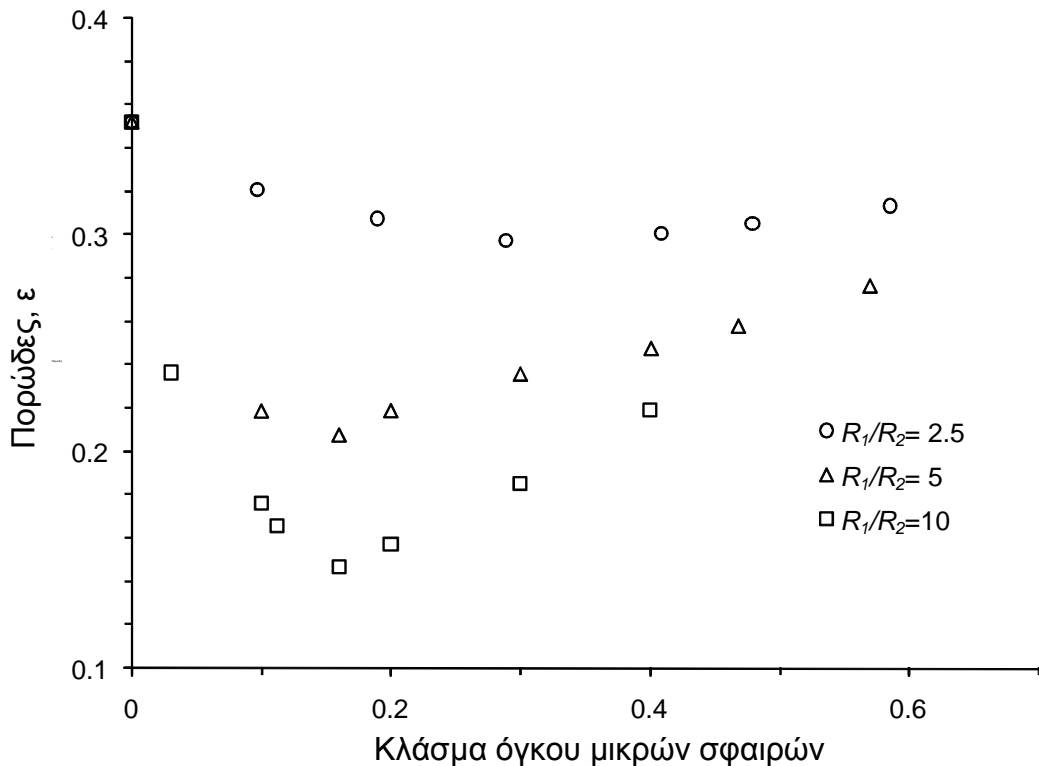
Οι δομές των πυκνών συναθροίσεων τυχαίων σφαιρών που αναπτύχθηκαν (Dense-Random Sphere Pack, D-RSP) χαρακτηρίστηκαν με τη μέτρηση σημαντικών παραμέτρων εντός και εκτός πλέγματος (off- / on-lattice) όπως το πορώδες, ε και η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης δύο σημείων $R_z(u)$. Θα πρέπει να τονιστεί ότι όλα τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής είναι εκτός πλέγματος (συγκρούσεις, μετακινήσεις) και βασίζονται στα κέντρα των σφαιρών ή στα κέντρα των μαζών και ως εκ τούτου στο τέλος των υπολογισμών τα αποτελέσματα είναι σε μορφή συντεταγμένων των κέντρων αυτών στο μοναδιαίο κελί αναφοράς.

Για τον υπολογισμό ορισμένων παραμέτρων όπως η συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων και ο συντελεστής διάχυσης οι κώδικες που χρησιμοποιήθηκαν απαιτούν πληροφορίες πεδίου εντός πλέγματος για τα D-RSP. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε ένας κώδικας που χρησιμοποιεί τις εκτός πλέγματος πληροφορίες για να δημιουργήσει τη σωστή αντιστοίχιση σε ψηφίδες ανά ακτίνα κύκλου και θέση μετατρέποντας την πληροφορία εντός πλέγματος. Προφανώς ο ορθός υπολογισμός των διαστάσεων κάθε σφαίρας σε ψηφίδες είναι σημαντικός για δύο αντιφατικούς λόγους: όσες περισσότερες ψηφίδες ανά ακτίνα προστίθενται τόσο περισσότερο κοντά στη δομή εντός πλέγματος βρισκόμαστε. Όμως έτσι γίνεται μεγαλύτερο το αντίστοιχο 3D πεδίο, με αποτέλεσμα οι απαιτήσεις μνήμης και υπολογιστικής ισχύος να αυξάνονται απαγορευτικά τόσο για τη δημιουργία των ίδιων των εντός πλέγματος πεδίων όσο και για τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης.

Κατόπιν δοκιμών είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο βέλτιστος συμβιβασμός ακρίβειας στη ψηφιοποίηση του πεδίου και πολυπλοκότητας ώστε να αποτελέσματα να λαμβάνονται σε σχετικά ικανοποιητικούς χρόνους. Πρέπει να σημειωθεί ότι παρότι είναι δυνατόν να αναπτυχθούν αλγόριθμοι υπολογισμού της διάχυσης για εκτός πλέγματος πληροφορία πάλι θα πρέπει να διατίθενται ψηφιοποιημένα πεδία εάν χρησιμοποιηθούν τα D-RSP για την ανάπτυξη υβριδικών προσομοιώσεων με μεθόδους προσομοιωμένης απόπτησης ή άλλης παρόμοιας στοχαστικής τεχνικής.

4.5.2 Υπολογισμοί του πορώδους των συναθροίσεων

Ο απλούστερος χαρακτηρισμός των δομών είναι ο υπολογισμός του πορώδους των δισ-διάσπαρτων δομών. Οι υπολογισμοί μπορούν να γίνουν σε είτε εντός είτε εκτός πλέγματος δομές και η συμφωνία των δύο αποτελεσμάτων αποτελεί κριτήριο για την ποιότητα της ψηφιοποίησης των εκτός πλέγματος δομών. Τα αποτελέσματα του πορώδους εκτός πλέγματος έναντι του κλάσματος όγκου μικρών σφαιρών φαίνονται στο Σχήμα 4-5, για τρεις διαφορετικές τιμές του R_1/R_2 (2.5, 5, 10).



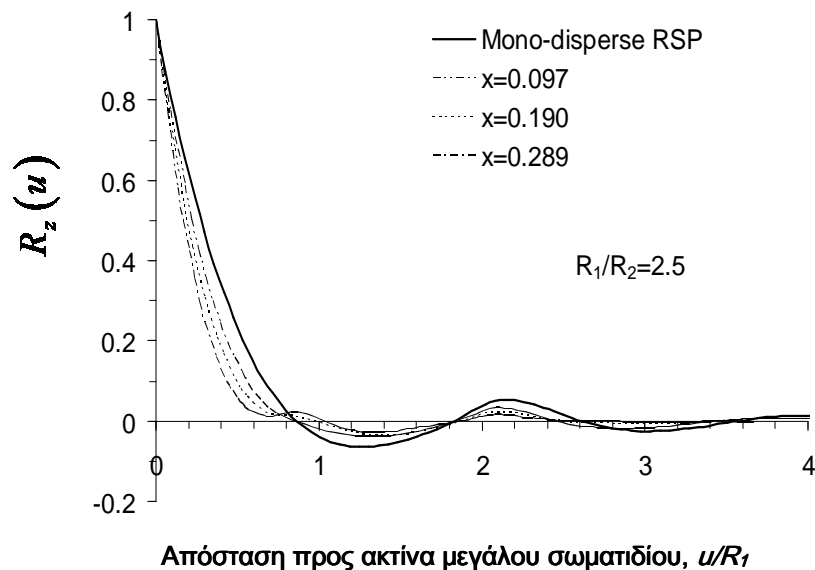
Σχήμα 4-5: Πορώδες, ε , σε δισ-διάσπαρτες συναθροίσεις σφαιρών σε σχέση με τον κλάσμα όγκου μικρών σφαιρών, x

Και για τις δύο περιπτώσεις υπάρχει μια ελάχιστη τιμή του πορώδους, ε , για μια τιμή του κλάσματος όγκου των μικρών σφαιρών, $x=x_{\min}$, η οποία είναι λιγότερη από 0.5. Το γενικότερο συμπέρασμα πίσω από αυτήν τη συμπεριφορά είναι ότι το πορώδες προκύπτει από δύο αντικρουόμενα φαινόμενα: (a) οι μικρές σφαίρες τείνουν να γεμίσουν τα κενά ανάμεσα στις μεγάλες σφαίρες και (b) οι μικρές σφαίρες τείνουν να κρατούν τις μεγάλες μακριά. Εάν το σχετικό κλάσμα μεγέθους σφαιρών R_1/R_2 είναι κοντά στη μονάδα τότε τα δύο αυτά αντικρουόμενα φαινόμενα εξισορροπούνται. Στην περίπτωση που όμως ενώ το R_1/R_2 μεγαλώνει, πρακτικά πάνω από 2, τότε δημιουργείται ένα ελάχιστο στο

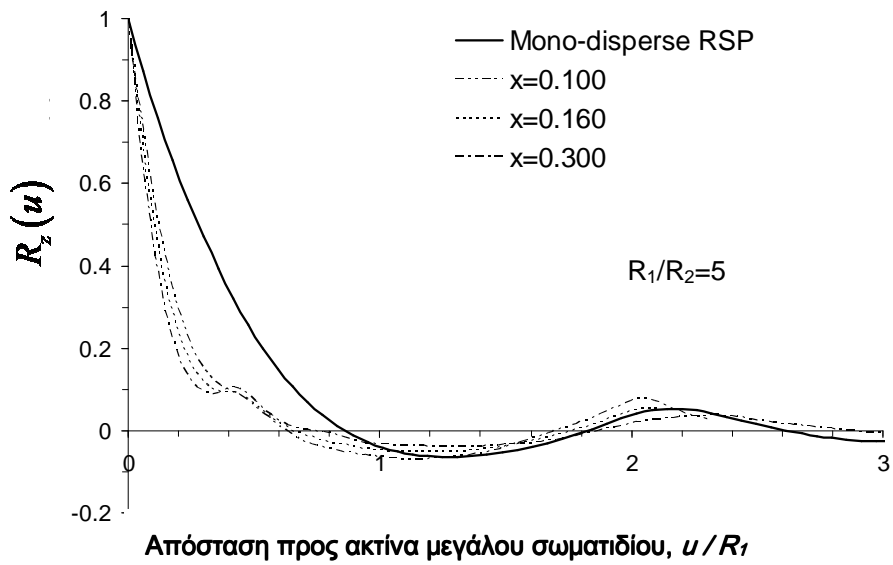
πορώδες για μια τιμή του κλάσματος όγκου μικρών, χ , κάτω από 0.5. Η παραπάνω συμπεριφορά και η εξήγηση της έχει αναφερθεί σε δημοσιευμένες μελέτες των Standish & Borger [185], Dodds [186,187], Maier et al. [41,163,188].

4.5.3 Συναρτήσεις συσχέτισης δύο σημείων

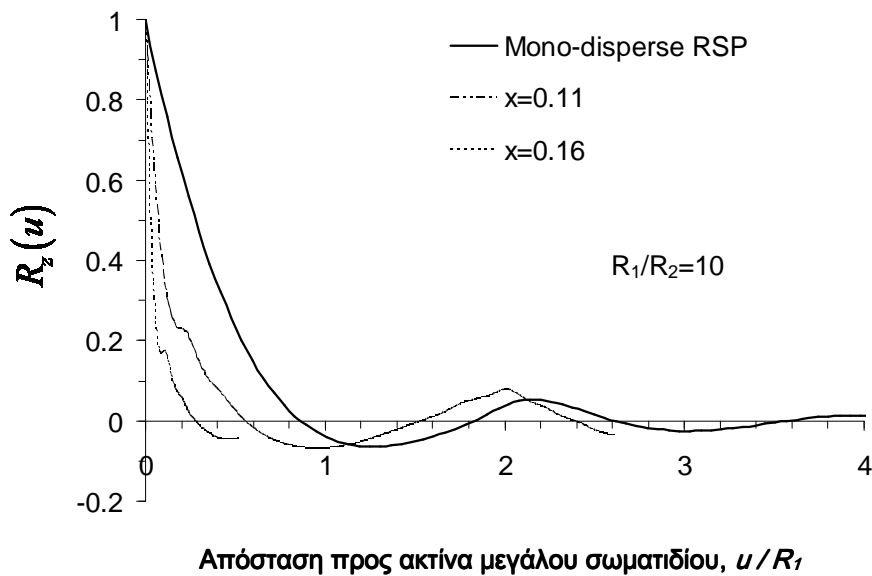
Τα αποτελέσματα του υπολογισμού της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης δύο σημείων, $R_z(u)$, για $R_1/R_2=2.5$, $R_1/R_2=5$ και $R_1/R_2=10$, για διαφορετικές τιμές του κλάσματος χ , φαίνονται στο Σχήμα 4-6, (a), (b) και (c) αντίστοιχα.



(a) $R_1/R_2=2.5$



(b) $R_1/R_2=5$



(c) $R_1/R_2=10$

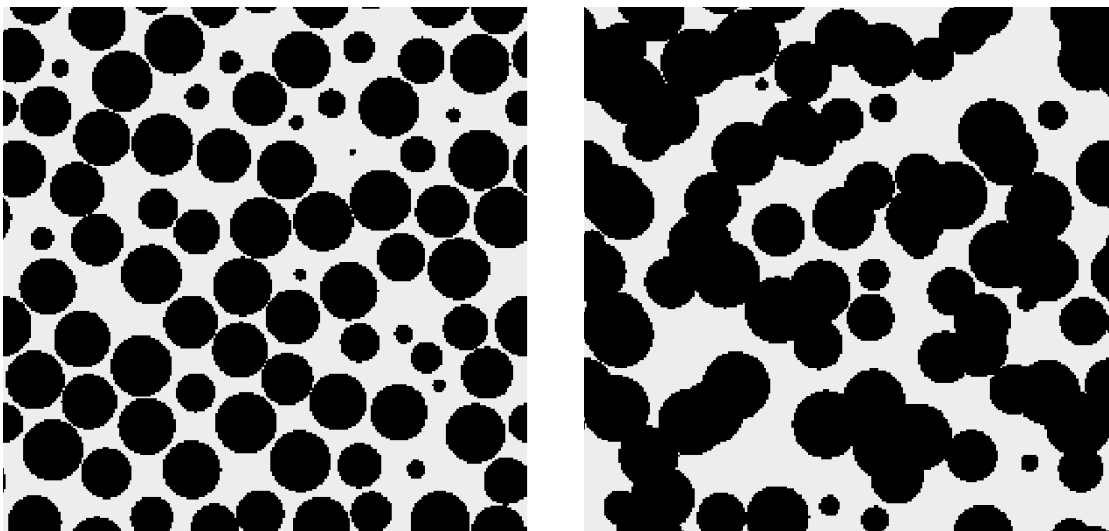
Σχήμα 4-6: Συναρτήσεις συσχέτισης δύο σημείων για διάφορες τιμές του κλάσματος όγκου των μικρών σφαιρών, x : (a) $R_1/R_2=2.5$, (b) $R_1/R_2=5$ και (c) $R_1/R_2=10$

Για σταθερές τιμές του λόγου R_1/R_2 και καθώς η τιμή του x αυξάνεται, η κλίση της $R_z(u)$ γίνεται πιο έντονη και πλησιάζει την αρχή των αξόνων, φανερώνοντας

εγγύτερη συσχέτιση συγκρινόμενη με τη μόνο-διάσπαρτη τυχαία συνάθροιση σφαιρών (RSP). Αυτή είναι μια πρώτη ένδειξη ότι οι πόροι που προκύπτουν γίνονται μικρότεροι καθώς τον κλάσμα όγκου των μικρών σφαιρών, x , μεγαλώνει. Επιπλέον, όταν το σχετικό κλάσμα μεγέθους σφαιρών αυξηθεί από 2.5 σε 5 και 10, οι συσχετίσεις γίνονται μικρότερης απόστασης για την ίδια τιμή του x , χαρακτηριστικό των πικρότερων πόρων καθώς ο λόγος R_1/R_2 αυξάνεται. Για τους λόγους $R_1/R_2 = 5$ και 10 εμφανίζεται μια συσχέτιση καθώς μεγάλος αριθμός μικρών σωματιδίων συνυπάρχουν με μικρό αριθμό μεγαλύτερων τους. Αυτό φαίνεται να δημιουργεί μικρές περιοχές συναθροίσεων σφαιρών μέσα στις ευρύτερες περιοχές, κατά κάποιον τρόπο εισάγοντας ετερογένειες στη δομή στο επίπεδο των πόρων.

4.6 Συσσωμάτωση κόκκων (Grain Consolidation)

Αλληλο-καλυπτόμενα πρότυπα σφαιρών προκύπτουν με φυσικό τρόπο από τυχαίες συναθροίσεις σφαιρών χρησιμοποιώντας διαφορετικές διεργασίες ισοτροπικής ή ανισοτροπικής στερεοποίησης (ή συσσωμάτωσης). Οι Roberts και Swartz [189], εισήγαγαν τα πρότυπα στερεοποίησης κόκκων για να αναπαραστήσουν διάφορα είδη πορωδών υλικών. Η ιδέα πίσω από τη διαδικασία στερεοποίησης είναι να αναπαραχθεί το πορώδες και η ειδική επιφάνεια του αρχικού δείγματος ενός υλικού. Επιπρόσθετα μπορεί να προστεθεί και η αναπαραγωγή συναρτήσεων συσχέτισης και κατανομών μεγέθους πόρων τα οποία μετρώνται πειραματικά στο δείγμα με κατάλληλες τεχνικές επεξεργασίας εικόνας [32,190]. Μια σχηματική απεικόνιση μιας απλής διεργασίας στερεοποίησης κόκκων επικαλυπτόμενων σφαιρών φαίνεται στο Σχήμα 4-7.

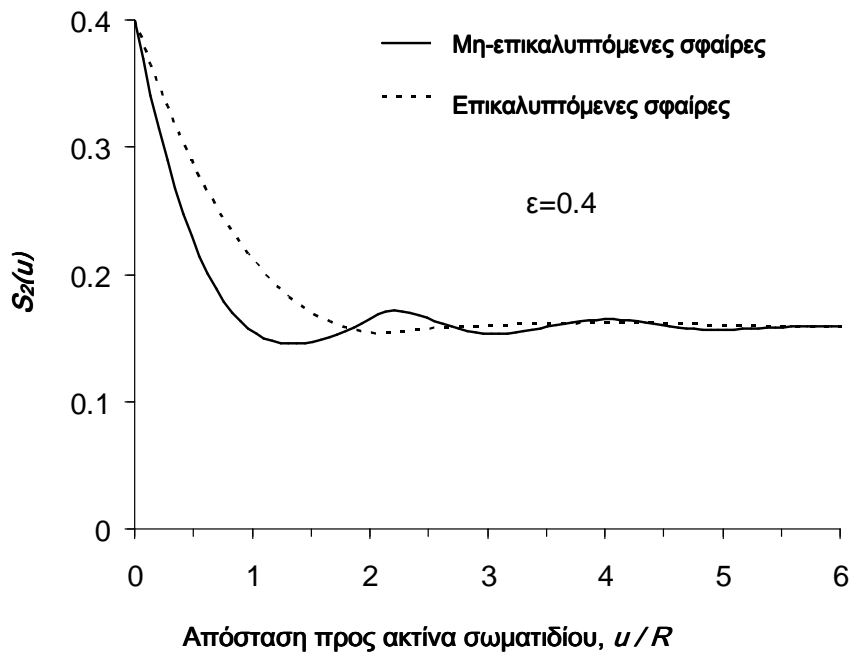


Σχήμα 4-7: . Εξέλιξη της διεργασίας στερεοποίησης κόκκων

Το πορώδες μένει σταθερό και στις δύο δομές ενώ στερεοποιείται το στερεό (φαίνονται 2D τομές προσομοιωμένης σε 3D διεργασίας για μεγαλύτερη ευκρίνεια. Με μαύρο αναπαρίσταται το στερεό).

Στην παρούσα διατριβή, η διεργασία στερεοποίησης χρησιμοποιήθηκε για να δημιουργηθούν δομές από βαλλιστική εναπόθεση τυχαίων σφαιρών με πορώδες μικρότερο από το ελάχιστο που επιτυγχάνεται αλγοριθμικά με τη μέθοδο ($\varepsilon \sim 0.4$). Το Σχήμα 4-8 δείχνει τη συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων ενός πορώδους υλικού που αποτελείται από μια τυχαία συνάθροιση επικαλυπτόμενων και μη-επικαλυπτόμενων σφαιρών, με το ίδιο πορώδες $\varepsilon=0.4$. Είναι φανερό ότι η τυχαία

συνάθροιση σφαιρών που γίνεται από τις σκληρές, μη επικαλυπτόμενες σφαίρες έχει συσχετίσεις μικρού μήκους φτάνοντας την τιμή ε^2 σε μήκος $\nu \sim 0.9R$. Αντίθετα η δομή επικαλυπτόμενων σφαιρών δείχνει συσχετίσεις σε μακρινές αποστάσεις με μήκος συσχέτισης $\sim 2R$ και καμιά διακύμανση στις τιμές [3].



Σχήμα 4-8: Απόσταση προς ακτίνα σωματιδίου και συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων για επικαλυπτόμενες και μη-επικαλυπτόμενες τυχαίες συναθροίσεις σφαιρών

4.7 Στατιστικές μέθοδοι

Οι στατιστικές μέθοδοι φαίνεται ότι αποτελούν μια πιο ελκυστική αντιμετώπιση του προβλήματος, καθώς οδηγούμαστε στη στατιστική αναπαραγωγή και απεικόνιση της δομής του πορώδους μέσου σε τρεις διαστάσεις, λαμβάνοντας στατιστικές πληροφορίες από μια ή περισσότερες εικόνες δύο διαστάσεων λεπτών τομέων του υλικού. Η βασική ιδέα πίσω από αυτή τη μέθοδο είναι ότι η πραγματική και η στατιστικά ανακατασκευασμένη δομή θα πρέπει να παρουσιάζουν τις ίδιες στατιστικές ιδιότητες, όπως είναι η μέση τιμή του πορώδους και η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Η τελευταία χρησιμοποιείται ως πρωταρχικό εργαλείο για τη μέθοδο της στατιστικής ανακατασκευής κάτω από την προϋπόθεση στατιστικής ομοιογένειας [48,191]. Στα μακροπορώδη υλικά, χρησιμοποιούνται τομογραφικές εικόνες [59], ενώ στα μεσοπορώδη και τα μικροπορώδη η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης μπορεί να προκύψει άμεσα από εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy or TEM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy or SEM) ή έμμεσα από τεχνικές μικρογωνιακής σκέδασης (Small Angle Scattering or SAS) [72,192].

4.7.1 Μέθοδος πεδίων Gauss

Στη μέθοδο των πεδίων Gauss (Gaussian Random Fields – GRF) [4] μία συνάρτηση αναφοράς δημιουργείται από ένα πεδίο Gauss που έχει μετασχηματιστεί με ένα γραμμικό φίλτρο ώστε να προκύψει ένα συσχετιζόμενο πεδίο Gauss. Το επιθυμητό πορώδες και η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης υπεισέρχονται στην κατασκευή του γραμμικού φίλτρου. Το συσχετισμένο πεδίο έπειτα διακριτοποιείται μη-γραμμικά για να προκύψει το διακριτό πεδίο, δηλαδή η στοχαστική ανακατασκευή του δείγματος με το ίδιο πορώδες και συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων. Ο αλγόριθμος αρχικά προτάθηκε από τον Joshi [193] για δύο διαστάσεις και επεκτάθηκε στις τρεις διαστάσεις από τους Quiblier, Adler και συνεργάτες [191,194,195] οι οποίοι και βελτίωσαν σημαντικά την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Η μέθοδος GRF έχει μελετηθεί εκτεταμένα και είναι ίσως η συχνότερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος στη βιβλιογραφία, κυρίως σε εφαρμογές μηχανικής ταμιευτήρων υδρογονανθράκων (Petroleum Engineering)

[2,196-198], αλλά και σε μελέτες καταλυτικών πορωδών υλικών και μεμβρανών [24,120,199].

4.7.2 Μέθοδος κλασματικής κίνησης Brown (fBm)

Η μέθοδος βασίζεται στην κλασματική κίνηση του Brown (fractional Brownian motion - fBm), [36]. Ουσιαστικά είναι μια γραφική τεχνική αναπαραγωγής για τα ταυτο-ομοιότυπα μορφοκλασματικά μέσα που ακολουθούν το πρότυπο της κλασματικής κίνησης Brown (fBm). Τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου ανακατασκευής είναι η ευελιξία στο συνδυασμό των δύο πρώτων ροπών της συνάρτησης φάσης και στον υπολογισμό του μέσου όρου των τοπικών συσχετίσεων, με σημαντική μείωση των απαιτήσεων σε υπολογιστική ισχύ και μνήμη σε σύγκριση με άλλες μεθόδους ανακατασκευής. Σύμφωνα με τους Mandelbrot και van Ness [200], ορίζεται η κλασματική κίνηση Brown, $B_H(x)$ ως η στοχαστική διαδικασία με τις ακόλουθες ιδιότητες:

$$\langle B_H(x) - B_H(x_0) \rangle = 0 \quad (4.12)$$

$$\langle [B_H(x) - B_H(x_0)]^2 \rangle \sim |x - x_0|^{2H} \quad (4.13)$$

όπου το H είναι εκθέτης Hurst που ελέγχει το βαθμό συσχέτισης του χώρου για το υλικό [138]. Για $H = 1/2$, προκύπτει η κλασσική κίνηση Brown ενώ για $H > 0$, η fBm υποδηλώνει αυξανόμενα συσχετισμένο μέσο. Τέλος, στην περίπτωση του έντονα αρνητικού H το μέσο γίνεται, ουσιαστικά, τυχαίο (μη- συσχετισμένο). Η επίδραση του εκθέτη Hurst, H , αντανakλάται άμεσα στη μεταβολή της μορφής της συνάρτησης συσχέτισης των δυαδικών μέσων που παράγονται από την fBm [138,201]. Συνεπώς, στις πραγματικές εφαρμογές, εκτός από το πορώδες, ο πειραματικά μετρημένος συντελεστής αυτοσυσχέτισης, επίσης αντιστοιχείται, επιλέγοντας κατάλληλες τιμές του H .

Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία σε φαμμόλιθο τύπου Vosges για την πρόβλεψη της διαπερατότητας ιξώδους ροής. Επιπλέον εφαρμογές της fBm που έχουν αναφερθεί περιλαμβάνουν πολυστοιβαδικές μεμβράνες για τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών διαπέρασης σε κάθε στρώμα της μεμβράνης ξεχωριστά, χρησιμοποιώντας διαφορετικές τιμές H και πορώδους σε κάθε ξεχωριστό στρώμα της μεμβράνης.

4.7.3 Μέθοδος Μέγιστης Εντροπίας - Maximum Entropy (MaxEnt)

Η Μέθοδος Μέγιστης Εντροπίας (Maximum Entropy - MaxEnt)) είναι βασισμένη στη Στατιστική κατά Bayes και έχει εφαρμοστεί αρχικά στα αντίστροφα προβλήματα, στην επεξεργασία σήματος και στη θεωρητική Πληροφορική [202-204]. Ο όρος 'εντροπία' χρησιμοποιείται με τη σημασία που έχει στη θεωρητική Πληροφορική όπου η εντροπία είναι μία τιμή που εξαρτάται από τη στοχαστική μεταβλητή x και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$H(p) = -\sum_{i=1}^n p(x_i) \log[p(x_i)] \quad (4.14)$$

Οι μικροδομές που ανακατασκευάζονται θεωρείται ότι είναι δείγματα από μια κατανομή πυκνότητας πιθανότητας που υπολογίζεται από τη μετρήσιμη στατιστική πληροφορία που διατίθεται (συναρτήσεις συσχέτισης) χρησιμοποιώντας την προσέγγιση της θεωρίας μεγιστοποίησης της εντροπίας. Δεν υπάρχει καμία θεωρητική απόδειξη για την ορθότητα της προσέγγισης MaxEnt παρά μόνο η πρακτική επιβεβαίωση της αποτελεσματικότητας των προτύπων που δημιουργούνται με αυτή. Αντί της επιλογής να λυθεί το αντίστροφο πρόβλημα με αιτιοκρατική ανακατασκευή βασισμένη στις πειραματικά μετρήσιμες ή τις αλλιώς διαθέσιμες αλλά πάντα ανεπαρκείς πληροφορίες, η MaxEnt προσπαθεί να λάβει κατανομές που προσαρμόζονται στις άγνωστες πληροφορίες μεγιστοποιώντας την εντροπία τους, σύμφωνα με τους περιορισμούς που επιβάλλονται από τα στατιστικά δεδομένα εισαγωγής, όπως αυτά προσδιορίζονται από την ανάλυση της μικροδομής του υλικού.

Η MaxEnt μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ενσωματώνοντας και στατιστικές υψηλότερης τάξης, με το ανάλογο κόστος σε υπολογιστικές απαιτήσεις. Σημαντική συνεισφορά στην ανακατασκευή με την MaxEnt πολυέδρων μικροδομών, όπως κραμάτων αργιλίου και πορώδους βολφραμίου έχει γίνει από τον Zabaras και τους συνεργάτες του [202-204] οι οποίοι κατόπιν υπολόγισαν τις ελαστικές ιδιότητες των δομών αυτών. Συμπερασματικά, η MaxEnt είναι μια από τις πιο πρόσφατες προσεγγίσεις και δεν έχει ακόμα δοκιμαστεί αρκετά ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα της σε τομείς πέρα από αυτούς των συγκεκριμένων υλικών (κυρίως κραμάτων) για τα οποία αναπτύχθηκε.

4.7.4 Μέθοδος Προσομοιωμένης Ανόπτωσης

Η μέθοδος προσομοιωμένης ανόπτωσης (Simulated annealing - SA) προτάθηκε αρχικά το 1983 από τον Kirkpatrick και τους συνεργάτες του [205], που θέλησαν να χρησιμοποιήσουν τον αλγόριθμο Metropolis για να λύσουν προβλήματα βελτιστοποίησης ηλεκτρικών ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Η μέθοδος της προσομοιωμένης ανόπτωσης βασίζεται στην αναλογία η οποία υπάρχει ανάμεσα στο θερμοδυναμικό πρόβλημα εύρεσης της ελάχιστης ενεργειακής κατάστασης ενός υλικού και στο πρόβλημα βελτιστοποίησης με σκοπό τον εντοπισμό του ολικού ελαχίστου μίας αντικειμενικής συνάρτησης πολλών μεταβλητών. Η διαδικασία της βραδείας ψύξης είναι ανάλογη της εύρεσης ολικού ελαχίστου κατά τη διαδικασία της βελτιστοποίησης, ενώ η διαδικασία της ταχείας ψύξης είναι ανάλογη της λανθασμένης επιλογής τοπικού ελαχίστου. Κατά τη μέθοδο της προσομοιωμένης ανόπτωσης, ακολουθείται μία διεργασία βραδείας «ψύξης» προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί μία αντικειμενική συνάρτηση με χρήση μίας παραμέτρου η οποία είναι ανάλογη της θερμοκρασίας. Η αποδοχή μόνο ενεργειακών καταστάσεων οι οποίες ελαττώνουν την τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης του συστήματος, είναι το ανάλογο της απότομης ψύξης του υλικού. Οι Yeong και Torquato [34,206] προσάρμοσαν τη μέθοδο προσομοιωμένης ανόπτωσης ώστε να ανακατασκευάσουν τη δομή πορωδών υλικών.

Σε κάθε βήμα αυτού του αλγορίθμου, κάποιο στοιχείο υφίσταται μία μικρή μεταβολή με τυχαίο τρόπο και υπολογίζεται η προκύπτουσα μεταβολή, ΔE , της ενέργειας του συστήματος. Εάν με E_c συμβολίζεται την αρχική ενέργεια στο σύστημα, πριν δηλαδή την προτεινόμενη μεταβολή E_t τότε $\Delta E = E_t - E_c$. Εάν $E_c \geq E_t$, η προτεινόμενη μετατόπιση γίνεται αποδεκτή και η διαμόρφωση του συστήματος με το στοιχείο στη νέα του θέση χρησιμοποιείται ως σημείο έναρξης για το επόμενο βήμα. Εάν όμως $E_c < E_t$, η προτεινόμενη διαμόρφωση γίνεται αποδεκτή με βάση την πιθανότητα Boltzmann:

$$p = e^{\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (4.15)$$

όπου k_B , είναι η σταθερά Boltzmann και T , είναι η θερμοκρασία.

Η πιθανότητα p , συγκρίνεται με έναν τυχαίο αριθμό R , ο οποίος παράγεται από μία ομοιόμορφη κατανομή, με τρόπο τέτοιο ώστε, εάν $R < p$, η προτεινόμενη

μετατόπιση να γίνεται αποδεκτή, διαφορετικά το σύστημα να μην υπόκειται σε καμία μεταβολή. Το βήμα αυτό είναι που αποτρέπει τον εγκλωβισμό σε τοπικά ελάχιστα της ενέργειας. Έπειτα από ικανές επαναλήψεις, το σύστημα πλησιάζει τη θερμική ισορροπία όπου η ελεύθερη ενέργεια έχει την ελάχιστη τιμή της. Μειώνοντας βαθμιαία τη θερμοκρασία και επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία (σε κάθε νέα επανάληψη, η αρχική κατάσταση είναι η αποδεκτή κατάσταση ισορροπίας στη θερμοκρασία του προηγούμενου βήματος), νέα, χαμηλότερα επίπεδα ενέργειας επιτυγχάνονται. Η διαδικασία ολοκληρώνεται όταν παρά τη μεταβολή στη θερμοκρασία, ο αριθμός των αποδεκτών αλλαγών για διαφορετικές καταστάσεις γίνεται μικρότερος από κάποια προκαθορισμένη τιμή (π.χ. 1×10^{-3}).

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω αλγόριθμος, προσαρμοσμένος στη στοχαστική ανακατασκευή πορωδών υλικών:

Ξεκινάμε με μια αρχική κατανομή της συνάρτησης φάσης στο χώρο, η οποία μπορεί να είναι τελείως τυχαία ή κάποια προκαθορισμένη δομή (π.χ. τυχαίες συναθροίσεις σφαιρών, όπως στην περίπτωση της υβριδικής μεθόδου). Εξασφαλίζεται ότι το πορώδες της δομής παραμένει σταθερό και ίσο με το πειραματικά προσδιορισμένο. Ορίζεται την ενέργεια, E , του συστήματος που για την περίπτωση της ανακατασκευής πορωδών υλικών είναι το άθροισμα του τετραγώνου της διαφοράς μεταξύ πειραματικά προσδιορισμένων συναρτήσεων συσχέτισης (όπως από SEM μικροφωτογραφίες) και αυτών που προσδιορίζονται με τη δημιουργία των προτεινόμενων 3D δομών [34,206-208].

$$E = \sum_i \sum_j \left[S_i(u_j) - S_i^{\text{exp}}(u_j) \right]^2 \quad (4.16)$$

Ο δείκτης i , αντιστοιχεί στο βαθμό της συνάρτησης συσχέτισης και ο j , αντιστοιχεί στην απόσταση u της ψηφιακής δομής. Εάν μόνο η συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων είναι αυτή που ενδιαφέρει τότε, $i = 2$ και η άθροιση του δείκτη j παραλείπεται στη εξ. (4.16). Στο χρησιμοποιούμενο αλγόριθμο η συνάρτηση συσχέτισης ενός σημείου (πορώδες) είναι πάντοτε ίδια με την πειραματικά προσδιορισμένη εκ κατασκευής (το πορώδες είναι μια σταθερά).

Η υλοποίηση της μεθόδου προσομοιωμένης ανόπτωσης γίνεται με τα παρακάτω αλγοριθμικά βήματα [29,34,206]:

1. Με δεδομένη την αρχική κατάσταση (μορφή) υπολογίζεται η ενέργεια E_c .
2. Μια νέα υποψήφια κατάσταση δημιουργείται με την ανταλλαγή δύο τυχαίων ψηφιδών που βρίσκονται σε διαφορετική φάση. Με αυτόν τον τρόπο το πορώδες της συνολικής δομής διατηρείται σταθερό. Η ενέργεια της υποψήφιας κατάστασης E_t προσδιορίζεται από την εξ. (4.16).
3. Εάν $E_c \geq E_t$, τότε η υποψήφια κατάσταση γίνεται άμεσα αποδεκτή και αποτελεί τη νέα κατάσταση. Εάν όμως $E_c < E_t$ τότε η υποψήφια κατάσταση γίνεται αποδεκτή υπό συνθήκη με πιθανότητα που δίνει η εξ. (4.15).
4. Τα βήματα 2 και 3 επαναλαμβάνονται N_r φορές για κάθε θερμοκρασία T .
5. Μειώνετε με αργό ρυθμό η θερμοκρασία και επαναλαμβάνονται τα βήματα 2 έως 4.
6. Όταν παρά τη μεταβολή στη θερμοκρασία T , ο αριθμός των αποδεκτών αλλαγών γίνεται μικρότερος από κάποια προκαθορισμένη τιμή (π.χ. 1×10^{-3}) η διαδικασία σταματάει.

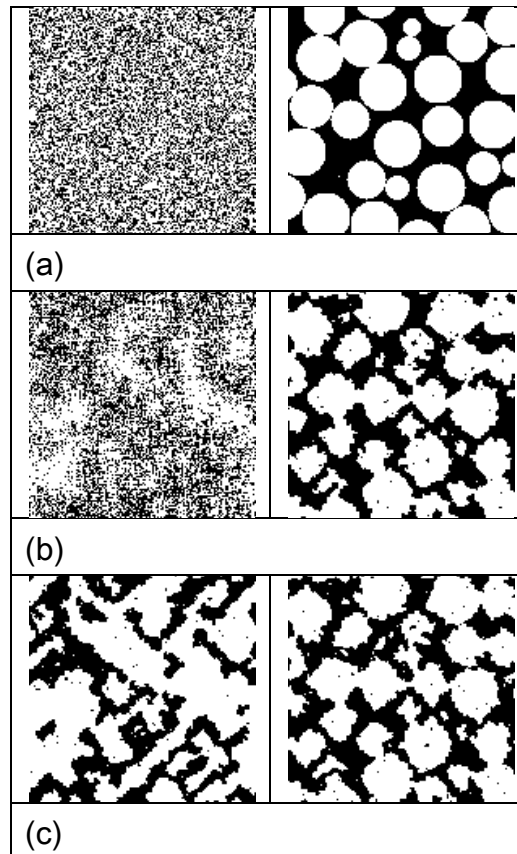
Η μέθοδος προσομοιωμένης ανόπτωσης είναι η ισχυρότερη από τις στοχαστικές μεθόδους γιατί μπορεί να ενσωματώσει όλες τις διαθέσιμες πληροφορίες συσχέτισης που είναι διαθέσιμες και πάντα συγκλίνει στο γενικό βέλτιστο. Αυτό δεν εξασφαλίζει την ορθότητα της λύσης μια και το πρόβλημα της ανακατασκευής είναι αντίστροφο και μαθηματικά κακώς τιθέμενο (δηλαδή δεν υπάρχει μοναδική λύση). Η σύγκλιση απλά σημαίνει ότι πάντα υπάρχει μία αποδεκτή λύση. Η μέθοδος όμως είναι σημαντικά πιο απαιτητική σε υπολογιστικούς κύκλους λόγω του μεγάλου αριθμού επαναλήψεων ανά βήμα που χρειάζονται για να εξασφαλιστεί η ισορροπία ενώ γίνεται όλο και πιο αργή επειδή η εύρεση αποδεκτών καταστάσεων είναι δυσκολότερη όσο προσεγγίζεται το βέλτιστο.

Η μέθοδος SA εφαρμόστηκε για την ανακατασκευή διαφορετικών τύπων πορωδών υλικών [30,207,209-215]. Ειδικότερα τα πλεονεκτήματα της μεθόδου διαφάνηκαν στην ανακατασκευή προτύπων και διφασικών δομών [34,206,211,214] καθώς και στην ανακατασκευή ψαμμόλιθων [20,213,215,216] και κεραμικο-μεταλλικών υλικών [29], όπως αναλύεται και στις σχετικές εφαρμογές της παρούσας διατριβής. Μία ακόμα εφαρμογή της SA είναι η χρήση της ως εργαλείο κατασκευής ad-hoc υλικών με βάση κάποιες επιθυμητές

προκαθορισμένες συσχετίσεις [63,64,214]. Σε αυτές τις αναφορές η συνάρτηση της ενέργειας δε χρησιμοποιείται μόνο για την αναπαραγωγή της συνάρτησης συσχέτισης δύο σημείων αλλά και επιπλέον συναρτήσεων που περιλαμβάνουν πληροφορίες συσχετίσεων ανώτερης τάξης (π.χ. γραμμικού ίχνους, μήκους χορδής) [213]. Έχουν γίνει επίσης προσπάθειες απλοποίησης κάποιων βημάτων και επιτάχυνσης της SA με αλγοριθμικές τεχνικές, αναφορικά με συγκεκριμένες παραμέτρους κάθε εφαρμογής [211,214].

4.8 Υβριδικές μέθοδοι

Στην παρούσα διατριβή προτείνεται μία τροποποίηση της SA ώστε να χρησιμοποιεί σαν αρχικές συνθήκες τις δομές συναθροίσεων σφαιρών που δημιουργούνται από μεθόδους ανακατασκευής ανασύνθεσης διεργασίας. Αντί λοιπόν για την τυχαία αρχική διάταξη της κλασσικής SA προτείνεται και εφαρμόζεται η υβριδική SA που συνδυάζει και αξιοποιεί τις πληροφορίες συσχέτισης που περικλείουν οι μέθοδοι ανασύνθεσης διεργασίας ή και άλλες στοχαστικές μέθοδοι ανακατασκευής που χρησιμοποιούν μόνο συσχετίσεις χαμηλής τάξης. Οι Talukdar et al [19,217] εφάρμοσαν μια παρόμοια μέθοδο επιλέγοντας να χρησιμοποιήσουν τη συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων και το πορώδες για την ανακατασκευή κιμωλίας της Βόρειας θάλασσας και ξεκίνησαν με αρχική δομή την ανακατασκευασμένη δομή (3D) με τη μέθοδο GRF. Σε σχέση με την GRF η SA-GRF βελτίωσε την ακρίβεια της ανακατασκευής (καλύτερη συμφωνία με τη συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων) σε σχέση με την GRF-μόνο χωρίς ιδιαίτερη βελτίωση της ήδη καλής συμφωνίας πειράματος-προσομοίωσης στις ιδιότητες μεταφοράς που υπολογίστηκαν στις ανακατασκευασμένες δομές. Οι υβριδικές μέθοδοι μπορούν να επιταχύνουν σημαντικά την εύρεση της βέλτιστης αποδεκτής λύσης με τη μέθοδο προσομοιωμένης ανόπτωσης καθώς ξεκινάν από ήδη συσχετισμένες δομές. Το βασικό όμως πλεονέκτημα τους είναι ότι με την αρχικοποίηση της μεθόδου με μια προσεκτικά επιλεγμένη ως προς τα χαρακτηριστικά συσχέτισης δομή γίνεται δυνατή η μεταφορά μέρους της πληροφορίας υψηλότερης στατιστικής τάξης που αυτή εμπεριέχει στην ανακατασκευασμένη δομή. Για παράδειγμα, εάν εξετάζεται ένα υλικό με δεδομένο το ότι ξεκίνησε έχοντας σαν βάση της διεργασίας παρασκευής του ένα κοκκώδες υλικό το οποίο στη συνέχεια υπέστη έψηση ή συμπίεστηκε, η τυχαία συνάθροιση σφαιρών θα είναι μια κατάλληλη αρχική δομή [29]. Στο κεφάλαιο των εφαρμογών η υβριδική μέθοδος αξιολογείται διεξοδικά με τη χρησιμοποίηση της για την προσομοίωση διαφορετικών υλικών. Η διαφορά στην εξέλιξη των δομών ανά βήμα της υβριδικής σε σχέση με την κλασσική SA φαίνεται στο Σχήμα 4-9:



Σχήμα 4-9: . Εξέλιξη της μικροδομής με την κλασσική (αριστερά) και υβριδική (δεξιά), SA.

(a) Αρχική δομή, (b) ενδιάμεση και (c) τελική δομή. Μέγεθος εικόνας 140×140 ψηφίδες και πορώδες, $\varepsilon=0.4$. (Με μαύρο σχηματίζονται οι πόροι)

Κεφάλαιο 5.

Εφαρμογές της Μεθοδολογίας Ανακατασκευής

5.1 Επιλογή παραμέτρων στοχαστικής ανακατασκευής

Ακλουθώντας την ανάλυση των Martys et al. [218] σε όλες τις προσομοιώσεις στοχαστικής ανακατασκευής έγινε προσπάθεια ώστε το υπολογιστικό πεδίο, να είναι περίπου 5 με 10 φορές το χαρακτηριστικό μήκος του μέσου, στην περίπτωση μας η μέση διάμετρος πόρων, ώστε να υπάρχει πάντα ικανός αριθμός χαρακτηριστικών στοιχείων του υλικού για να είναι τα αποτελέσματα ιδιοτήτων μεταφοράς ακριβή σε μακροσκοπική κλίμακα. Ένας άλλος πρακτικός κανόνας είναι το υπολογιστικό πεδίο να είναι τουλάχιστο διπλάσιο από το μήκος συσχέτισης, το μήκος που η συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων πρακτικά μηδενίζεται.

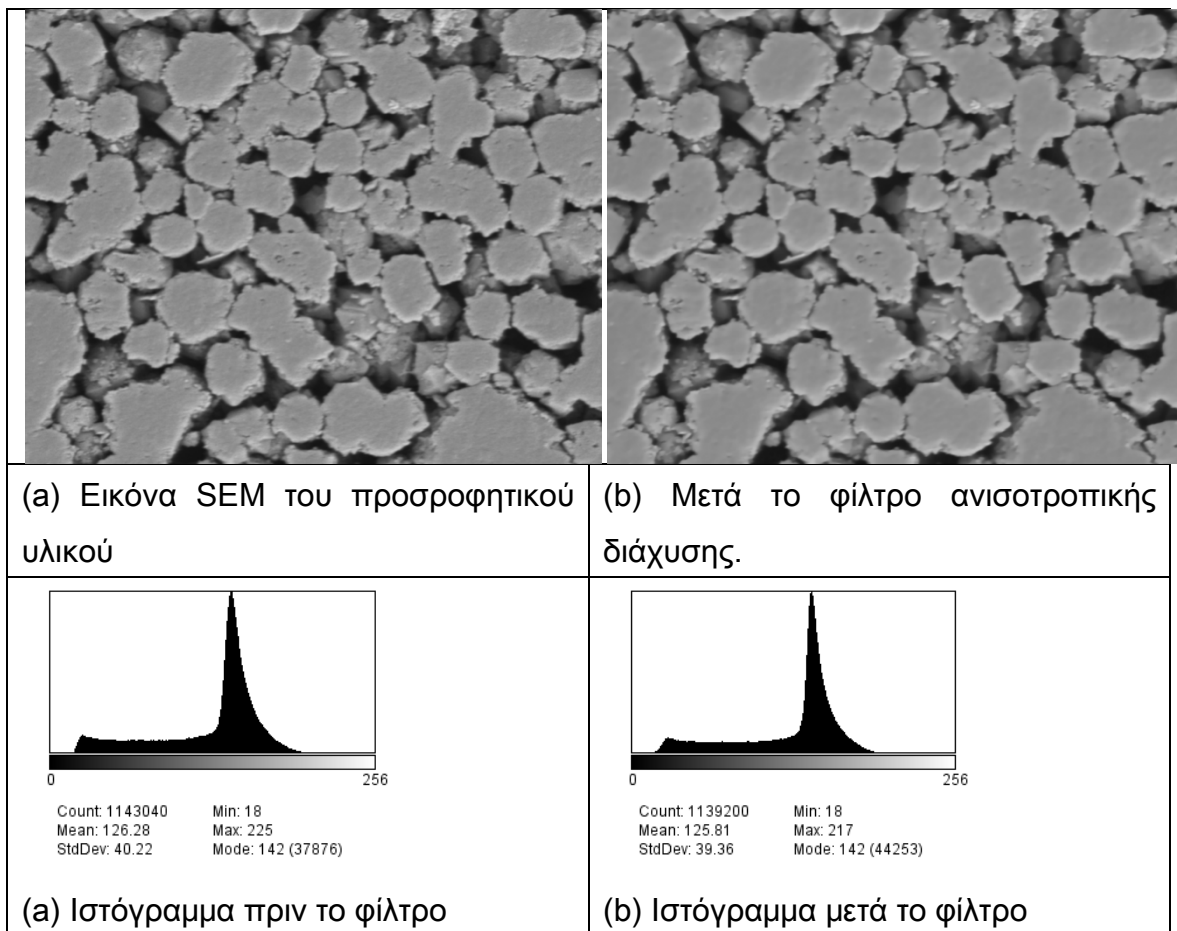
Η ανάλυση των πρωτογενών εικόνων (συνήθως SEM) έχει επίσης διαπιστωθεί ότι πρέπει να είναι περίπου το 10% του χαρακτηριστικού μήκους (π.χ. διάμετρος πόρων) γιατί μια αδρή ψηφιοποίηση είναι εμφανώς προβληματική αφού αλλοιώνει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του υλικού (π.χ. ειδική επιφάνεια) αλλά μια υπερβολικά αναλυτική διακριτοποίηση εισάγει ψηφιακό θόρυβο γιατί οι επιπλέον ψηφίδες είναι κάτω από τη διάσταση που έχει συνήθως σημασία στον υπολογισμό των μακροσκοπικών ιδιοτήτων (π.χ. διαπερατότητα).

5.1.1 Επιλογή των φίλτρων επεξεργασίας εικόνας

Οι εικόνες SEM/TEM παρουσιάζουν σχεδόν πάντα αλλοιώσεις που εμφανίζονται ως θόρυβος Gauss (δηλαδή τυχαία σφάλματα). Το πρόβλημα των αλλοιώσεων είναι μεγαλύτερο όταν δεν έχει γίνει εμβάπτιση με ρητίνη και λήψη εικόνας SEM ηλεκτρονίων οπισθοσκέδασης. Η ποιότητα μπορεί να βελτιωθεί με την επιλογή καλύτερων παραμέτρων και τεχνικών κατά την πειραματική λήψη της εικόνας με μικροσκοπία αλλά όταν αυτό δεν είναι δυνατόν να γίνει τότε μπορεί να γίνει ψηφιακή επεξεργασία της εικόνας με κατάλληλα φίλτρα στατιστικής επεξεργασίας και ανάλυσης. Για την απομάκρυνση του θορύβου Gauss συνήθως χρησιμοποιείται φίλτρο το οποίο αντικαθιστά την τιμή κάθε ψηφίδας σε μια περιοχή $N \times N$ γειτονικών ψηφίδων (συνήθως 3×3) με τη μέση τιμή του συνόλου. Το φίλτρο αυτό αλλοιώνει ελάχιστα την πληροφορία της εικόνας και είναι ιδανικό στις περιπτώσεις θορύβου Gauss. Εάν όμως στις εικόνες υπάρχουν ατέλειες εξαιτίας της επεξεργασίας του δείγματος, όπως μικρο-σπασίματα στην επιφάνεια που δεν εξομαλύνθηκαν με τη λείανση, τότε πιθανόν να προκληθούν τεχνητές αλλοιώσεις στην εικόνα με αποτέλεσμα να αλλάξει ελαφρά το πορώδες όπως αυτό προσδιορίζεται με την ανάλυση της μικροφωτογραφίας SEM. Εάν το δείγμα παρουσιάζει πολλά απομονωμένα εικονοστοιχεία τα οποία είναι εμφανώς σε αναντιστοιχία με το πραγματικό υλικό, π.χ. μια μόνη ψηφίδα στερεού σε έναν πόρο και συνεπώς πρόκειται για ατέλειες κατά την ψηφιοποίηση-κατωφλιωση ή άλλο τεχνητό θόρυβο, τότε χρησιμοποιήθηκε ένας αλγόριθμος σε περιβάλλον Matlab για την απομάκρυνση των εικονοστοιχείων αυτών. Ο αλγόριθμος εξετάζει εάν σε μια απόσταση, που καθορίζεται από το χρήστη, το εικονοστοιχείο στο κέντρο του τετραγώνου είναι το μόνο με αντίθετη τιμή (π.χ. 0 στον κέντρο, 1 οι υπόλοιπες) οπότε και αλλάζει την τιμή του σε 1.

Μια επίσης πολύ αποτελεσματική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι η μη-γραμμική ανισοτροπική διάχυση [219,220] με την οποία εξομαλύνονται επίπεδες επιφάνειες χωρίς όμως να αλλοιώνεται το περίγραμμά τους. Αυτό επιτυγχάνεται με τη διάχυση των τιμών φωτεινότητας της επιφάνειας σύμφωνα με τις ισοεπιφάνειες που ορίζονται από κοντινές τιμές της φωτεινότητας. Με τον τρόπο αυτό γίνεται και απομάκρυνση του θορύβου και τα αποτελέσματα των δοκιμών

που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι με αυτή τη διαδικασία δημιουργούνται τελικές ψηφιοποιημένες εικόνες με πορώδες κονύτερα στο πειραματικό αλλά και στη οπτική επιθεώρηση ήταν αυτές που έδειχναν να αντικατοπτρίζουν καλύτερα την αρχική μικρογραφία. Η επίδραση του φίλτρου της ανισοτροπικής διάχυσης στην αρχική εικόνα SEM του προσροφητικού υλικού και στην κλίμακα γκριζου ιστόγραμμα της παρουσιάζεται στο Σχήμα 5-1. Παρατηρείται ότι ενώ ο μέσος όρος, διάμεσος και η διακύμανση είναι σχεδόν αμετάβλητα το μέγιστο στην κλίμακα του γκριζου μετατοπίζεται τώρα σε μια χαμηλότερη αξία (από 225 στο 217) ενώ η μορφή της κατανομής αλλάζει και γίνεται πιο οξεία με αποτέλεσμα την καλύτερη αντίθεση και κατά συνέπεια λιγότερες λάθος ταξινομήσεις και λιγότερες απομονωμένα εικονοστοιχεία στους πόρους ή στερεό του υλικού (θόρυβος επεξεργασίας).



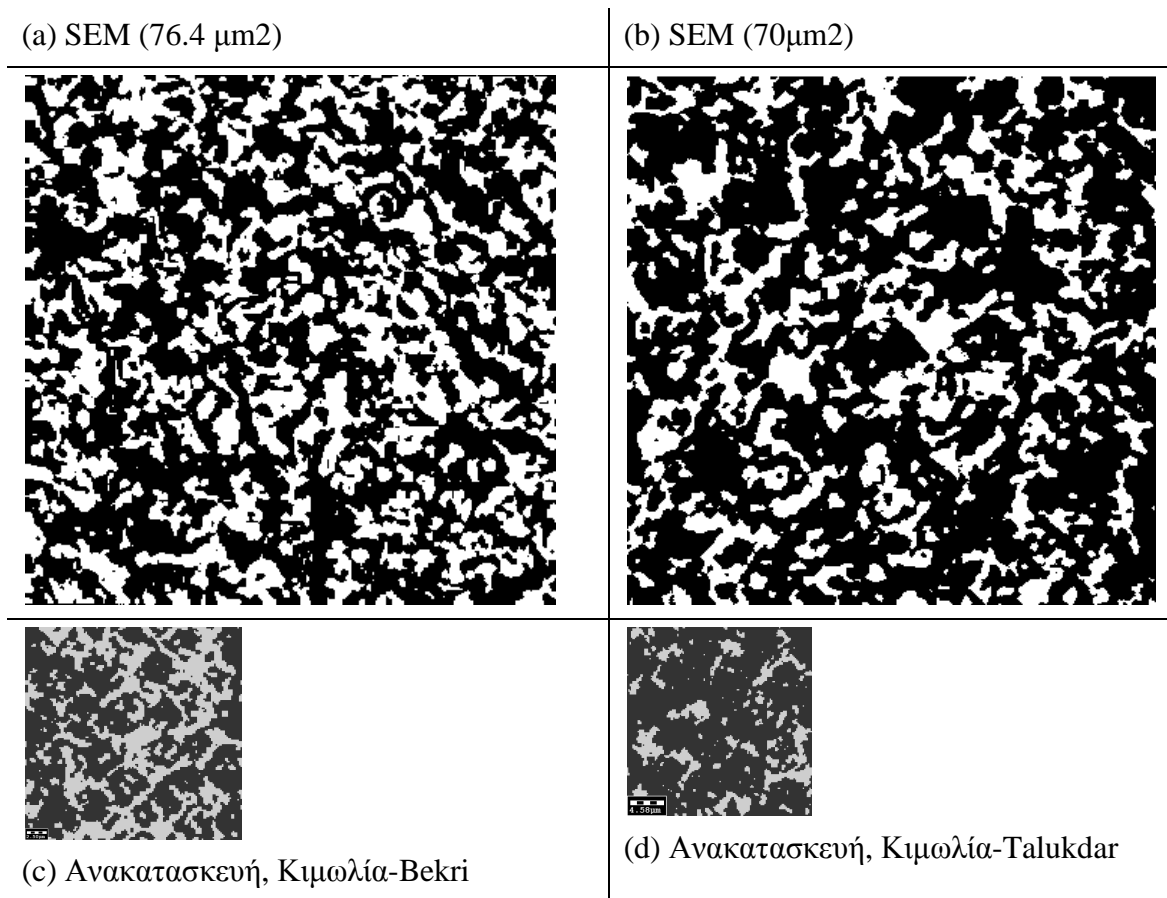
Σχήμα 5-1: Επίδραση του φίλτρου ανισοτροπικής στην SEM προσροφητικού υλικού

5.2 Ανακατασκευή πετρώματος ταμιευτήρα υδρογονανθράκων

Η κιμωλία είναι το βασικό πέτρωμα των υποθαλάσσιων ταμιευτήρων υδρογονανθράκων στη Βόρεια Θάλασσα (μεταξύ Σκωτίας και Νορβηγίας) [19,217,221-223]. Είναι μακροπορώδες υλικό, με τυπικό μέγεθος πόρων μεταξύ 0.1 μm και 5 μm . Για την ανακατασκευή χρησιμοποιήθηκαν δύο περιπτώσεις που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και στις οποίες είναι διαθέσιμες μικροφωτογραφίες SEM και πειραματικές μετρήσεις της Darcy διαπερατότητας. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η περίπτωση της δείγματος κιμωλίας Βόρειας θάλασσας ταμιευτήρα υδρογονανθράκων όπως αναφέρεται στους Bekri et al. [221] και το δείγμα κιμωλίας από τους Talukdar et al. [217], από εδώ και στο εξής θα αναφέρονται απλά σαν 'Κιμωλία-Bekri' και 'Κιμωλία-Talukdar'.

Η μικροδομή της κιμωλίας είναι πολύπλοκη και δεν είναι προφανές πώς μπορεί να αναπαραχθεί με προσομοίωση ανασύνθεσης διεργασιών η σύνθεση του υλικού με διαγένεση και εναπόθεση κόκκων. Εφαρμόζεται η υβριδική μέθοδος ανακατασκευής, ή οποία ξεκινάει με τη δημιουργία ενός ιδεατού υλικού από μια διεργασία τυχαίας συσσώρευσης σφαιρών (αλγόριθμος βαλλιστικής εναπόθεσης) [224] και πορώδες ίσο με αυτό του υλικού που θα ανακατασκευαστεί. Επειδή το πορώδες και των δύο υλικών είναι διαφορετικό από αυτό των δομών RSP της βαλλιστικής εναπόθεσης εφαρμόζεται επιπλέον ένα βήμα στερεοποίησης. Χρησιμοποιήθηκαν ως στατιστικά κριτήρια για την ανακατασκευή με SA το πορώδες και η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης δύο σημείων, $R_z(u)$.

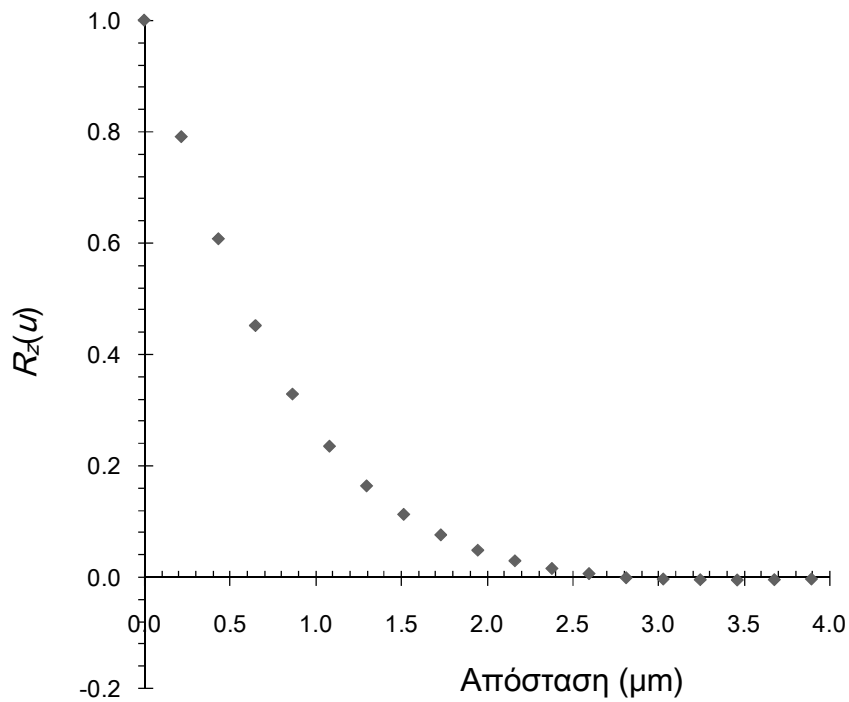
Η ανακατασκευασμένη δομή έχει ίδιο πορώδες και συνάρτηση αυτοσυσχέτισης δύο σημείων με την πραγματική δομή της κιμωλίας. Στα σχήματα Σχήμα 5-2 και Σχήμα 5-3 απεικονίζονται δισδιάστατες τομές και τρισδιάστατες αναπαραστάσεις των ανακατασκευασμένων δομών. (Οι πόροι αποδίδονται με μαύρο χρώμα)



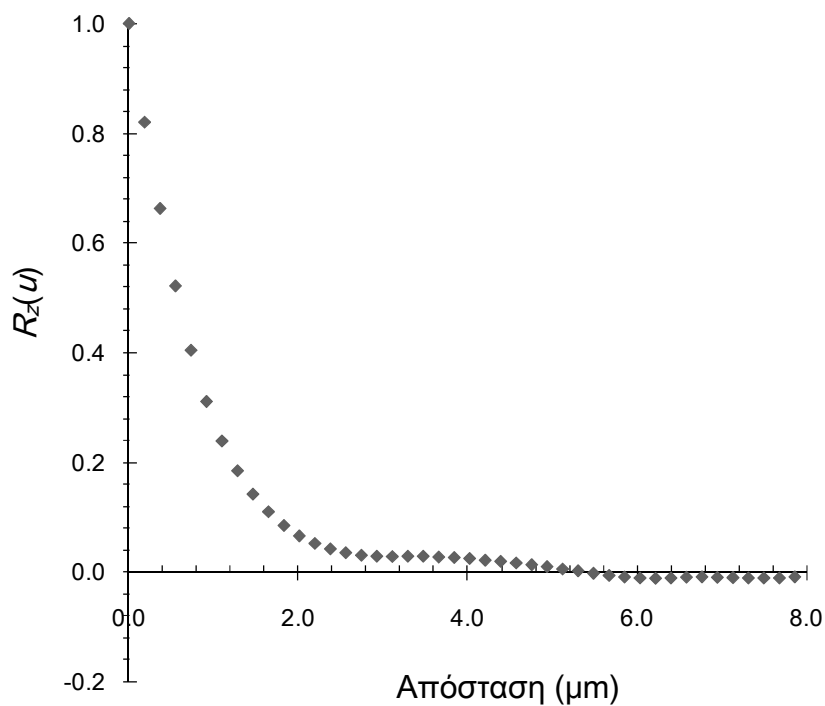
Σχήμα 5-2: Ψηφιοποιημένη εικόνα SEM κιμωλίας

(a) Bekri (επιφάνεια εικόνας 76.4 μm^2) (b) Talukdar (επιφάνεια εικόνας 70 μm^2) και δισδιάστατες τομές της ψηφιακά ανακατασκευασμένης κιμωλίας Βόρειας Θάλασσας σε κλίμακα με τις εικόνες SEM, (c) Κιμωλία-Bekri (ανακατασκευασμένη επιφάνεια 30.3 μm^2) (d) Κιμωλία-Talukdar (ανακατασκευασμένη 25.6 μm^2)

Συγκρίνοντας τις εικόνες του Σχήματος 5-2 παρατηρείται η μεγάλη ομοιότητα στη μορφολογία και την τοπολογία της πραγματικής και των ανακατασκευασμένων δομών. Οι γραφικές παραστάσεις των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης δύο σημείων όπως αυτή προκύπτουν από εικόνες SEM των υλικών φαίνονται στο παρακάτω σχήμα: (Σχήμα 5-3)



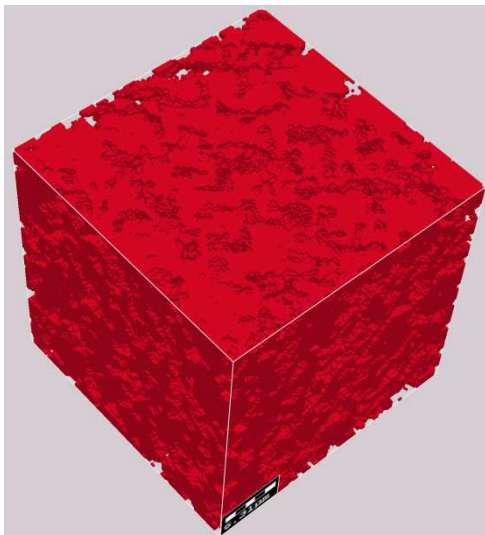
(a) Bekri



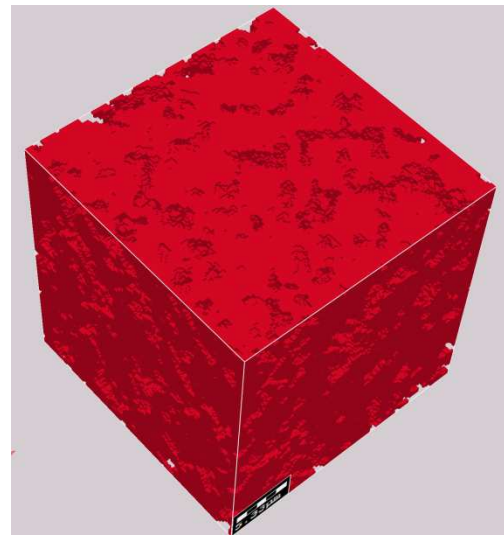
(b) Κιμωλία-Talukdar

Σχήμα 5-3: Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης ψηφιοποιημένης εικόνας SEM και ανακατασκευασμένων δομών κιμωλίας Βόρειας Θάλασσας: (a) Κιμωλία-Bekri (b) Κιμωλία-Talukdar

Για πολύ μεγάλες τιμές του μήκους συσχέτισης, u , οι τιμές της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης πρακτικά μηδενίζονται, χωρίς ιδιαίτερες διακυμάνσεις, κάτι που υποδηλώνει ότι η κιμωλία Βόρειας Θάλασσας δεν είναι περιοδικό υλικό. Το μήκος συσχέτισης (δηλαδή το σημείο που $R_z(u) \approx 0$) είναι περίπου 2.5 μm για την κιμωλία Bekri και 5 μm για την κιμωλία-Talukdar και συγκρινόμενο με το μέγεθος του πεδίου ανακατασκευής είναι περίπου 12 \times και 6 \times μεγαλύτερο αντίστοιχα. Σύμφωνα με όσα αναφέρουν και οι Martys et al. [218] όπως και οι Lock et al. [225] τουλάχιστον 2 \times με 3 \times το μήκος συσχέτισης εξασφαλίζουν ότι το μέγεθος του πεδίου ανακατασκευής είναι επαρκές για να υπάρχει στατιστικά αντιπροσωπευτικό δείγμα του υλικού.



Κιμωλία-Bekri



Κιμωλία-Talukdar

Σχήμα 5-4: Ψηφιοποιημένος στερεός χώρος για την κιμωλία Βόρειας Θάλασσας όπως προέκυψε από τη στοχαστική ανακατασκευή, με μέγεθος (a) 30.3 μm^3 και (b) 25.6 μm^3 (N=140 ψηφίδες και τα δύο)

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά των υλικών και παράμετροι ανακατασκευής

	Πορώδες (Πορ/τρία Hg)	Μέγεθος ψηφίδας (μm)	Μέγεθος πεδίου προσομοίωσης (μm^3)
Κιμωλία-Bekri	0.385	0.216	30.3
Κιμωλία-Talukdar	0.30	0.183	25.6

Η πιστοποίηση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων της μεθόδου ανακατασκευής έγινε χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία του Κεφ. 4.8. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκε η κατά Darcy διαπερατότητα στις ανακατασκευασμένες δομές ώστε να γίνει η μεταξύ πειραματικών δεδομένων και αριθμητικά υπολογισμένων τιμών. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται στον Πίνακα 2. Η συμφωνία των προσομοιώσεων στις ανακατασκευασμένες δομές με τις πειραματικές μετρήσεις είναι πολύ καλή: για την περίπτωση της κιμωλίας-Bekri ~20-60% της πειραματικής και για την κιμωλία-Talukdar ~26%. Στις εκτιμήσεις διαπερατότητας σε ταμειυτήρες υδρογονανθράκων πετρωμάτων κιμωλίας συνήθως κρίνεται επιτυχημένη μια μέθοδος που δίνει καλύτερα της τάξης μεγέθους αποτελέσματα [223,226,227].

Πίνακας 2: Σύγκριση διαπερατότητας: πειραματική μέτρηση υλικού και προσομοίωση στην ανακατασκευασμένη δομή

Διαπερατότητα	Πειραματική μέτρηση υλικού (m^2)	Προσομοίωση ανακατασκευασμένης δομής (m^2)
Κιμωλία-Bekri	2 έως 4×10^{-15}	5.1×10^{-15}
Κιμωλία-Talukdar	1.33×10^{-15}	1.8×10^{-15}

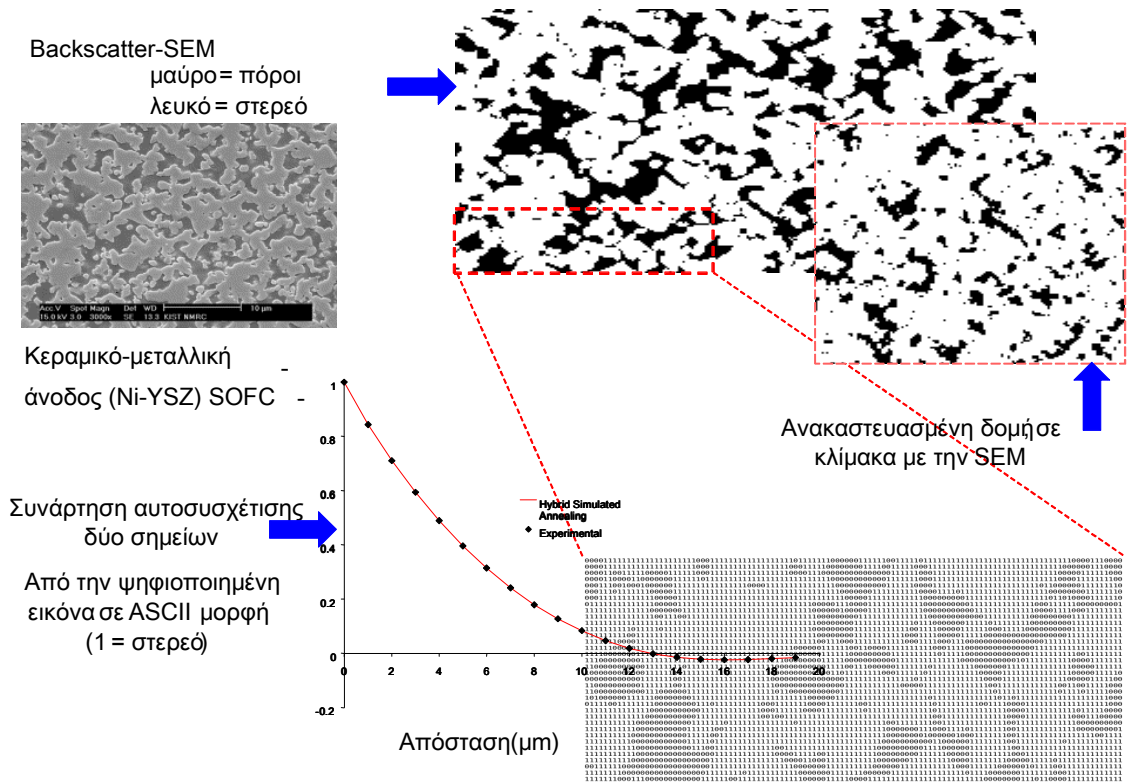
Η εφαρμογή της μεθόδου υβριδικής ανακατασκευής στην περίπτωση της κιμωλίας Βόρειας θάλασσας φαίνεται να αποδίδει πολύ ικανοποιητικά την μορφολογία και γεωμετρία των πετρωμάτων επιβεβαιώνοντας της ορθότητα των παραδοχών σχετικά με την χρήση της συνάθροισης σφαιρών σαν δομή εκκίνησης της προσομοιωμένης ανόπτησης.

5.3 Ανακατασκευή Ηλεκτρόδιο ανόδου κυψέλης καυσίμου και Κεραμικά φίλτρα σωματιδίων

Η υβριδική μέθοδος ανακατασκευής εφαρμόστηκε στην περίπτωση δύο κεραμικών υλικών που δημιουργούνται με έψηση κόνεως σε υψηλές θερμοκρασίες. Υπολογίστηκε η διαπερατότητα αέρα για ένα κεραμικό φίλτρο εψημένου καρβιδίου του πυριτίου (Silicon Carbide - SiC) [29] και της κεραμικο-μεταλλικής ανόδου σταθεροποιημένης ζirkονίας (Ni-YSZ cermet) μιας κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) [228]. Συνολικά δημιουργήθηκαν δύο ανακατασκευασμένες δομές του κάθε υλικού χρησιμοποιώντας την υβριδική μέθοδο (ξεκινώντας από μία δομή με το ίδιο πορώδες μιας τυχαίας συνάθροιση σφαιρών από βαλλιστική εναπόθεση) και την κλασική ανακατασκευή με προσομοιωμένη ανόπτηση (από τυχαία δομή ίδιου πορώδους).

Η υβριδική μέθοδος ξεκινάει με τη δημιουργία ενός ιδεατού υλικού από μια διεργασία όπως η τυχαία συσσώρευση σφαιρών (αλγόριθμος βαλλιστικής εναπόθεσης) [224] και πορώδες ίσο με αυτό του υλικού το οποίο θα ανακατασκευαστεί. Επειδή το πορώδες (δεδομένα ποροσιμετρίας υδραργύρου) και των δύο υλικών είναι ίσο με αυτό των δομών RSP της βαλλιστικής εναπόθεσης, δε χρειάστηκε επιπλέον συσσωμάτωση τους. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν ως στατιστικά κριτήρια για την ανακατασκευή με SA το πορώδες και η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης δύο σημείων, $R_z(u)$.

Η μέθοδος δοκιμάστηκε με τη σύγκριση της κατά Darcy διαπερατότητας μεταξύ πειραματικών δεδομένων και αριθμητικά υπολογισμένων τιμών που προκύπτουν από την επίλυση των εξισώσεων Stokes και συνέχειας για την ιξώδη ροή αέρα στις ανακατασκευασμένες δομές [4]. Η υβριδική μέθοδος συγκρίθηκε επίσης με την κλασική SA ξεκινώντας με μια πλήρως τυχαία αρχική δομή.



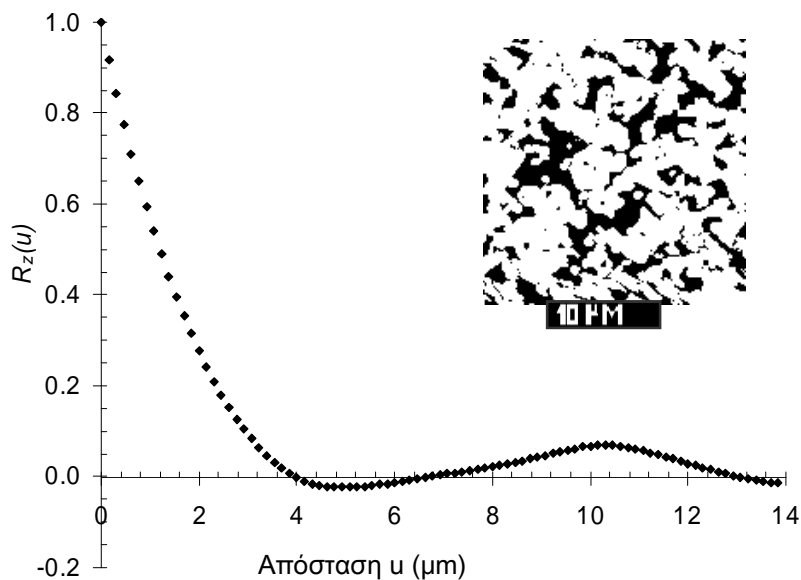
Σχήμα 5-5: Σχηματοποιημένη διαδικασία ανακατασκευής για την κεραμικό-μεταλλική άνοδο

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά των υλικών και παράμετροι ανακατασκευής

	Πορώδες (Ποροσιμετρία Hg)	Μέση διαμ. πόρων (μm) (Ποροσιμετρία Hg)	Μέγεθος ψηφίδας (μm)	Μέγεθος πεδίου προσομοίωσης (μm ³)
Ni-YSZ	0.4	0.9	0.154	21.83
SiC	0.402	10.2	1.428	200.00

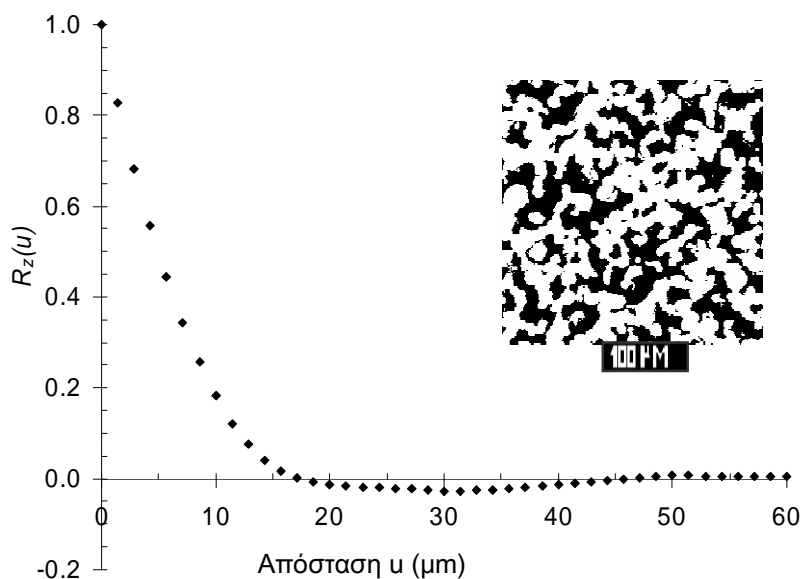
Τα ανακατασκευασμένα πεδία των πορωδών υλικών είχαν μέγεθος 140^3 ψηφίδες με μέγεθος πεδίου προσομοίωσης $200 \mu\text{m}^3$ για το SiC και $21.5 \mu\text{m}^3$ για το Ni-YSZ με πρακτικά ίδιο πορώδες $\sim 40\%$. Το μέσο μέγεθος πόρων στα διαφέρει σχεδόν κατά μία τάξη μεγέθους: $10.2 \mu\text{m}$ για το SiC και $0.9 \mu\text{m}$ για το Ni-YSZ (Πίνακας 3). Οι διαστάσεις του πεδίου προσομοίωσης κρίνονται επαρκείς ώστε να εξασφαλίζουν τις προϋποθέσεις [43-45], σε μέγεθος ($\sim 10\times$) και διακριτοποίηση ($\sim 10\%$) του χαρακτηριστικού μεγέθους του μέσου (διάμετρο

πόρων). Στο Σχήμα 5-6 και Σχήμα 5-7 απεικονίζονται οι συναρτήσεις αυτο-συσχέτισης δύο σημείων για τα δύο υλικά όπως μετρήθηκαν από τις ψηφιοποιημένες εικόνες SEM. Για το SiC η $R_z(u)$ μηδενίζεται πρακτικά μετά από μήκος $\sim 16 \mu\text{m}$, που σημαίνει ότι μετά από αυτή την απόσταση δεν υπάρχει πια συσχέτιση στο υλικό. Παρόμοια, για το Ni-YSZ, δεν υπάρχει συσχέτιση μετά από $\sim 4 \mu\text{m}$.



Σχήμα 5-6: Ψηφιοποιημένη SEM εικόνα και συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του Ni-YSZ (Το στερεό φαίνεται με λευκό)

(154×154 ψηφίδες με μέγεθος $\sim 0.154 \mu\text{m}^2$, κλίμακα = 10 μm)



Σχήμα 5-7: Ψηφιοποιημένη SEM εικόνα και συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του SiC (Το στερεό φαίνεται με λευκό)

(235×235 ψηφίδες με μέγεθος ~1.428 μm^2 , κλίμακα = 100 μm)



Σχήμα 5-8: 3D δομή, υβριδική μέθοδος (μόνο το στερεό αναπαρίσταται για ευκρίνεια).

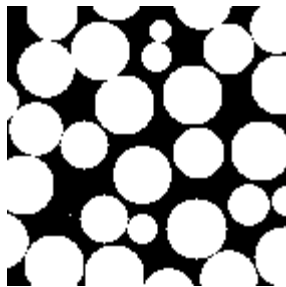
Αριστερά το SiC και δεξιά το Ni-YSZ. Ο όγκος της δομής είναι 1003 ψηφίδες ή 142.8 μm^3 για το SiC και 15.4 μm^3 για το Ni-YSZ



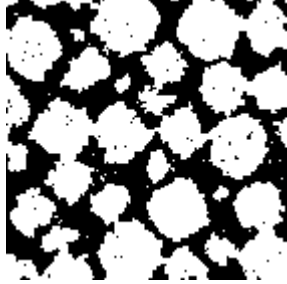
Σχήμα 5-9: 3D δομή, κλασσική SA μέθοδος (μόνο το στερεό αναπαρίσταται για ευκρίνεια).

Αριστερά το SiC και δεξιά το Ni-YSZ. Ο όγκος της δομής είναι 1003 ψηφίδες ή 142.8 μm^3 για το SiC και 15.4 μm^3 για το Ni-YSZ

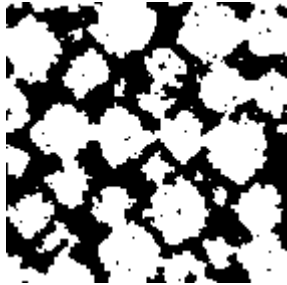
Στο Σχήμα 5-10(a) συγκρίνονται τα αποτελέσματα της κλασσικής SA με αυτά της υβριδικής: ξεκινώντας από μια ίδιου πορώδους δομή συνάθροισης σφαιρών μέχρι την τελική δομή για 112 βήματα Σχήμα 5-10(d). Στην περίπτωση της κλασσικής SA χρειάζονται συνολικά πάνω από τα διπλάσια βήματα (245), Σχήμα 5-10(h) και περίπου 50% περισσότερος χρόνος υπολογισμών. Οι τελικές δομές που λαμβάνονται είναι οπτικά τελείως διαφορετικές στη μορφολογία όπως φαίνεται και από την 3D αναπαράστασή τους στο Σχήμα 5-8 και Σχήμα 5-9.



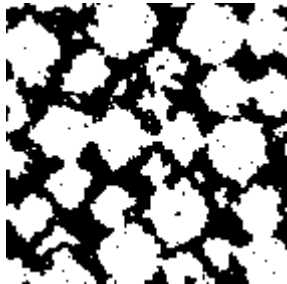
(a) Ξεκινώντας από RSP ($\epsilon=0.4$)



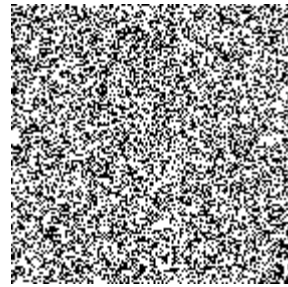
(b) Βήμα 25



(c) Βήμα 70



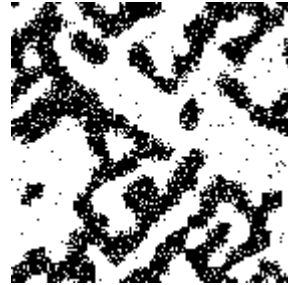
(d) Τελική δομή (βήμα 112)



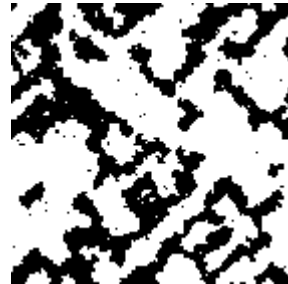
(e) Ξεκινώντας από τυχαία δομή ($\epsilon=0.4$)



(f) Βήμα 83



(g) Βήμα 110



(h) Τελική δομή (βήμα 245)

Σχήμα 5-10: Σχηματική αναπαράσταση της ανέλιξη της μικροδομής με τη μέθοδο SA, στο παράδειγμα το SiC.

Μέγεθος εικόνας 140×140 ψηφίδες. Το στερεό φαίνεται με λευκό.

Η τυχαία συνάθροιση σφαιρών, ακολουθούμενη από συσσωμάτωση ώστε να συμφωνεί το πορώδες ίσως δεν είναι ιδιαίτερα καλό πρότυπα για τα κοκκώδη στερεοποιημένα υλικά και περισσότερο ταιριάζει στη μορφολογία των συμπιεσμένων κοκκωδών υλικών. Με αυτό υπόψη η συμφωνία πειράματος-προσομοίωσης διαπερατότητας για την υβριδική μέθοδο στην περίπτωση του Ni-YSZ είναι πολύ καλή (εντός του 5%) και ικανοποιητική για το SiC (εντός του

13%), (Πίνακας 4). Η διαπερατότητα του SiC υπολογισμένη με την κλασσική SA, υπερεκτιμά την πειραματική τιμή τόσο όσο η υβριδική μέθοδος την υποτιμά. Για το Ni-YSZ το σφάλμα είναι μεγαλύτερο με την κλασσική SA μέθοδο (~33%).

Πίνακας 4: Αποτελέσματα διαπερατότητας: πειραματικές μετρήσεις και προσομοίωση

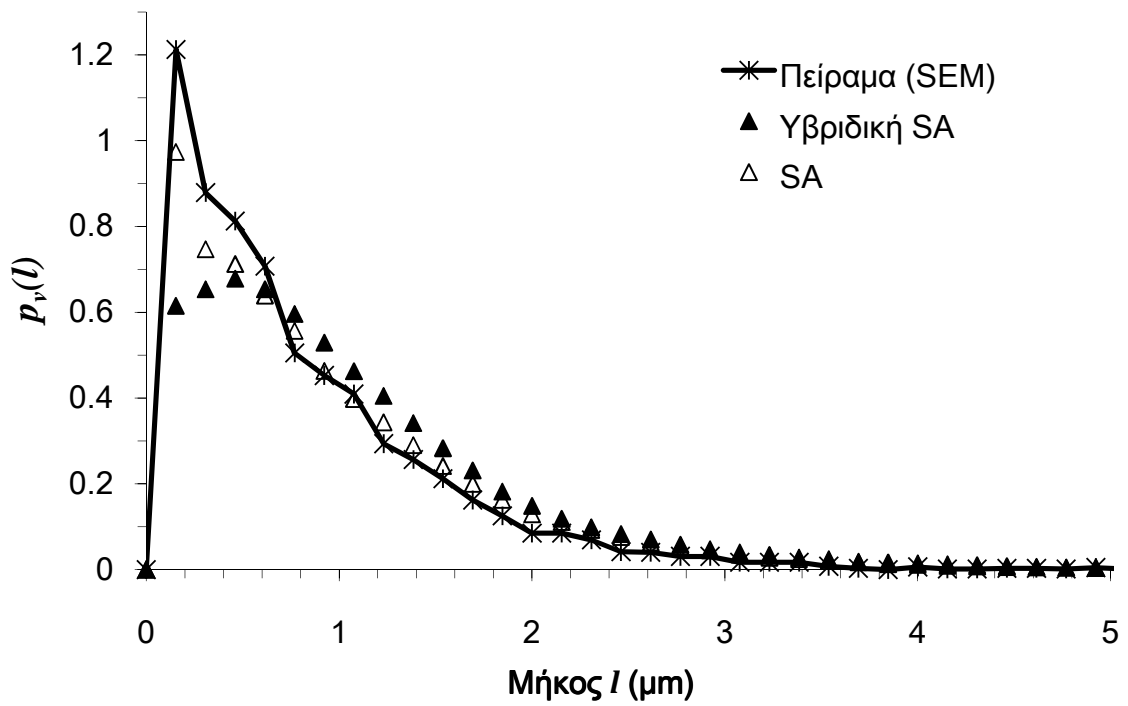
	Διαπερατότητα αέρα (m ²)		
	Πείραμα	Προσομοίωση	
		Υβριδική Μέθοδος	SA μόνο
Ni-YSZ	6.0×10^{-15}	5.67×10^{-15}	4.00×10^{-15}
SiC	9.4×10^{-13}	1.07×10^{-12}	8.12×10^{-13}

Η συνολική εκτίμηση είναι ότι η μεθοδολογία της υβριδικής ανακατασκευής εφαρμοσμένη σε δύο τυπικά κεραμικά υλικά που παράγονται με έψηση κόνεως σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε ικανοποιητική συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις. Η αρχική δομή συνάθροισης σφαιρών με βαλλιστική εναπόθεση που χρησιμοποιήθηκε ταιριάζει περισσότερο στην περιγραφή του τρόπου σύνθεσης υλικών με συμπίεση κόνεων εν ψυχρώ [61,128] που έχουν διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά από τα συσσωματωμένα κεραμικά που εξετάστηκαν. Η επιλογή μίας δομής που τα χαρακτηριστικά της θα ανασυνθέτουν καλύτερα τις διεργασίες σύνθεσης των εψημένων υλικών [229,230] (π.χ. συσσωμάτωση αραιών συναθροίσεων σφαιρών υλικών [231-234] πιθανόν να βελτιώσει περισσότερο την ακρίβεια του υπολογισμού των ιδιοτήτων μεταφοράς. Προκειμένου να διερευνηθεί εκτενέστερα η επίδραση της αρχικής δομής στο τελικό αποτέλεσμα της προσομοίωσης υπολογίστηκαν στη συνέχεια πληροφορίες από ροπές ανώτερης τάξης που περικλείονται στην κατανομή μεγέθους χορδών κενού και στερεού χώρου. Επιπλέον έγινε ανακατασκευή ενός παρόμοιου κεραμικού φίλτρου καρβιδίου του πυριτίου, του ίδιου κατασκευαστή αλλά εψημένου σε χαμηλότερη θερμοκρασία οπότε και λιγότερο συσσωματωμένου.

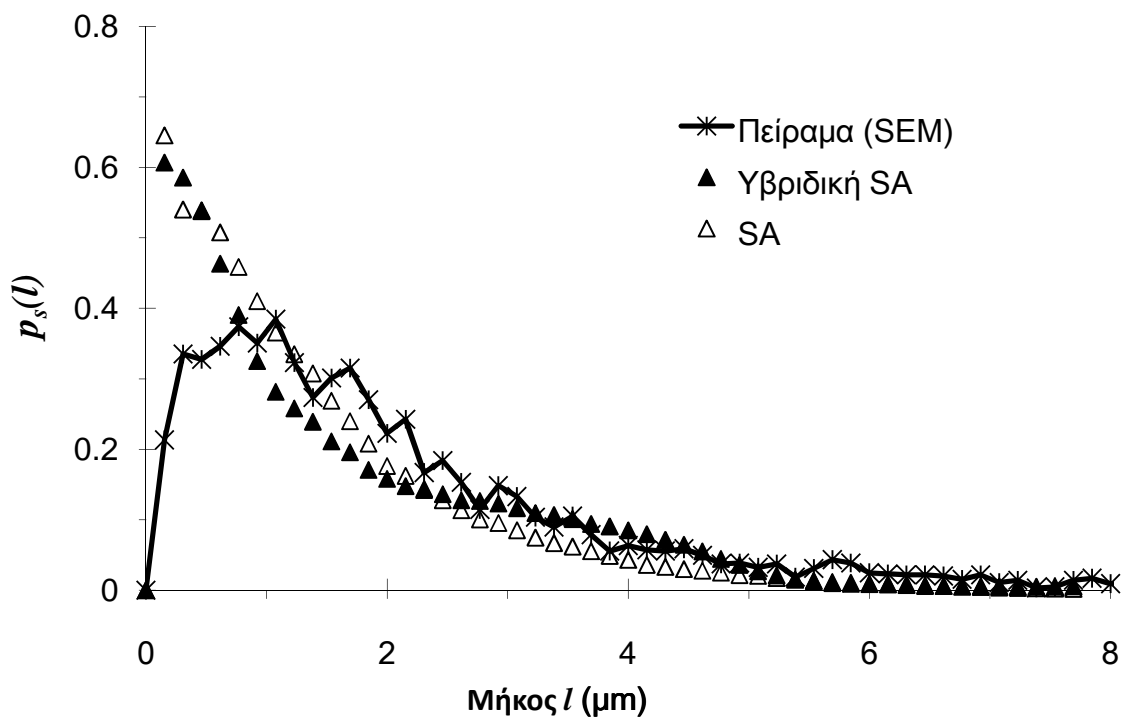
5.3.2 Μελέτη κατανομής μεγέθους χορδών κενού και στερεού χώρου

Η κατανομή μεγέθους χορδών της στερεής φάσης ή του κενού χώρου $\rho_s(l)$ και $\rho_v(l)$ αντίστοιχα, εκφράζει την πιθανότητα το μήκος μίας χορδής να είναι βρίσκεται μεταξύ l και $l+dl$ (Κεφ. 2.2.4). Η ιδιότητα αυτή δίνει πληροφορίες για τη συνδετικότητα του υλικού ή διαφορετικά, για το πόσο συχνή είναι η παρουσία πόρων διαφορετικού μεγέθους. Μη-μηδενικές τιμές της κατανομής μεγέθους χορδών οποιασδήποτε φάσης συνεπάγονται δηλαδή την παρουσία συνδεδεμένων περιοχών στη φάση αυτή. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε μεγαλύτερα μήκη συσχέτισης, u , διότι υποδηλώνει συσχετίσεις μακρινής απόστασης που είναι σημαντικές στις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού [26,208]. Σε μικρότερα μήκη συσχέτισης τα αποτελέσματα μετρούν μικρές χορδές, που αντικατοπτρίζουν χαρακτηριστικά του υλικού κοντά στο όριο ψηφιοποίησής του και αναπαριστούν πολύ μικρούς πόρους (δομές) του υλικού. Αυτό έχει σα συνέπεια τη δημιουργία αριθμητικού θορύβου στα αποτελέσματα των περιοχών μικρού μήκους συσχέτισης και χρειάζεται προσοχή στη σύνδεση των χαρακτηριστικών της καμπύλης σε αυτήν την περιοχή, με τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού.

Στα Σχήματα 5-11 και 5-12 απεικονίζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού της κατανομής μεγέθους χορδών κενού και στερεού για το Ni-YSZ, όπου φαίνεται η καλή συμφωνία πειράματος (καμπύλη της εικόνας SEM) και υβριδικής μεθόδου. Επίσης όμως, είναι εμφανής η σχετικά καλή συμφωνία και της κλασσικής SA. Στην περίπτωση του Ni-YSZ δεν είναι προφανές πώς να ερμηνευτεί η καλύτερη συμφωνία με τις πειραματικές τιμές διαπερατότητας της δομή που δημιουργήθηκε με την υβριδική μέθοδο. Μια εξήγηση θα μπορούσε να είναι ότι η υβριδική μέθοδος εξομαλύνει το θόρυβο συσχετίσεων μικρού μήκους που υπάρχουν στην εικόνα αλλά δεν αντικατοπτρίζονται στις ιδιότητες μεταφοράς.



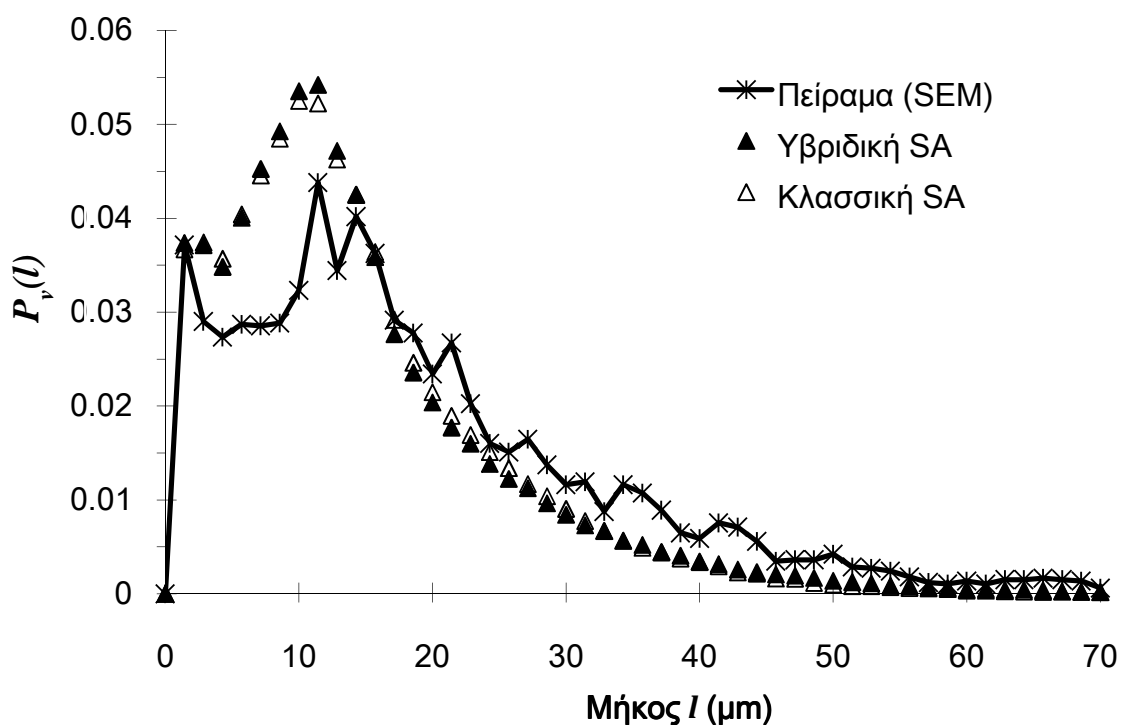
Σχήμα 5-11: Κατανομή μεγέθους χορδών κενού χώρου (πόρων) Ni-YSZ



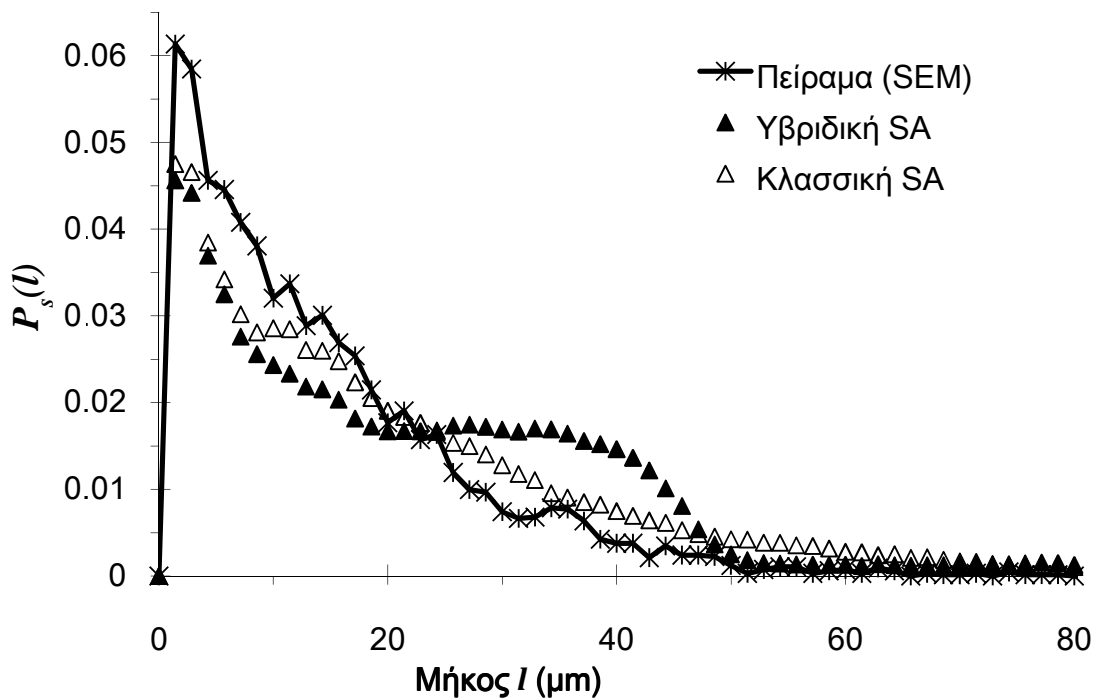
Σχήμα 5-12: Κατανομή μεγέθους χορδών στερεού χώρου Ni-YSZ

Μια και το Ni-YSZ μελετήθηκε με βάση δημοσιευμένα στην βιβλιογραφία στοιχεία (εικόνα SEM και πειραματικές μετρήσεις), θεωρήθηκε σκόπιμο γίνει μια επιπλέον ανάλυση στο δείγμα του SiC για το οποίο υπήρχαν διαθέσιμα στοιχεία και μετρήσεις για ένα ακόμα δείγμα του υλικού με διαφορετικά χαρακτηριστικά έψησης και συγκεκριμένα στη χαμηλότερη θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε για την συσσωμάτωση του. Το υλικό αυτό αναφέρεται σαν SiC-2 στην παρακάτω ανάλυση.

Στα Σχήματα 5-13 και 5-14 απεικονίζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού της κατανομής μεγέθους χορδών κενού και στερεού για το αρχικό δείγμα του SiC, όπου φαίνεται ότι τόσο η υβριδική μέθοδος όσο και η κλασσική SA, δείχνουν μια παρόμοια προσαρμογή στην καμπύλη της εικόνας SEM που παρουσιάζει συγκεκριμένες και παρόμοιες παρεκκλίσεις στην περίπτωση της συνάρτησης κενού χώρου για μήκος $\sim 10 \mu\text{m}$. Στην περίπτωση της συνάρτησης στερεού χώρου υπάρχει μία σαφής μακρινή συσχέτιση της δομής με την υβριδική μέθοδο σε μήκος $\sim 40 \mu\text{m}$ που δεν εμφανίζεται στη δομή της κλασσικής SA μεθόδου και στην εικόνα SEM.



Σχήμα 5-13: Κατανομή μεγέθους χορδών κενού χώρου για το SiC

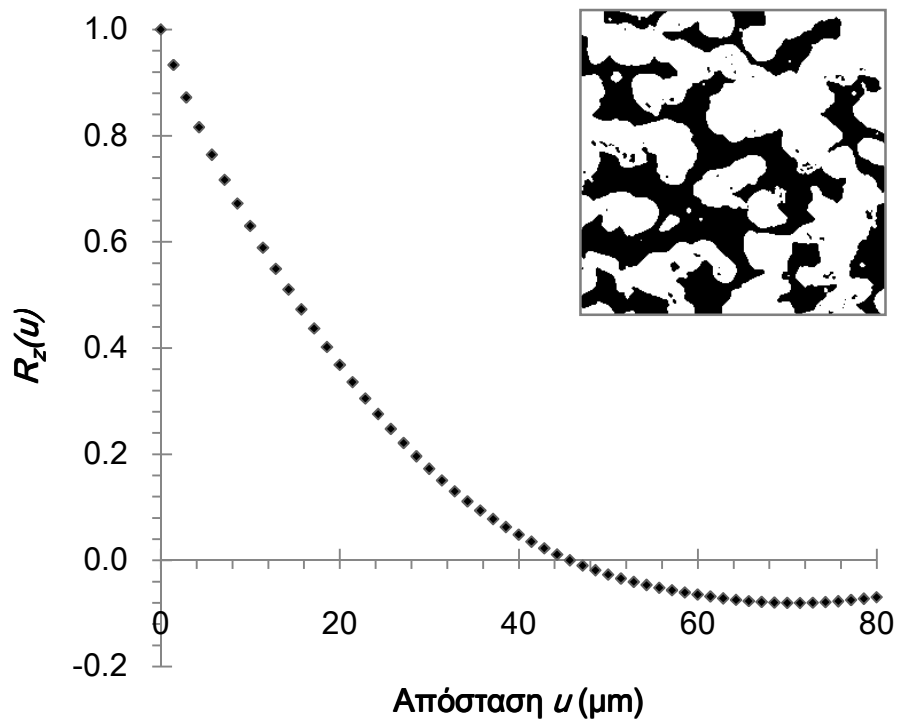


Σχήμα 5-14: Κατανομή μεγέθους χορδών στερεού χώρου για το SiC

Η ανάλυση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων φανερώνει μια απόκλιση ποσοτικά παρόμοια που δίνει μεγαλύτερη διαπερατότητα για την δομή που δημιουργήθηκε με κλασσική SA και το αντίστροφο για αυτή από την υβριδική μέθοδο. Συμπερασματικά, διαφαίνεται ότι η υπόθεση της συσσώρευσης μη επικαλυπτόμενων σφαιρών δεν προσδίδει κάποιο σαφές πλεονέκτημα για το συγκεκριμένο δείγμα του φίλτρου καρβιδίου του πυριτίου.

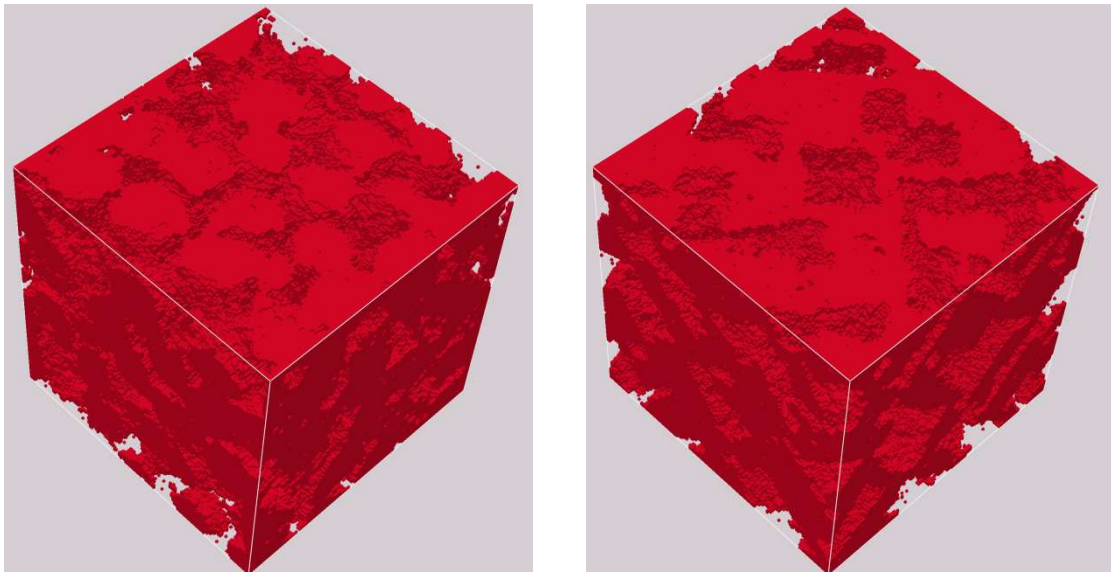
Όπως έχει υποστηριχθεί στην αρχική θεωρητική παρουσίαση της υβριδικής μεθόδου (Κεφ. 4.8) τα πλεονεκτήματα της μεθόδου γίνονται ευδιάκριτα όταν η αρχική δομή αντικατοπτρίζει κάποια από τα χαρακτηριστικά του τρόπου σύνθεσης του υλικού. Για να διερευνηθεί αυτή η υπόθεση έγινε η επιπλέον σύγκριση με το SiC-2 το οποίο λόγω έψησης σε χαμηλότερη θερμοκρασία διατηρεί χαρακτηριστικά που πλησιάζουν περισσότερο σε μη-συσσωματωμένο υλικό και άρα προσομοιάζει μια τυχαία συνάθροιση σφαιρών. Στο Σχήμα 5-15 και Σχήμα 5-16 φαίνονται η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του και SEM εικόνα για το δείγμα του φίλτρου SiC-2 καθώς και η 3D αναπαράσταση της ανακατασκευασμένης δομής με την κλασσική SA και υβριδική μέθοδο. Σε

σύγκριση με το αρχικό δείγμα του φίλτρου SiC φαίνεται ότι το μήκος συσχέτισης στην περίπτωση του SiC-2 είναι σχεδόν διπλάσιο, ~40 μm , χαρακτηριστικό των διαφορετικών συνθηκών σύνθεσης του υλικού.



Σχήμα 5-15: Ψηφιοποιημένη SEM εικόνα και συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του SiC-2

(επιφάνεια SEM = 250 μm^2 , με λευκό φαίνεται το στερεό, $\varepsilon=0.40$)



(a) Υβριδική, SiC-2

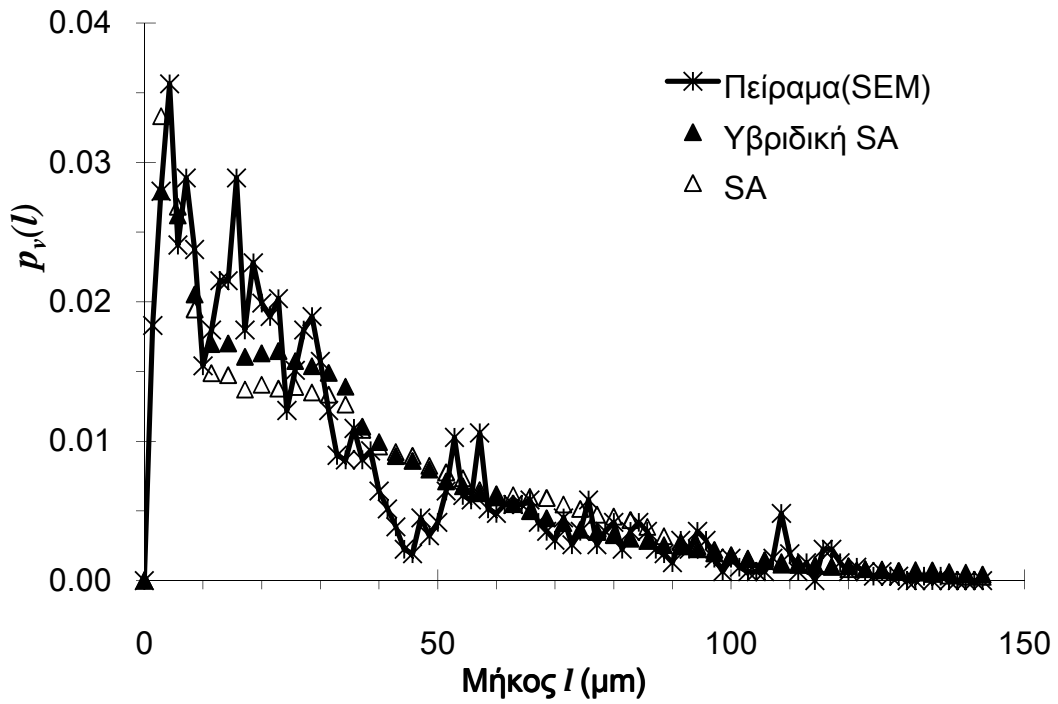
(b) Κλασσική SA, SiC-2

Σχήμα 5-16: Ανακατασκευασμένη 3D δομή, (a) υβριδική μέθοδος και (b) κλασσική SA για το SiC-2. Ο όγκος της δομής είναι $116.7 \mu\text{m}^3$ και το πορώδες, $\varepsilon=0.40$

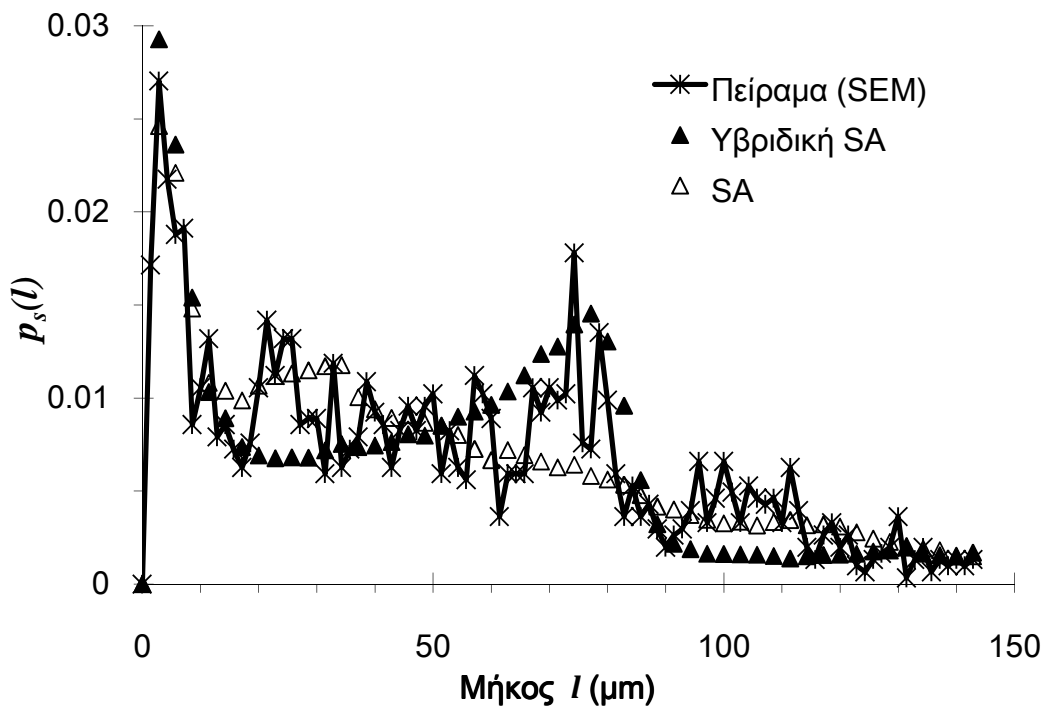
Στον Πίνακα 5 φαίνονται τα αποτελέσματα των τιμών διαπερατότητας για το SiC-2 όπου φαίνεται καθαρά ότι η υβριδική μέθοδος προβλέπει με ακρίβεια την πειραματική τιμή ενώ η κλασσική SA δίνει μικρότερη τιμή διαπερατότητας κατά ~50%. Στα Σχήματα 5-17 και 5-18 απεικονίζονται τα αποτελέσματα του υπολογισμού της κατανομής μεγέθους χορδών κενού και στερεού για το επιπλέον δείγμα φίλτρου SiC-2. Στην απεικόνιση της συνάρτησης στερεής φάσης είναι φανερό ότι το υλικό παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση σε μήκος ~80 μm , η οποία δεν περιγράφεται από την καμπύλη της κλασσικής SA, ενώ η υβριδική την αναπαριστά με σχετική ακρίβεια.

Πίνακας 5: SiC-2 πειραματικές μετρήσεις και προσομοίωση διαπερατότητας

	Διαπερατότητα αέρα (m^2)		
	Πείραμα	Προσομοίωση	
		Υβριδική Μέθοδος	SA μόνο
SiC-2	1.0×10^{-12}	1.176×10^{-12}	4.723×10^{-13}



Σχήμα 5-17: Κατανομή μεγέθους χορδών κενού χώρου για το SiC-2



Σχήμα 5-18: Κατανομή μεγέθους χορδών στερεού χώρου για το SiC-2

Η ύπαρξη αυτής της συσχέτισης φαίνεται να είναι η αιτία της μεγάλης απόκλισης στην πρόβλεψη των μακροσκοπικών ιδιοτήτων ανάμεσα στις μεθόδους και μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας οδηγός για τη διαμόρφωση των γενικότερων κριτηρίων επιλογής της αρχικής δομής για την υβριδική μέθοδο. Θα ήταν ενδιαφέρον να γίνει επιπλέον παραμετρική μελέτη της επίδρασης και άλλων μικροδομών στη διαμόρφωση του αποτελέσματος των τελικών προσομοιώσεων όπως και στην ποσοτικοποίηση της επίδρασης των συσχετίσεων ανώτερης τάξης σε αυτές.

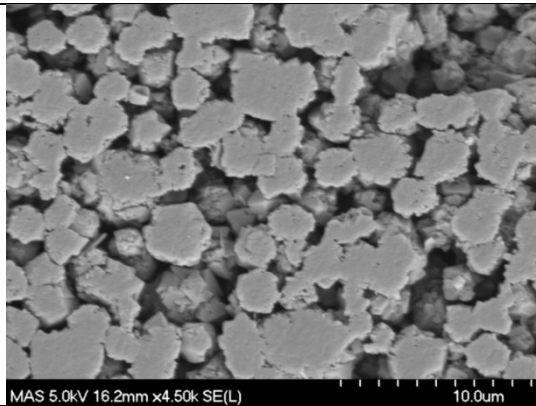
5.4 Ανακατασκευή προσροφητικού υλικού για διαχωρισμούς αερίων

Η μέθοδος της υβριδικής ανακατασκευής εφαρμόστηκε στην περίπτωση ζεολιθικού προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται στο διαχωρισμό αζώτου-οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα με διεργασίες προσρόφησης (Pressure Swing Adsorption). Τα σωματίδια του προσροφητικού υλικού χαρακτηρίστηκαν και οι τιμές του συντελεστή διάχυσης μετρήθηκαν πειραματικά από την εταιρεία Praxair Inc. η οποία μας παραχώρησε την άδεια να δημοσιευτεί συγκεκριμένο μέρος των δεδομένων στα πλαίσια συμφωνίας παροχής εμπιστευτικών ερευνητικών υπηρεσιών η οποία είναι δεσμευτική. Τρία δείγματα του υλικού αναλύονται και μία μικροφωτογραφία SEM από το κάθε δείγμα χρησιμοποιείται, ώστε να εξαχθούν οι στατιστικές πληροφορίες που χρειάζονται για την εφαρμογή της μεθόδου υβριδικής ανακατασκευής (πορώδες και συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων). Συνεπώς, τρεις διαφορετικές ανακατασκευασμένες δομές (μία για κάθε δείγμα) σχηματίστηκαν ώστε να χρησιμοποιηθούν στη μελέτη προσομοίωσης της διάχυσης. Επιπρόσθετα, μία τέταρτη δομή σχηματίστηκε χρησιμοποιώντας για δεδομένα εισόδου το μέσο όρο των στατιστικών πληροφοριών των τριών δειγμάτων, δηλαδή το μέσο πορώδες και τη συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων.

Η οπτική επιθεώρηση των μικροφωτογραφιών SEM αλλά και η γνώση της διαδικασίας παραγωγής του ζεολιθικού προσροφητικού υλικού από συναθροίσεις κρυστάλλων οι οποίοι σταθεροποιούνται με συσσωμάτωση, μας οδήγησε στην επιλογή μιας διάταξης σφαιρών σαν αρχική της υβριδικής ανακατασκευής, επειδή σύμφωνα με τα παραπάνω είναι αυτή που περισσότερο μοιάζει να μεταφέρει τις συσχετίσεις που προέρχονται από τις διεργασίες ανασύνθεσης του υλικού.

Οι εικόνες SEM αναλύθηκαν με τη μεθοδολογία επεξεργασίας εικόνας που έχει αναπτυχθεί στο Κεφ. 5.1.1 για τη σωστή κατωφλίωση και απομάκρυνση θορύβου. Στο Σχήμα 5-19 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της επεξεργασίας εικόνας. Οι τρεις δομές δείχνουν στατιστικά παρόμοιες συγκρίνοντας τις συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης και το πορώδες που είναι περίπου 32-33% και στα τρία δείγματα. Επίσης στην οπτική επιθεώρηση εμφανίζουν παραπλήσια μορφολογία.

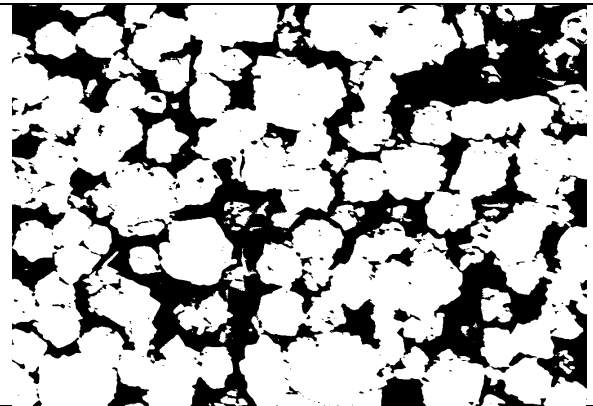
SEM εικόνα του προσροφητικού υλικού



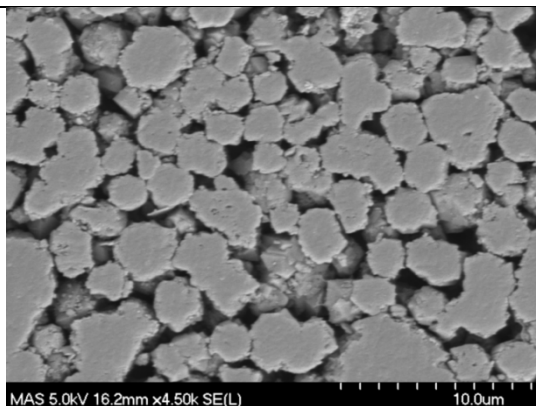
MAS 5.0kV 16.2mm x4.50k SE(L)

10.0um

Ψηφιοποιημένη SEM εικόνα

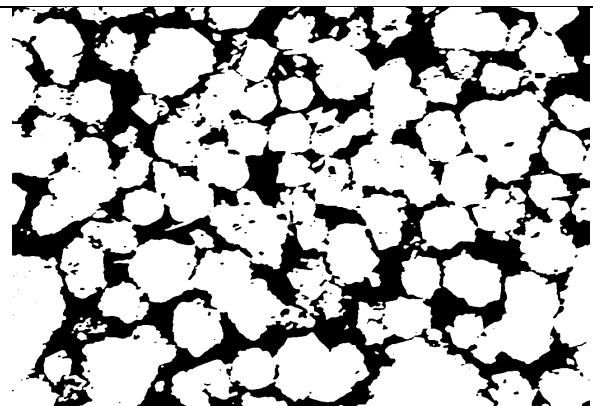


Δείγμα 1, SEM πορώδες $\varepsilon = 0.32$

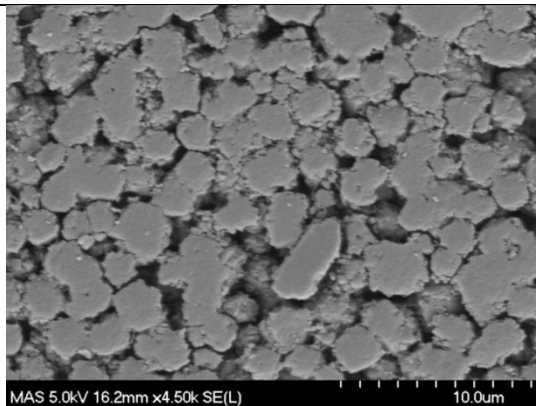


MAS 5.0kV 16.2mm x4.50k SE(L)

10.0um

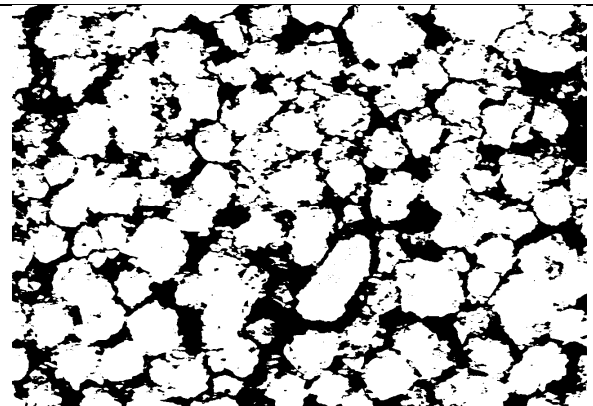


Δείγμα 2, SEM πορώδες $\varepsilon = 0.33$



MAS 5.0kV 16.2mm x4.50k SE(L)

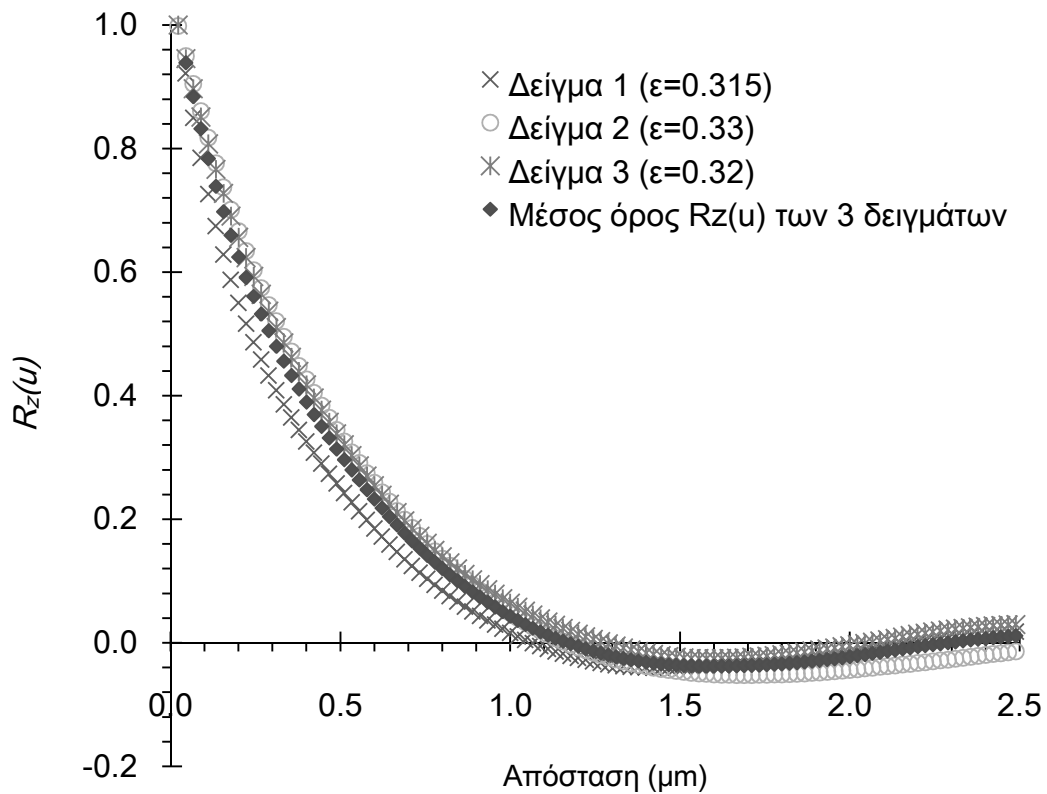
10.0um



Δείγμα 3, SEM πορώδες $\varepsilon = 0.315$

Σχήμα 5-19: Τελικές ψηφιοποιημένες εικόνες

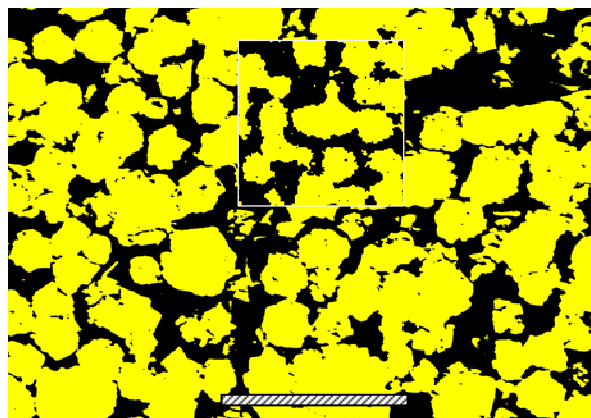
Οι συναρτήσεις συσχέτισης, $R_z(u)$ των τριών δειγμάτων επίσης έχουν παρόμοιες καμπύλες (Σχήμα 5-20). Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και ο μέσος όρων των συναρτήσεων συσχέτισης (μέση $R_z(u)$).



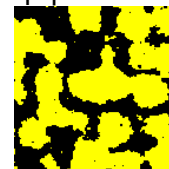
Σχήμα 5-20: Συναρτήσεις συσχέτισης των δειγμάτων του προσροφητικού υλικού και ο μέσος όρος τους

Για την ανακατασκευή της τρισδιάστατης δομής ακολουθήθηκε η υβριδική μέθοδος ξεκινώντας από μία δομή τυχαίας συνάθροισης σφαιρών από βαλλιστική εναπόθεση, ακολουθούμενη από ένα βήμα συσσωμάτωσης ώστε το πορώδες να μειωθεί από το ~40% της συνάθροισης σφαιρών στο ~32% των δομών του προσροφητικού υλικού. Κατόπιν εφαρμόστηκε ο αλγόριθμος της προσομοιωμένης ανόπτωσης. Το μέγεθος ψηφίδας είναι $4.44 \times 10^{-2} \mu\text{m}$, περίπου $2 \times$ το ελάχιστο μέγεθος ψηφίδας της αρχικής εικόνας SEM. Αυτό το μέγεθος ψηφίδας αντιστοιχεί σε $R_z \sim 0.88$ και δίνει $12.4 \mu\text{m}$ (για 140^3 3D δομή), που βρίσκεται πολύ κοντά στην 2D SEM εικόνα ($28.4 \times 20 \mu\text{m}$). Η συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων προσαρμόστηκε για 30 βήματα στο χώρο τα οποία αντιστοιχούν σε $1.33 \mu\text{m}$ [$30 \times 2 \times (\text{μέγεθος ψηφίδας} = 0.0222 \mu\text{m})$]. Για όλες τις ανακατασκευές προσομοιωμένης ανόπτωσης η θερμοκρασία ήταν $T = 1 \times 10^{-10}$, όπως η παράμετρος εμφανίζεται στην σχέση $\rho(\Delta E) = e^{\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}$.

Διαδική εικόνα SEM



Με λευκό περίγραμμα, σε υπέρθεση φαίνεται η ανακατασκευασμένη δομή

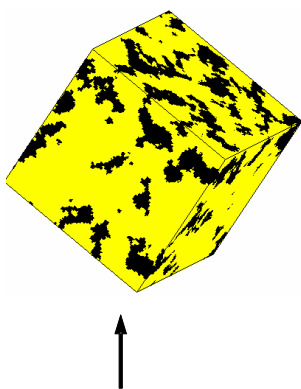


Ανακατασκευασμένη δομή

10 μm

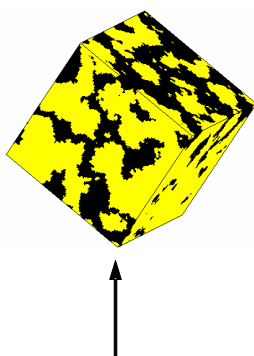
Σχήμα 5-21: Σύγκριση εικόνων SEM και στοχαστικής ανακατασκευής, δείγμα 1 του προσροφητικού υλικού

Πλήρες πεδίο

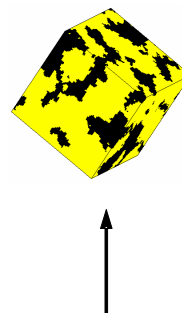


9.33 μm

Υπο-πεδίο από το εσωτερικό της δομής



8.00 μm



5.33 μm

Σχήμα 5-22: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανακατασκευασμένης δομής. Οι εικόνες δεν είναι σε κλίμακα για μεγαλύτερη ευκρίνεια

Η προσομοίωση διάχυσης έγινε με τη μεθοδολογία του τυχαίου περιπάτου αδρανούς ιχνηθέτη, όπως αναπτύχθηκε στο Κεφ. 3.4.1, με δεδομένα εισόδου τις πειραματικές συνθήκες αναφοράς, δηλαδή 1.5 bar πίεση, 300 K θερμοκρασία για τη μοριακή διάχυση αζώτου. Στον Πίνακα 3 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων και συγκρίνονται με την πειραματική τιμή. Η συμφωνία της

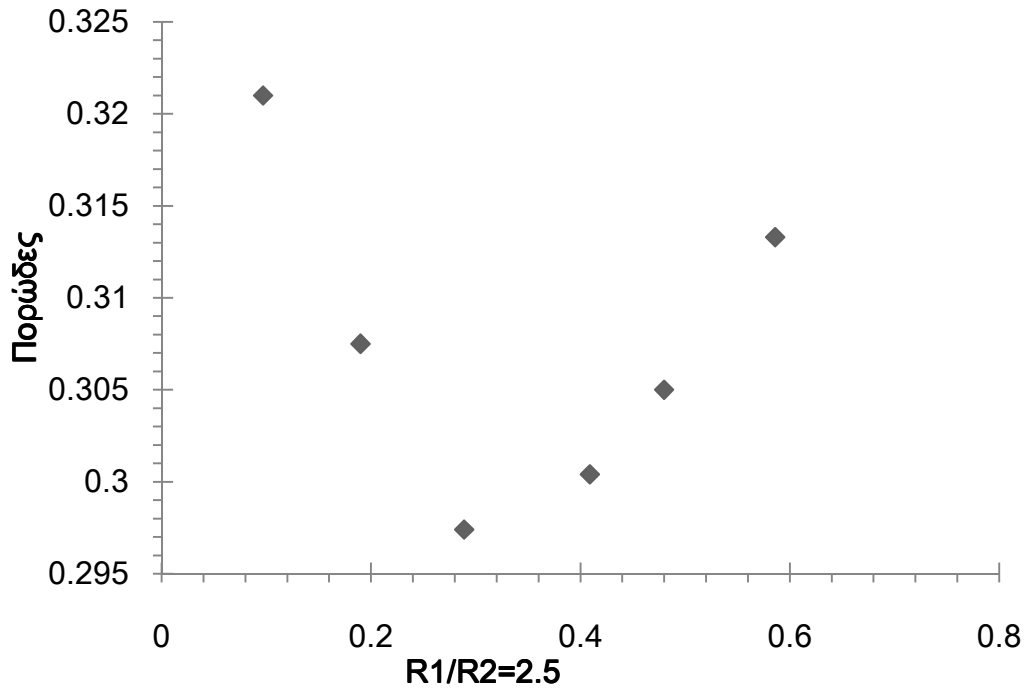
πειραματικής τιμή του συντελεστή διάχυσης με το μέσο όρο της τιμής του από την προσομοίωση σε κάθε δείγμα ξεχωριστά και με αυτόν της μέσης στατιστικά δομής είναι εξαιρετική και επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι το υλικό μας περιγράφεται με βάση δομές συνάθροισης σφαιρών.

Πίνακα 6: Σύνοψη αποτελεσμάτων μελέτης διάχυσης

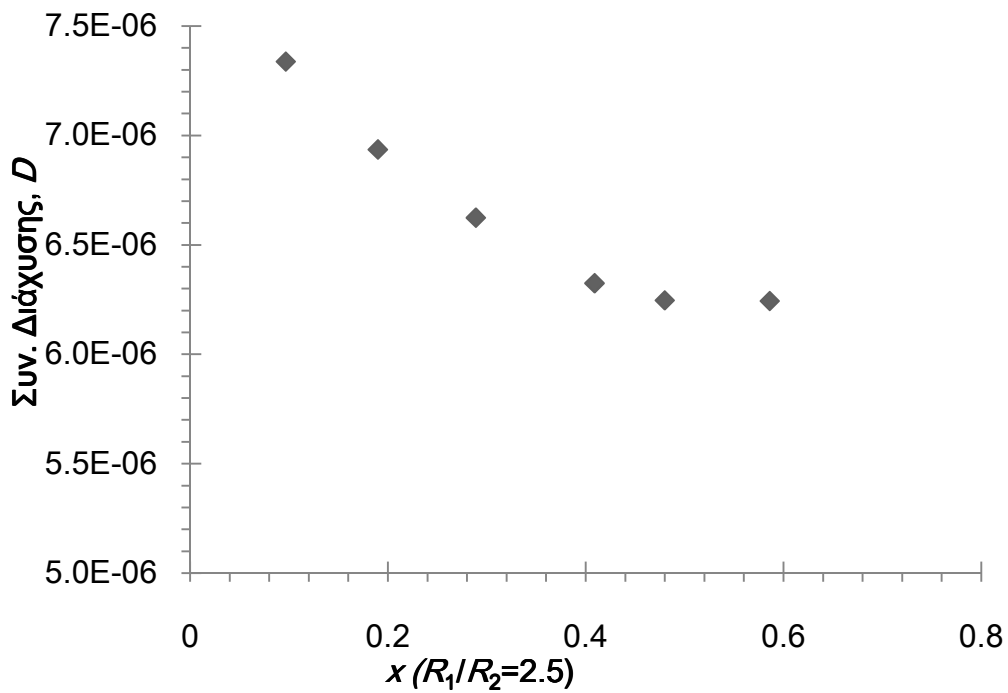
Προσροφητικό υλικό	Πορώδες	D (m ² /s) Διαχυτότητα
Δείγμα-1	0.32	4.22×10^{-6}
Δείγμα-2	0.33	4.55×10^{-6}
Δείγμα-3	0.315	3.89×10^{-6}
<i>Μέσο όρος δειγμάτων</i>	<i>0.322</i>	<i>4.22×10^{-6}</i>
Δομή από την μέση $R_z(u)$	0.322	4.33×10^{-6}
Πειραματικές τιμές	0.379	4.2×10^{-6}

5.5 Διάχυση σε πυκνές συσσωματώσεις πολυ-διάσπαρτων σφαιρών

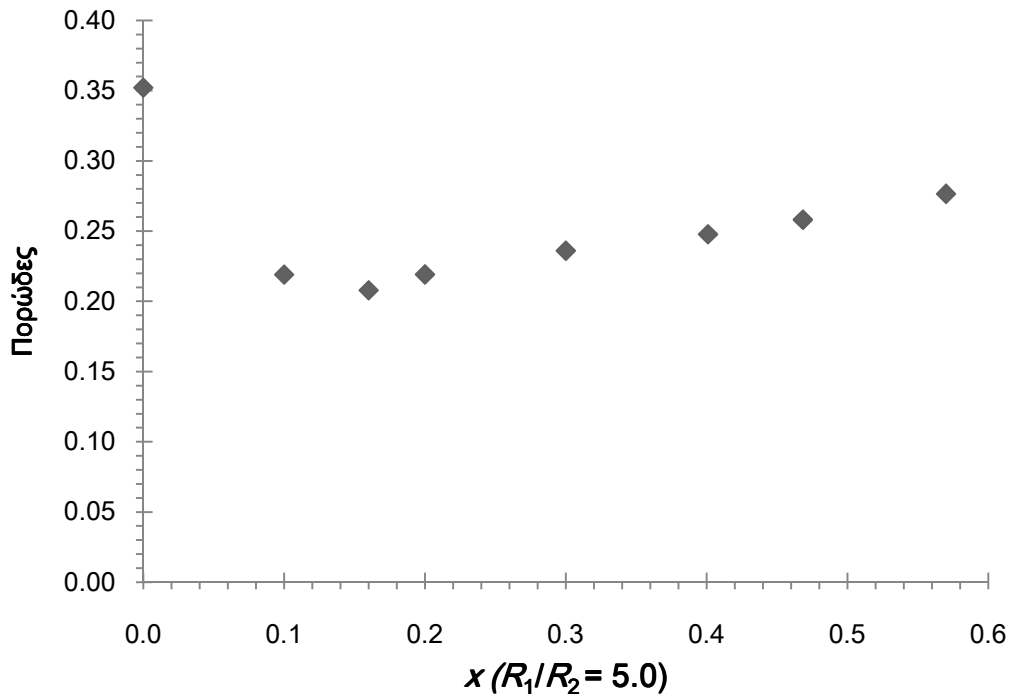
Οι προσομοιώσεις έγιναν στις δομές D-RSP που δημιουργήθηκαν με τον τροποποιημένο αλγόριθμο L-S και παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 4.4. Για τον υπολογισμό της μοριακής διάχυσης χρησιμοποιήθηκαν 4000 σωματίδια/προσομοίωση και μεγάλοι χρόνοι περιπάτου (10^6 - 10^7 βήματα). Σε όλες τις περιπτώσεις επιβεβαιώθηκε η σύγκλιση με τη γραφική παράσταση της κλίσης της μέσης τιμής του τετραγώνου μετατόπισης σε σχέση με το χρόνο, που έδωσε ευθείες με σταθερά συσχέτισης ελαχίστων τετραγώνων ~ 0.999 . Ο κύριος παράγοντας που καθορίζει τη συχνότητα των συγκρούσεων των σωματιδίων με τα τοιχώματα και των σωματιδίων μεταξύ τους είναι ο αριθμός Knudsen. Στην περίπτωση που $Kn \gg 1$ κυριαρχούν οι συγκρούσεις σωματιδίων τοιχώματος (διάχυση Knudsen). Η περίπτωση αυτή συμβαίνει σε χαμηλές πυκνότητες, δηλαδή χαμηλές πιέσεις. Η διάχυση Knudsen δεν εξαρτάται από την πίεση. Στο άλλο άκρο, όταν $Kn \ll 1$, κυριαρχούν οι συγκρούσεις μεταξύ σωματιδίων (μοριακή διάχυση). Για τιμές $Kn < 0.01$ εξασφαλίζεται ότι βρισκόμαστε στην περιοχή της καθαρής μοριακής διάχυσης. Τα αποτελέσματα για λόγους $R_1/R_2 = 2.5, 5$ και 10 με $R_1 = 1$ μm περιγράφονται στα Σχήματα 5-15 έως 5-20 και χρησιμοποιούνται οι παράμετροι που περιγράφουν τη διάχυση μίγματος αζώτου/οξυγόνου για πίεση $P = 1.5$ atm, και θερμοκρασία $T = 300$ K, όπως για την περίπτωση του πραγματικού προσροφητικού υλικού που μελετήθηκε στο Κεφάλαιο 5.4.



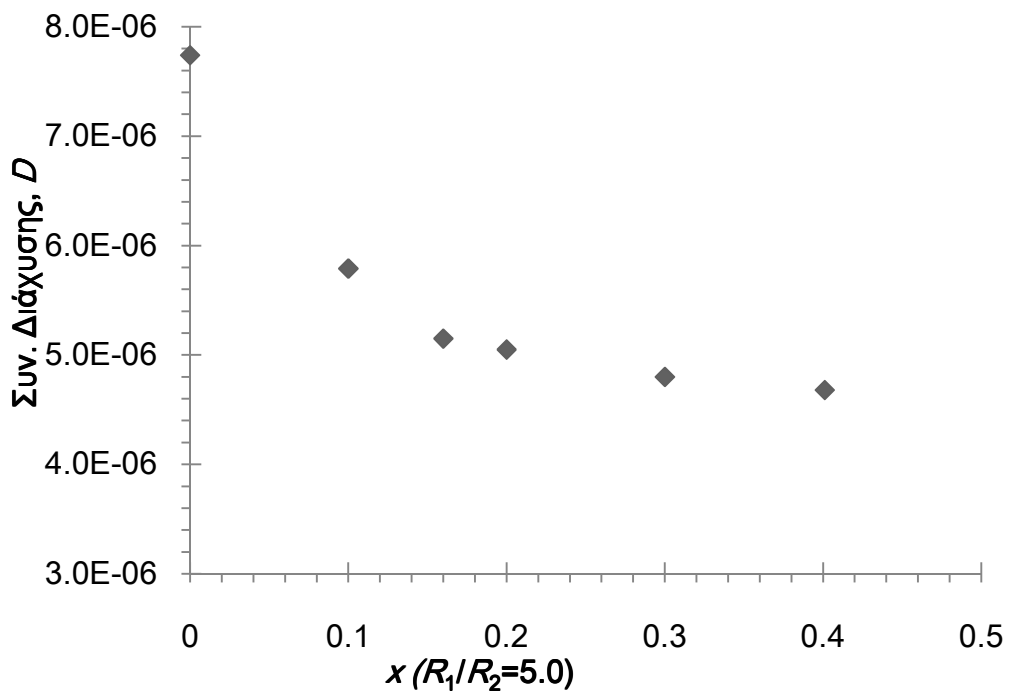
Σχήμα 5-23: Πορώδες για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 2.5$



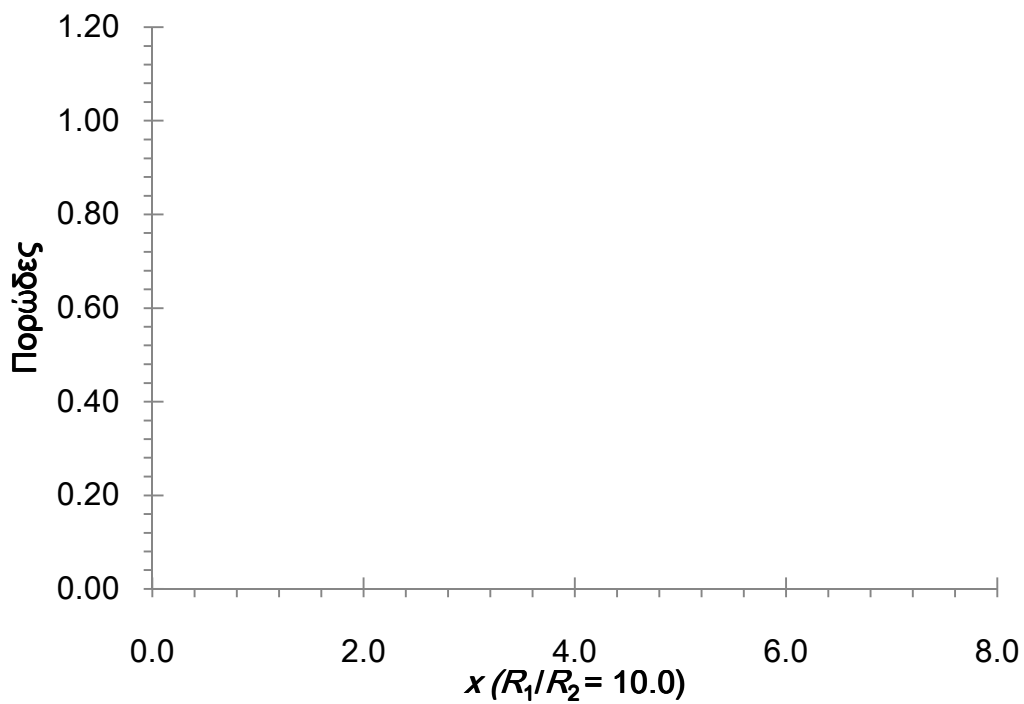
Σχήμα 5-24: Συντελεστής διάχυσης D (m^2/s) για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 2.5$



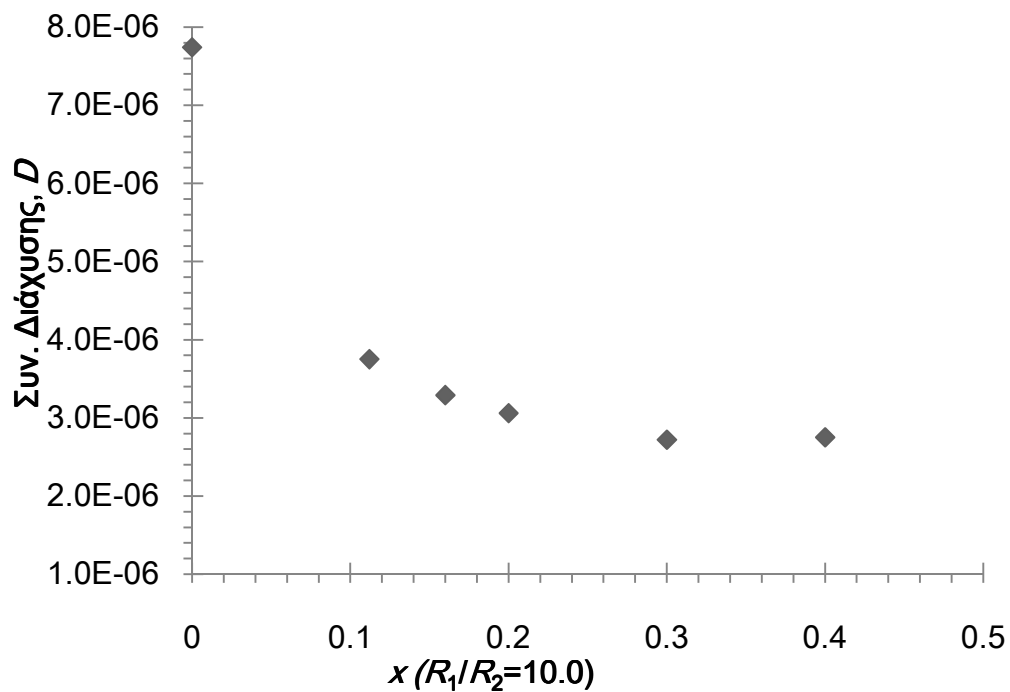
Σχήμα 5-25: Πορώδες για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 5$



Σχήμα 5-26: Συντελεστής διάχυσης D (m^2/s) για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 5.0$



Σχήμα 5-27: Πορώδες για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 10.0$



Σχήμα 5-28: Συντελεστής διάχυσης D (m^2/s) για διαφορετικά κλάσματα x όταν $R_1 = 1 \mu\text{m}$, $R_1 / R_2 = 10.0$

Μελετώντας τα διαγράμματα Σχήμα 5-23 έως Σχήμα 5-28) παρατηρείται μείωση του συντελεστή διάχυσης, D , που γίνεται πιο έντονη για τιμές του x κάτω από την x_{min} , όπου και προκύπτει η δομή με το ελάχιστο πορώδες. Πάνω από την τιμή x_{min} η μείωση του D είναι μικρή και πρακτικά μένει σταθερή. Επιπρόσθετα, καθώς αυξάνεται το κλάσμα των μικρών σωματιδίων αυξάνεται και ο αριθμός K_n , γιατί μειώνεται η υδραυλική διάμετρος του μέσου η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον K_n .

Όταν το σχετικό μέγεθος των σωματιδίων αυξηθεί από 2.5 σε 10, οι διαφορές στο συντελεστή διάχυσης μεταξύ μόνο-διάσπαρτων και δισ-διάσπαρτων δομών είναι ακόμα πιο έντονες γιατί τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους είναι και αυτά πολύ διαφορετικά. Ιδιαίτερα, σε πίεση 1.5 bar, $D=7.74 \times 10^{-6}$ m²/s για τα μόνο-διάσπαρτα D-RSP ($K_n=0.093$), τιμή που μειώνεται ελαφρά σε $D=7.34 \times 10^{-6}$ m²/s για δισ-διάσπαρτα D-RSP με $R_1/R_2=2.5$ ($K_n=0.123$) όταν το $x \sim 0.1$. Με σταθερό το x και αύξηση του R_1/R_2 σε 5 ($K_n=0.257$) ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται σε $D=5.79 \times 10^{-6}$ m²/s. Επιπλέον αύξηση του R_1/R_2 στο 10 ($K_n=0.525$) μειώνει ακόμα πιο πολύ το συντελεστή διάχυσης σε $D=3.75 \times 10^{-6}$ m²/s, τιμή που αντιστοιχεί σε αυτή προσροφητικών υλικών όπως αυτό του Κεφαλαίου 5.4.

Κεφάλαιο 6.

Προσομοίωση Πολλαπλής κλίμακας

6.1 Ανακατασκευή ετερογενών υλικών

Σε πολλά υλικά, είτε φυσικά είτε συνθετικά, η στατιστική ομοιογένεια δεν μπορεί να υποθεθεί εκτός εάν εστιαστεί η κλίμακα αναφοράς (π.χ. λαμβάνοντας πολύ μικρή περιοχή του δείγματος). Σε αυτές τις περιπτώσεις παρατηρείται η παρουσία ανομοιογενειών, ή 'κοιλοτήτων' (vugs), τυχαία κατανομημένων στον πορώδη χώρο του υλικού του στατιστικώς ομοιογενούς υλικού. Τυπικά τέτοια παραδείγματα είναι τα ανθρακικά πετρώματα, όπου το πορώδες χαρακτηρίζεται από την υπέρθεση διαφόρων μεγεθών πόρων.

Τα πορώδη υλικά με δευτερογενές πορώδες (ή πορώδες μικρο-κοιλοτήτων - Vugular porous media) χαρακτηρίζονται από τοπικές ετερογένειες, οι οποίες μπορεί να θεωρηθούν και σαν πόροι μεγαλύτερου μεγέθους μέσα στον πορώδη χώρο. Διευκολύνει να ορίσουμε σαν πλαίσιο εργασίας δύο κλίμακες πορώδους: το πορώδες μεγάλης κλίμακας που αντιστοιχεί στις κοιλοότητες και αυτό της μικρότερης κλίμακας για τους (μικρούς) πόρους. Το παραπάνω σύστημα μπορεί να αναλυθεί σαν μία υπέρθεση δύο ομοιογενών περιοχών στο πορώδες μέσο, αρκεί να εξασφαλίζεται ότι είναι στατιστικώς ανεξάρτητες, πράγμα που αναμένεται να ευσταθεί μια και υποστηρίζεται από το διαχωρισμό στην κλίμακα του μήκους συσχέτισής τους.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η διεργασία ανακατασκευής που αναπτύχθηκε μέχρι αυτό το σημείο, μπορεί να επεκταθεί ώστε να είναι δυνατή η περιγραφή και η δημιουργία υλικών πολλαπλής κλίμακας [107-108]. Η μεθοδολογία που θα ακολουθηθεί είναι η εξής: Πρώτα δημιουργείται ένα πεδίο, $Z_p(\mathbf{x})$, με πορώδες ε_p και μήκος συσχέτισης μεγέθους πόρων l_p . Κατόπιν ένα ακόμα πεδίο, $Z_v(\mathbf{x})$ δημιουργείται, στατιστικά ανεξάρτητο του $Z_p(\mathbf{x})$, με πορώδες ε_v , και μήκος συσχέτισης μεγέθους πόρων l_v . Το δικόρυφο πορώδες μέσο προέρχεται από την υπέρθεση των δύο συστημάτων πόρων διαφορετικής κλίμακας. Η τελική στερεή φάση που προκύπτει είναι η τομή των μικρο-στερεών και μακρο-στερεών φάσεων. Συνεπώς η $Z(\mathbf{x})$ δίνεται από:

$$1 - Z(\mathbf{x}) = (1 - Z_p(\mathbf{x}))(1 - Z_v(\mathbf{x})) \quad (6.1)$$

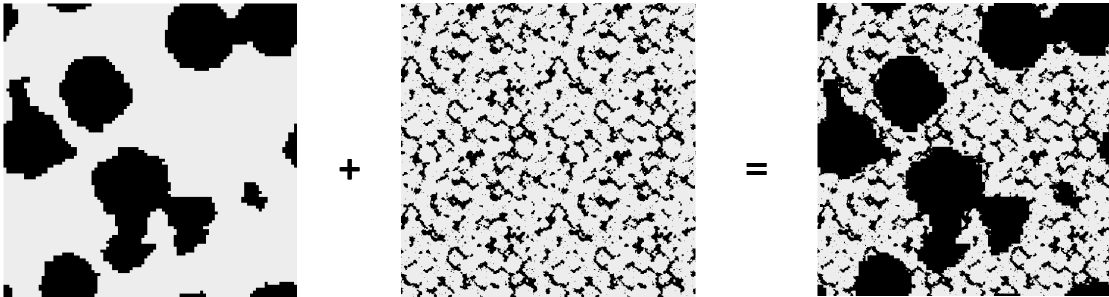
Ή ισοδύναμα,

$$Z(\mathbf{x}) = Z_p(\mathbf{x}) + Z_v(\mathbf{x}) - Z_p(\mathbf{x}) \cdot Z_v(\mathbf{x}) \quad (6.2)$$

Από τον παραπάνω ορισμό είναι φανερό ότι το συνολικό πορώδες της δομής ε υπολογίζεται παίρνοντας το μέσο όρο της εξ. (6.2) λαμβάνοντας υπόψη ότι τα δύο πεδία είναι στατιστικώς ανεξάρτητα:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_p + \varepsilon_v - \varepsilon_p \varepsilon_v \quad (6.3)$$

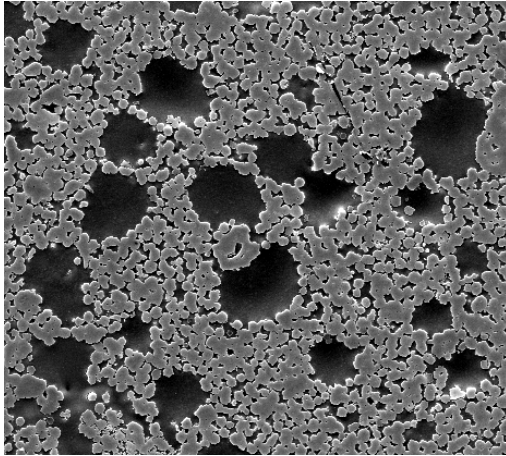
Μόλις ξεχωρίσουν στατιστικά τα δύο πεδία ακολουθεί η εφαρμογή της μεθόδου ανακατασκευής επιλογής για κάθε πεδίο ξεχωριστά και μετά η σύνθεση του τελικού πεδίου από την υπέρθεση των δύο ξεχωριστών δομών. Σχηματικά η διαδικασία περιγράφεται στο παρακάτω Σχήμα 6-1.



Σχήμα 6-1: Σύνθεση ετερογενούς υλικού με υπέρθεση ομοιογενών φάσεων. Φαίνονται οι 2D τομές του 3D υλικού για ευκρίνεια. (Μαύρο = πόροι)

6.2 Εφαρμογή ανακατασκευής προσροφητικού υλικού

Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε παραπάνω εφαρμόστηκε για την ανακατασκευή προσροφητικού υλικού ζεολιθικής προέλευσης, παρόμοιο με αυτό του Κεφαλαίου 4 το οποίο όμως παρουσιάζει ετερογενή δομή που δημιουργείται από τις κοιλότητες (vugs) οι οποίες είναι τυχαία κατανεμημένες στην ομοιογενή 'πυκνή' φάση (Σχήμα 6-2).

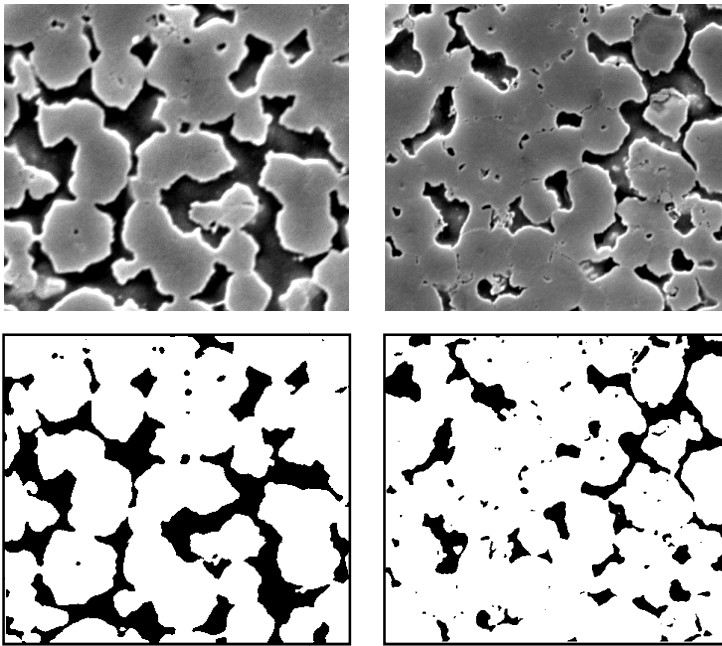


Σχήμα 6-2: SEM εικόνα του ετερογενούς προσροφητικού υλικού

Η ανακατασκευή έγινε χρησιμοποιώντας την υβριδική μέθοδο και ξεκινώντας από μια τυχαία συνάθροιση σφαιρών από βαλλιστική εναπόθεση που στερεοποιήθηκε ώστε να έχει το πορώδες στην κάθε κλίμακα. Συνεπώς ανασχηματίστηκε κάθε περιοχή ξεχωριστά με την υβριδική μέθοδο, έτσι ώστε η ανάλυση (μέγεθος ψηφίδας) και το συνολικό μήκος δείγματος προσομοίωσης να είναι τα ίδια στην κάθε περίπτωση. Η τελική δομή προκύπτει από την υπέρθεση των δύο περιοχών.

6.2.1 Στοχαστική ανακατασκευή της πυκνής φάσης

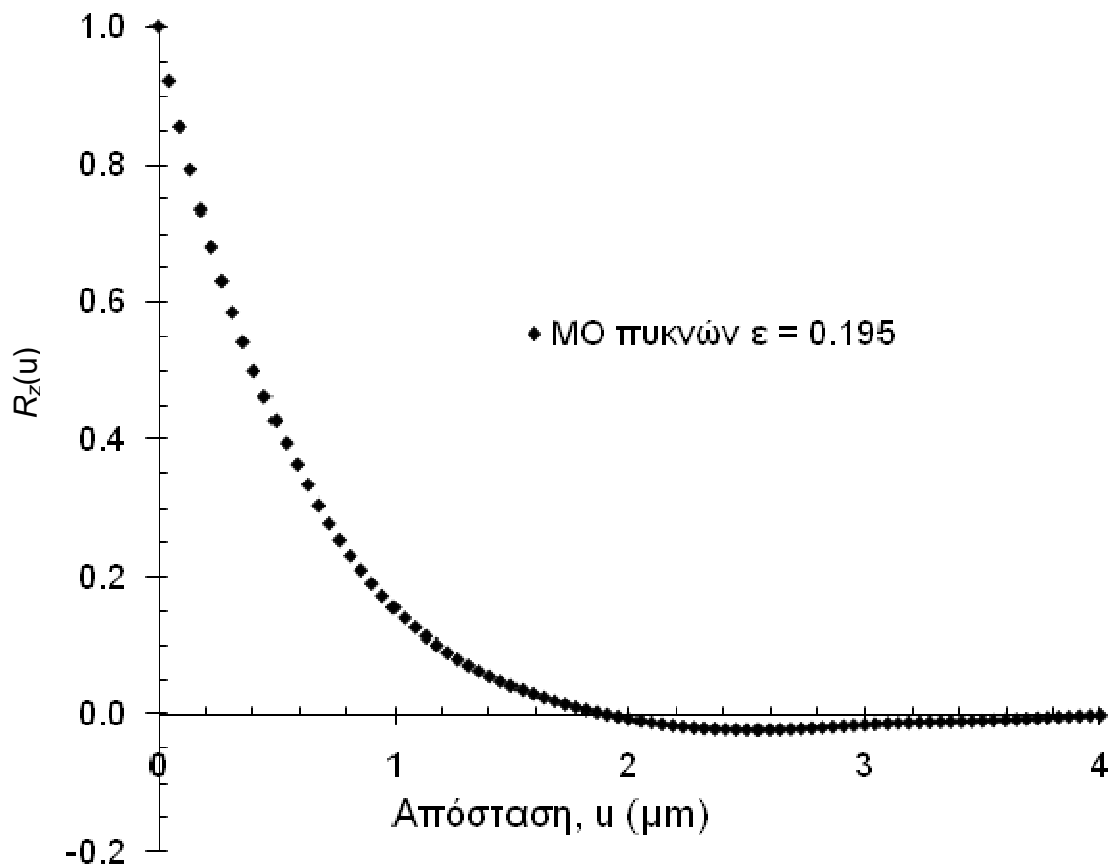
Σύμφωνα με την αρχή της εργοδικότητας στις εν λόγω δομές (οι μετρούμενες τιμές του συνόλου αντιστοιχούν στη μέση τιμή των τιμών στον όγκο του δείγματος) μπορεί να υποτεθεί ότι οι πυκνές περιοχές συνθέτουν μια συνολική, και έτσι χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των στατιστικών σε διάφορα σημεία του υλικού ώστε να είναι επαρκώς αντιπροσωπευτική η στατιστική για όλο το δείγμα στην πυκνή περιοχή (Σχήμα 6-3). Το μέσο πορώδες όλων αυτών των τμημάτων είναι $\varepsilon \sim 20\%$ ενώ η μέση συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων φαίνεται στο Σχήμα 6-4.



(a) περιοχή-1, $\varepsilon=0.242$

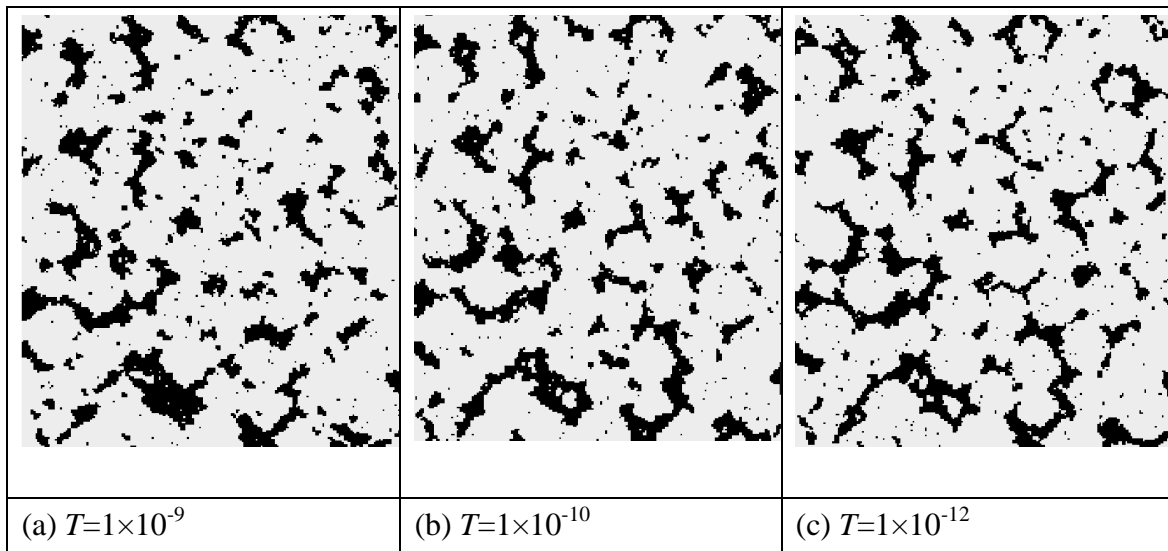
(b) περιοχή-2, $\varepsilon=0.148$

Σχήμα 6-3: Πυκνές περιοχές της SEM εικόνας του ετερογενούς προσροφητικού υλικού



Σχήμα 6-4: Μέση συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων πυκνών περιοχών του ετερογενούς προσροφητικού υλικού

Το μέγεθος ψηφίδας είναι 13.636×10^{-2} μm, με $R_z \sim 0.86$ και μήκος δείγματος ~ 34.09 μm, για ψηφιοποίηση 250^3 στοιχείων. Το μήκος συσχέτισης της δομής ~ 2 μm, (Σχήμα 6-4) και η συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων προσαρμόστηκε σε μήκος 5.59 μm. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές τιμές για την παράμετρο θερμοκρασίας της μεθόδου SA: $T = 1 \times 10^{-9}$, $T = 1 \times 10^{-10}$ και $T = 1 \times 10^{-12}$ (η μικρότερη τιμή δείχνει ότι η τελική δομή θα είναι πλησιέστερη της αρχικής). Ενδεικτικές 2D τομές ανακατασκευασμένης εικόνας φαίνονται στο Σχήμα 6-5.



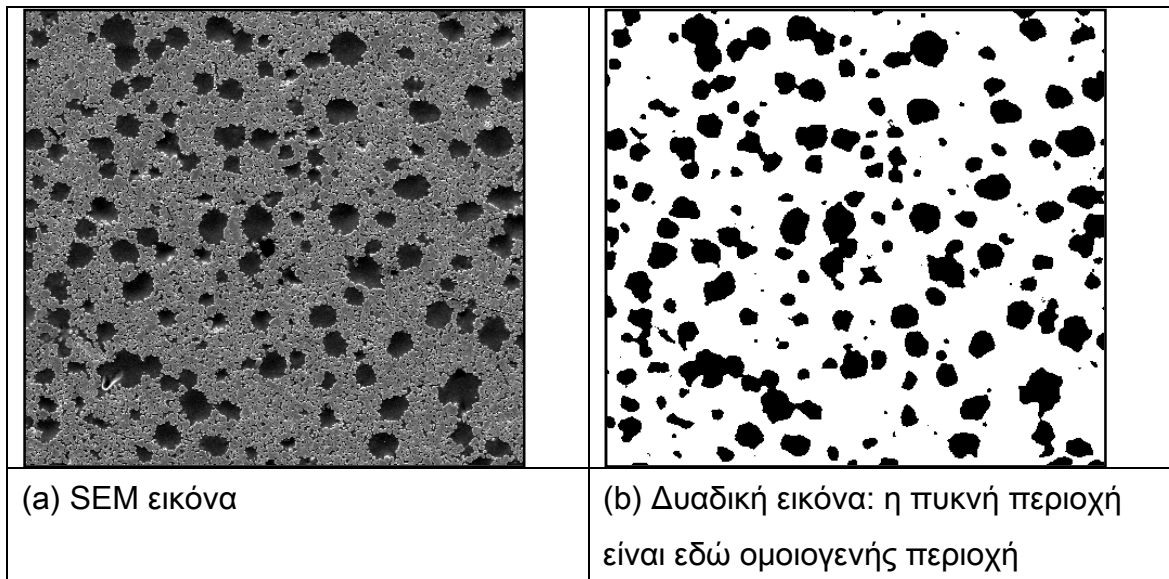
Σχήμα 6-5: Ενδεικτικές 2D τομές της ανακατασκευασμένης εικόνας. Οι πόροι φαίνονται με μαύρο.

(Μέγεθος ψηφίδας = 0.136 μm, μέγεθος εικόνα = 34 μm³)

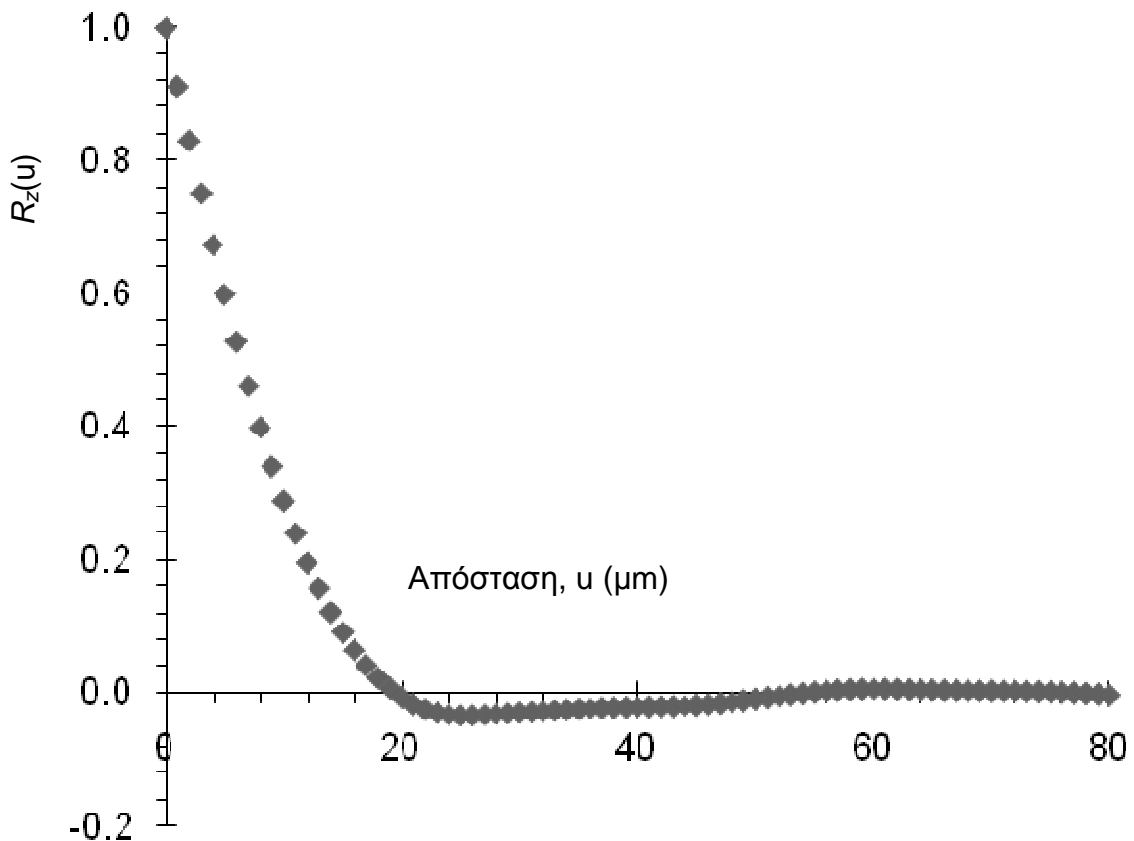
Και οι τρεις αναπαραστάσεις, μία για κάθε T , περιγράφουν ικανοποιητικά την αρχική δομή. Παρόλα αυτά, η δομή που προκύπτει από την επιλογή της χαμηλότερης θερμοκρασίας, T , φαίνεται να διατηρεί περισσότερα στοιχεία της αρχικής δομής συνάθροισης σφαιρών, ενώ αυτό που προκύπτει από την υψηλότερη εξαρτάται λιγότερα στη μορφολογία του από την αρχική δομή.

6.2.2 Στοχαστική ανακατασκευή της περιοχής κοιλοτήτων (vugs)

Για την ανακατασκευή της περιοχής κοιλοτήτων επιλέγεται μια περιοχή του δείγματος που είναι στατιστικά αντιπροσωπευτική σε ότι αφορά τον αριθμό των κοιλοτήτων σε αυτήν, όπως φαίνεται από το Σχήμα 6-7. Εκτός των κοιλοτήτων το υλικό θεωρείται στατιστικά ομοιογενές και έτσι λαμβάνεται σαν μία φάση.

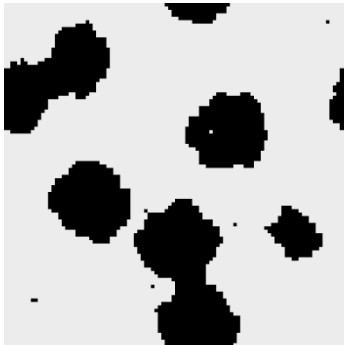


Σχήμα 6-6: SEM εικόνα της δομής με κοιλότητες του προσροφητικού υλικού. Αυτό που προκύπτει είναι ένα πρότυπο υλικού, γνωστού στην ορολογία της Στατιστικής Μηχανικής σαν πρότυπο 'Ελβετικού τυριού' (Swiss Cheese). Το υλικό αυτό έχει πορώδες $\varepsilon \sim 24\%$ και στο Σχήμα 6-7 φαίνεται η συνάρτηση συσχέτισης δύο σημείων του.



Σχήμα 6-7: Συνάρτηση συσχέτισης για τη δομή με κοιλότητες

Η συνάρτηση συσχέτισης φανερώνει ότι το υλικό είναι συσχετιζόμενο μέχρι την απόσταση των 19 μm και μετά από αυτό το μήκος συσχέτισης είναι πρακτικά τυχαίο ($R_z(u) \sim 0$). Κατόπιν εφαρμόζεται η υβριδική μέθοδος όπως παρακάτω: Πρώτα δημιουργείται η consolidated συνάθροιση σφαιρών με πορώδες 76%. Μετά αντιστρέφεται η στερεή και πορώδης φάση για να δημιουργηθεί το πρότυπο Ελβετικού τυριού. Τελικά, χρησιμοποιείται η μέθοδος SA για την προσαρμογή της συνάρτησης συσχέτισης δύο σημείων με $T = 1 \times 10^{-10}$. Το μέγεθος ψηφίδας είναι $\sim 0.68 \mu\text{m}$ και αποτελεί τη μικρότερη διαθέσιμη τιμή με βάση την ανάλυση της εικόνας SEM του υλικού. Το συνολικό μέγεθος της κυψέλης προσομοίωσης είναι $68 \mu\text{m}^3$ για 100^3 ψηφίδες 3D δομής. Χαρακτηριστικές 2D τομές της αναπαράστασης φαίνονται στο Σχήμα 6-8 παρακάτω.



Σχήμα 6-8: Τομή της ανακατασκευασμένης περιοχής κοιλοτήτων.

Οι πόροι φαίνονται με μαύρο. (Μέγεθος ψηφίδας = $0.68 \mu\text{m}$, μέγεθος εικόνα = $68 \mu\text{m}^3$, $T=1 \times 10^{-10}$).

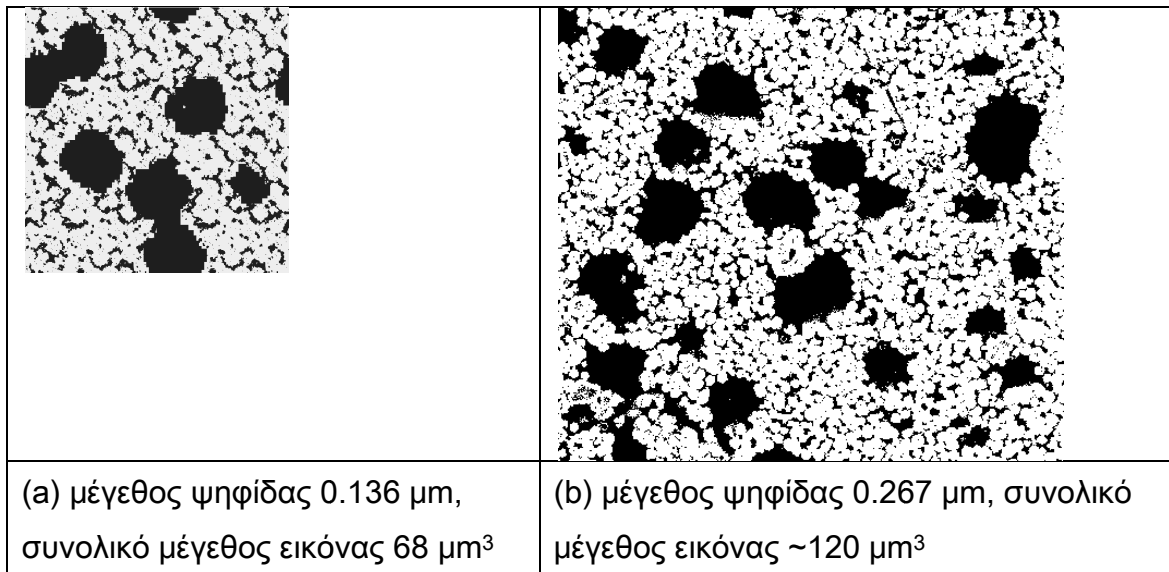
6.3 Δημιουργία της 'σύνθετης' περιοχής/υλικού

Το τελικό βήμα της διαδικασίας ανακατασκευής του ετερογενούς υλικού περιλαμβάνει τη δημιουργία της 'σύνθετης' περιοχής με την υπέρθεση της πυκνής στην περιοχή κοιλοτήτων. Η θεωρητική ανάλυση της μεθοδολογίας παρουσιάζεται ακόλουθα. Έστω μία ετερογενής περιοχή, όπως αυτή που περιγράφεται παραπάνω. Για να δημιουργηθεί ψηφιακά μία τέτοια περιοχή, πρέπει να ανασυντεθούν οι δύο ομοιογενείς περιοχές και έπειτα να 'έπανασυντεθούν' για να σχηματιστεί η τελική δομή. Πρώτα δημιουργείται η μικρο-περιοχή (πυκνή φάση) με συνάρτηση φάσης $Z_p(x)$, πορώδες ε_p και μήκος συσχέτισης $l_p \sim 2 \mu\text{m}$. Έπειτα δημιουργείται η μάκρο-περιοχή (φάση κοιλοτήτων), με συνάρτηση φάσης $Z_v(x)$ στατιστικά ανεξάρτητη από την

$Z_p(x)$, με πορώδες ε_v , και μήκος συσχέτισης $l_v \sim 20 \mu\text{m}$. Κατόπιν προσαρμόζεται το μέγεθος ψηφίδας και το μέγεθος δείγματος εργασίας κάθε περιοχής. Η περιοχή κοιλοτήτων έχει μέγεθος ψηφίδας $\sim 0.68 \mu\text{m}$. Για να είναι συμβατή με το μέγεθος ψηφίδας της πυκνής περιοχής πρέπει να γίνει εσωτερικά $5\times$ αναπροσαρμογή στο πλέγμα (re-gridding) της περιοχής κοιλοτήτων που ανακατασκευάστηκε. Τότε το μέγεθος ψηφίδας για την περιοχή κοιλοτήτων γίνεται: $l_v = 0.68 / 5 = 0.136 \mu\text{m}$. Το συνολικό μήκος της περιοχής που εργαζόμαστε (δείγματος αναφοράς) για την περιοχή κοιλοτήτων παραμένει $68 \mu\text{m}^3$ αλλά ο συνολικός όγκος της δομής είναι τώρα 500^3 .

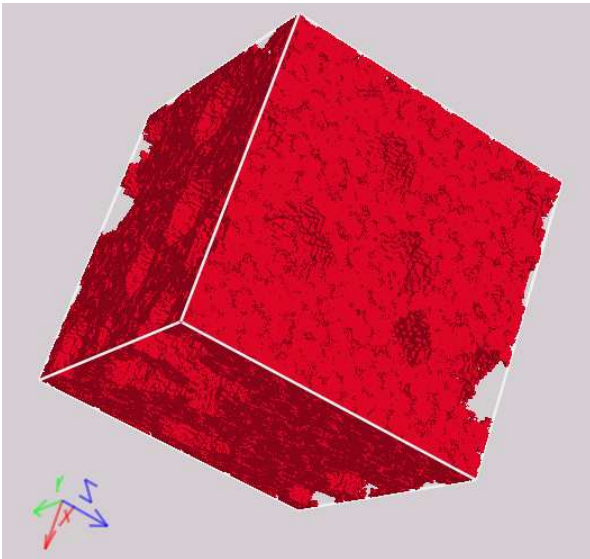
Η πυκνή περιοχή έχει μέγεθος ψηφίδας $0.136 \mu\text{m}$ και συνολικό μήκος της περιοχής που εργαζόμαστε $34 \mu\text{m}^3$. Το συνολικό μέγεθος της πυκνής περιοχής είναι το μισό της περιοχής κοιλοτήτων. Για να μειωθούν οι απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ και με βάση ότι όλες οι δομές είναι πλήρως περιοδικές με το μήκος συσχέτισης στην πυκνή περιοχή, $\sim 2 \mu\text{m}$, να είναι πολύ μικρότερο από το μέγεθος της περιοχής ($34 \mu\text{m}$), επιλέχθηκε να αντιγραφεί πλήρως η δομή, από την αρχή του πεδίου εργασίας μέχρι το τέλος. Έτσι ο συνολικός όγκος εργασίας στην πυκνή περιοχή είναι $68 \mu\text{m}^3$.

Δημιουργούνται έτσι δύο δομές με το ίδιο μέγεθος ψηφίδας, $0.136 \mu\text{m}$ και συνολικό μέγεθος $68 \mu\text{m}$. Οι 3D περιοχές έχουν συνολικό μέγεθος 500^3 ψηφίδες. Χαρακτηριστικά τμήματα 2D και 3D της σύνθετης εικόνας φαίνονται στο σχήμα Σχήμα 6-9.



Σχήμα 6-9: (a) Τομή 2D της ανακατασκευασμένης περιοχής. (b) Διαδική εικόνα SEM

Οι εικόνες (a) και (b) δεν είναι σε κλίμακα και οι πόροι φαίνονται με μαύρο.



Σχήμα 6-10: 3D εικόνα της ανακατασκευασμένης δομής ($T=1 \times 10^{-10}$).

6.4 Μελέτη διάχυσης στις ανασχηματισμένες δομές

Ο υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης ακολουθεί τη μεθοδολογία του Κεφαλαίου 3.4.1 για την υπολογιστική προσομοίωση και χρησιμοποιεί σαν πρότυπο παραμέτρων την εφαρμογή του προσροφητικού υλικού του Κεφ. 5.4 των εφαρμογών. Η προσομοίωση της διάχυσης έγινε σε κάθε μία από τις ανασχηματισμένες δομές (πυκνή, κοιλοτήτων και σύνθετη). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 7, παρακάτω.

Πίνακας 7: Αποτελέσματα μελέτης διάχυσης

Ετερογενές προσροφητικό υλικό	Πορώδες	D (m ² /s)
Περιοχή με κοιλοότητες	0.24	1.75×10 ⁻⁷
Πυκνή περιοχή, $T = 1 \times 10^{-9}$	0.20	2.29×10 ⁻⁶
Πυκνή περιοχή, $T = 1 \times 10^{-10}$	0.20	3.54×10 ⁻⁶
Πυκνή περιοχή, $T = 1 \times 10^{-12}$	0.20	3.96×10 ⁻⁶
Σύνθετη περιοχή (με πυκνή, $T = 1 \times 10^{-9}$)	0.40	3.11×10 ⁻⁶
Σύνθετη περιοχή (με πυκνή, $T = 1 \times 10^{-10}$)	0.40	4.05×10 ⁻⁶
Σύνθετη περιοχή (με πυκνή, $T = 1 \times 10^{-12}$)	0.40	4.53×10 ⁻⁶
Πειραματική μέτρηση (για το προσροφητικό υλικό του Κεφ. 5.4)	0.48	4.20×10 ⁻⁶

Ο συντελεστής διάχυσης στην περιοχή κοιλοτήτων είναι πάνω από μία τάξη μεγέθους μικρότερος από αυτόν της πυκνής περιοχής. Ο συντελεστής διάχυσης της σύνθετης δομής διαφέρει από αυτόν της πυκνής περιοχής κατά 35.85% και από αυτόν της περιοχής κοιλοτήτων για την ανακατασκευή με $T = 10 \times 10^{-9}$ κατά 14.4% διότι οι κοιλοότητες είναι λίγο συνδεδεμένες μέσα στην περιοχή κοιλοτήτων και οι πόροι της πυκνής περιοχής δρουν σαν γέφυρες ανάμεσα στις κοιλοότητες στη σύνθετη δομή. Αυτή η γεφύρωση των περιοχών έχει σαν αποτέλεσμα μία μη-αμελητέα αύξηση του συντελεστής διάχυσης στην πυκνή και σύνθετη περιοχή.

Ανακεφαλαιώνοντας, παρουσιάστηκε μια καινούργια μεθοδολογία δημιουργίας πορωδών δομών με ιδιαίτερη εφαρμογή στα υλικά με ετερογένειες στη μικροκλίμακα. Η βασική υπόθεση εργασίας ήταν ότι θεωρήσαμε την τελική δομή

σαν μία υπέρθεση στατιστικά ανεξάρτητων και ομοιογενών περιοχών: της μικρο-περιοχής η οποία περιγράφεται ως πυκνή φάση και περιέχει την μικροδομή και της μακρο-περιοχής που περιέχει τη φάση κοιλοτήτων. Η παραπάνω μεθοδολογία αποτελεί μια ελπιδοφόρα προσέγγιση για τη δημιουργία ενός εύχρηστου φορμαλισμού για το χαρακτηρισμό και ανακατασκευή υλικών πολλαπλής κλίμακας. Υπάρχουν όμως ακόμα προκλήσεις στην επέκταση της εφαρμογής της σε περισσότερες κατηγορίες υλικών, όπως ο διαχωρισμός στην κλίμακα μεταξύ των υπο-περιοχών, η σωστή προσαρμογή της κλίμακας φυσικού μεγέθους με την ανάλυση ψηφιοποίησης για την κάθε περιοχή και η επιλογή ικανοποιητικού όγκου δείγματος για την προσομοίωση.

Κεφάλαιο 7. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή συσχετίστηκε η μορφολογία και γεωμετρία της δομής πορωδών, τυχαίων και ετερογενών υλικών με τις μακροσκοπικές ιδιότητες μεταφοράς που εκφράζουν οι συντελεστές διάχυσης και διαπερατότητας. Η παραπάνω μεθοδολογία επεκτάθηκε ώστε να περιλάβει και μακροσκοπικά ετερογενή υλικά που παρουσιάζουν δύο κλίμακες συσχέτισης. Για την πιστοποίηση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων έγινε σύγκριση με πειραματικά μετρημένες τιμές των μακροσκοπικών ιδιοτήτων. Η κύρια συνεισφορά της διατριβής είναι ότι συσχετίστηκε με πολύ ικανοποιητικό τρόπο, για πρακτικές εφαρμογές, η μικροδομή διαφορετικών πορωδών υλικών με τις μακροσκοπικές τους ιδιότητες και αναπτύχθηκαν νέα υπολογιστικά εργαλεία ώστε να ανακατασκευάζονται τρισδιάστατες αναπαραστάσεις των υλικών έχοντας σαν βάση την ανάλυση δισδιάστατων αποτυπώσεων της μικροδομής. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν οι μέθοδοι ανασύνθεσης διεργασίας των υλικών ώστε κατάλληλες δομές που προκύπτουν από αυτές να συνδυαστούν με τη στοχαστική μέθοδο της προσομοιωμένης ανόπτωσης σε μια υβριδική μεθοδολογία ανακατασκευής ψηφιακών τρισδιάστατων δομών.

Για την ψηφιακή ανακατασκευή ετερογενών υλικών με μεθόδους ανασύνθεσης διεργασίας αναπτύχθηκε μια μεθοδολογία δημιουργίας πυκνών τυχαίων δισδιάσπαρτων συσσωματώσεων σφαιρών ακλουθώντας την λογική της ανακατασκευής με ανασύνθεση διεργασιών. Αρχικά, χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο των Lubachevsky-Stillinger (L-S) για σφαίρες ίσων διαστάσεων και με βάση τους κανόνες της μοριακής δυναμικής, δημιουργούνται πυκνές και απόλυτα περιοδικές δομές. Ο αλγόριθμος L-S τροποποιήθηκε ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία πυκνών πολύ-διάσπαρτων συναθροίσεων σφαιρών. Η αρχική κατανομή μεγεθών έχει την ίδια μορφή με την επιθυμητή τελική κατανομή αλλά οι ακτίνες είναι μικρότερες κατά έναν σταθερό παράγοντα. Η κύρια τροποποίηση του αλγορίθμου των L-S που πραγματοποιήθηκε αφορά τον τρόπο ενσωμάτωσης του ρυθμού αύξησης. Προκειμένου να διατηρηθεί η σωστή κατανομή του όγκου των σφαιρών επιτρέπεται σε κάθε σφαίρα να μεγαλώνει με το δικό της ρυθμό. Αυτή η προσέγγιση απαιτεί ένα μόνο

παράγοντα για τον έλεγχο του ρυθμού αύξησης του μεγέθους των σφαιρών σχετικά με τη μέση ταχύτητα της σφαίρας. Οι μονοδιάσπαρτες και δισδιάσπαρτες αυτές δομές χαρακτηρίζονται με τον υπολογισμό του πορώδους, των συναρτήσεων συσχέτισης και του συντελεστή διάχυσης. Η μεθοδολογία αυτή αποτελεί μια ουσιαστική συνεισφορά στη δημιουργία ad-hoc υλικών των οποίων οι θεωρητικά υπολογισμένες ιδιότητες μεταφοράς, μέσω προσομοίωσης των αντίστοιχων φαινομένων, μπορούν να γίνουν οι οδηγοί για την σύνθεση τους με πειραματικές μεθόδους, για παράδειγμα με την επιλογή κατάλληλων κατανομών διαστάσεων σωματιδίων που θα συσσωματωθούν ή συμπιεστούν στο τελικό υλικό.

Ο συνδυασμός μεθόδων ανασύνθεσης διεργασιών με τις στοχαστικές μεθόδους ανακατασκευής δίνει την προτεινόμενη υβριδική μέθοδο. Στην παρούσα διατριβή τροποποιήθηκε η κλασική SA ώστε να χρησιμοποιεί σαν αρχικές συνθήκες τις δομές συναθροίσεων σφαιρών. Η υβριδική μέθοδος συνδυάζει και αξιοποιεί τις πληροφορίες συσχέτισης που περικλείουν οι μέθοδοι ανασύνθεσης διεργασίας. Οι υβριδικές μέθοδοι μπορούν να επιταχύνουν σημαντικά την εύρεση της βέλτιστης αποδεκτής λύσης με τη μέθοδο προσομοιωμένης ανόπτωσης καθώς η αρχική δομή εκκίνησης είναι ήδη συσχετισμένη. Το βασικό συμπέρασμα είναι ότι με την αρχικοποίηση της μεθόδου με μια προσεκτικά επιλεγμένη ως προς τα χαρακτηριστικά συσχέτισης δομή γίνεται δυνατή η μεταφορά μέρους της πληροφορίας υψηλότερης στατιστικής τάξης που αυτή εμπεριέχει στην ανακατασκευασμένη δομή. Η υβριδική μέθοδος αξιολογήθηκε διεξοδικά με τη χρησιμοποίηση της για την προσομοίωση διαφορετικών υλικών. Επίσης υπολογίστηκε η συνάρτηση πιθανότητας μεγέθους χορδής για τις δομές που προκύπτουν από κλασική SA και υβριδική και συγκρίθηκαν με τη συνάρτηση του πραγματικού υλικού. Το γενικότερο συμπέρασμα αναφορικά τη συσχέτιση της ανακατασκευασμένης δομής με τις ιδιότητες μεταφοράς είναι ότι η προτεινόμενη υβριδική μέθοδος δίνει εξαιρετικά καλή συμφωνία αρκεί να χρησιμοποιηθεί σαν αρχική δομή μια κατάλληλη μορφολογία που εμπεριέχει σωστές πληροφορίες συσχέτισης οι οποίες αντανakλούν τις διεργασίες σύνθεσης του υλικού.

Στο τελευταίο μέρος της διατριβής παρουσιάζεται μια νέα μεθοδολογία δημιουργίας πορωδών δομών με εφαρμογή στα υλικά με ετερογένειες στη μικροκλίμακα και έχει βασική υπόθεση εργασίας ότι η τελική δομή αποτελεί μία υπέρθεση στατιστικά ανεξάρτητων και ομοιογενών περιοχών. Οι περιοχές αυτές διαχωρίζονται στην κλίμακα του μήκους συσχέτισής τους, δηλαδή υπάρχουν μη συσχετισμένες κοιλότητες στο υλικό οι οποίες δημιουργούν μία επιπλέον φάση έτσι ώστε να έχουμε μία μικροκλίμακα (πυκνή περιοχή) και μία μακροκλίμακα (περιοχή κοιλοτήτων). Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε για την ανακατασκευή προσροφητικού υλικού ζεολιθικής προέλευσης. Ο συντελεστής διάχυσης στην περιοχή κοιλοτήτων είναι πάνω από μία τάξη μεγέθους μικρότερος από αυτόν της πυκνής περιοχής ενώ ο τελικός συντελεστής της συνολικής, σύνθετης δομής διαφέρει από αυτόν της πυκνής περιοχής κατά 35.85% και από αυτόν της περιοχής κοιλοτήτων κατά 14.4%. Μία ερμηνεία των παραπάνω αποτελεσμάτων είναι πως οι κοιλότητες δεν είναι σημαντικά συνδεδεμένες μέσα στην περιοχή κοιλοτήτων και οι πόροι της πυκνής περιοχής δρουν σαν γέφυρες ανάμεσα στις φάσεις. Αυτή η γεφύρωση των περιοχών έχει σαν αποτέλεσμα μία μη-αμελητέα αύξηση του συντελεστής διάχυσης στην πυκνή και σύνθετη περιοχή.

Μελλοντική Εργασία

Η ενσωμάτωση στις συναρτήσεις-στόχο του αλγόριθμου SA της συνάρτησης κατανομής μήκους χορδών, μαζί δηλαδή με την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης και το πορώδες θα μπορούσε να ισχυροποιήσει ακόμα περισσότερο την μεθοδολογία ανακατασκευής, με δεδομένο βέβαια το αυξημένο υπολογιστικό κόστος. Σε αυτή την κατεύθυνση, η ανάπτυξη παράλληλου αλγόριθμου υπολογισμού των ροπών που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο SA θα βοηθούσε σημαντικά.

Επιπρόσθετα οι προσομοιώσεις στα υλικά των εφαρμογών που μελετήθηκαν θα μπορούσαν να επαναληφθούν παραμετρικά χρησιμοποιώντας για αρχικές δομές της υβριδικής μεθόδου μονοδιάσπαρτες και δισδιάσπαρτες πυκνές συσσωματώσεις σφαιρών της μεθόδου L-S και να συγκριθούν τα αποτελέσματα στον συντελεστή διαπερατότητας της ιξώδους ροής με αυτά που αναφέρονται χρησιμοποιώντας δομές από βαλλιστική εναπόθεση.

Μια ακόμη άμεση επέκταση της παρούσας διατριβής θα ήταν η εφαρμογή σε διαφορετικά ετερογενή υλικά για τα οποία υπάρχουν διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις ώστε να διευκρινιστούν επιπλέον οι παράγοντες που επιδρούν σημαντικότερα στην ακρίβεια των τιμών των μακροσκοπικών ιδιοτήτων που υπολογίζονται. Επίσης θα ήταν χρήσιμο να διερευνηθεί η επέκταση της εφαρμογής της σε περισσότερες κατηγορίες υλικών, ο διαχωρισμός στην κλίμακα μεταξύ των υπο-περιοχών, η σωστή προσαρμογή της κλίμακας φυσικού μεγέθους με την ανάλυση ψηφιοποίησης για την κάθε περιοχή και η επιλογή ικανοποιητικού όγκου δείγματος για την προσομοίωση. Θα πρέπει ομοίως να δοθεί προσοχή στην διερεύνηση της ετερογένειας σε κλίμακα μικρότερη από το μέγιστο μήκος ψηφίδας ή μεγαλύτερο από το μέγιστο που χρησιμοποιήθηκε. Η ετερογένεια αυτή επηρεάζει τις μακροσκοπικές ιδιότητες και είναι απαραίτητη η διαλεύκανση και ποσοτικοποίηση της επιρροής ώστε να είναι δυνατή η ορθή κλιμάκωση των μετρήσιμων ιδιοτήτων μεταφοράς από την μικροκλίμακα στην μακροκλίμακα μιας διεργασίας (από πόρους στους κόκκους για παράδειγμα).

Εξίσου σημαντικό είναι να επιβεβαιώνεται η υπόθεση ισοτροπίας και ομοιογένειας στις κλίμακες ενδιαφέροντος.

Σαν τελικό στόχο θα μπορούσε κανείς να θέσει την ανάπτυξη μιας πλήρως συζευγμένης (fully coupled) μεθοδολογίας που θα προσομοιώνει αλληλεπιδράσεις δομής και φαινομένων μεταφοράς έτσι ώστε να οδηγηθούμε στην δημιουργία μιας πλατφόρμας σύνθεσης κατά-παραγγελία υλικών με στατιστικές-μορφολογικές ιδιότητες που περιγράφουν τα χαρακτηριστικά-στόχο ώστε οι μακροσκοπικές ιδιότητες των υλικών να είναι οι βέλτιστες για την διεργασία ή λειτουργία που επιτελούν.

Βιβλιογραφία

1. Ken Hyland PT: "I would like to thank my supervisor". **Acknowledgements in graduate dissertations**. *International Journal of Applied Linguistics* 2004, **14**:259-275.
2. Adler PM, Thovert JF: **Real porous media: Local geometry and macroscopic properties**. *Applied Mechanics Reviews* 1998, **51**:537-585.
3. Torquato S: *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties* edn 1. New York: Springer; 2002.
4. Adler P: *Porous Media: Geometry and Transports*. St. Louis: Butterworth-Heinemann; 1992.
5. Anguy Y, Ehrlich R, Mercet R: **Is it possible to characterize the geometry of a real porous medium by a direct measurement on a finite section? 1: The phase-retrieval problem**. *Mathematical Geology* 2003, **35**:763-788.
6. Torquato S, Stell G: **Microstructure of two-phase random media. I. The n-point probability functions**. *The Journal of Chemical Physics* 1982, **77**:2071-2077.
7. Torquato S, Stell G: **Microstructure of two-phase random media. V. The n-point matrix probability functions for impenetrable spheres**. *The Journal of Chemical Physics* 1985, **82**:980-987.
8. Torquato S, Stell G: **Microstructure of two-phase random media. III. The n-point matrix probability functions for fully penetrable spheres**. *The Journal of Chemical Physics* 1983, **79**:1505-1510.
9. Torquato S, Stell G: **Microstructure of two-phase random media. II. The Mayer-Montroll and Kirkwood-Salsburg hierarchies**. *The Journal of Chemical Physics* 1983, **78**:3262-3272.
10. Levine ZH, Kalukin AR, Frigo SP, McNulty I, Kuhn M: **Tomographic reconstruction of an integrated circuit interconnect**. *Applied Physics Letters* 1999, **74**:150-152.
11. Spanne P, Thovert JF, Jacquin CJ, Lundquist WB, Jones KW, Adler PM: **Synchrotron Computed Microtomography of Porous Media: Topology and Transports**. *Phys. Rev. Lett.* 1994, **73**:2001.
12. Altman SJ, Peplinski WJ, Rivers ML: **Evaluation of synchrotron X-ray computerized microtomography for the visualization of transport**

- processes in low-porosity materials. *Journal of Contaminant Hydrology* 2005, **78**:167-183.
13. Fredrich JT: **3D imaging of porous media using laser scanning confocal microscopy with application to microscale transport processes.** *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy* 1999, **24**:551-561.
 14. Fredrich JT, DiGiovanni AA, Noble DR: **Predicting macroscopic transport properties using microscopic image data.** *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth* 2006, **111**.
 15. Kanamori K, Nakanishi K, Hirao K, Jinnai H: **Three-dimensional observation of phase-separated siloxane sol-gel structures in confined spaces using laser scanning confocal microscopy (LSCM).** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, **241**:215-224.
 16. Yu P, Mustata M, Chen D, Pyrak-Nolte LJ, Nolte DD: **Holographic 3-D laser imaging into sandstone.** *Geophysical Research Letters* 2002, **29**:49-41.
 17. Zhao F, Landis HR, Skerlos SJ: **Modeling of porous filter permeability via image-based stochastic reconstruction of spatial porosity correlations.** *Environmental Science and Technology* 2005, **39**:239-247.
 18. Ioannidis MA, Kwiecien MJ, Chatzis I: **Statistical analysis of the porous microstructure as a method for estimating reservoir permeability.** *Journal of Petroleum Science and Engineering* 1996, **16**:251-261.
 19. Talukdar MS, Torsaeter O, Howard JJ: **Stochastic reconstruction of chalk samples containing vuggy porosity using a conditional simulated annealing technique.** *Transport in Porous Media* 2004, **57**:1-15.
 20. Talukdar MS, Torsaeter O, Ioannidis MA, Howard JJ: **Stochastic reconstruction, 3D characterization and network modeling of chalk.** *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2002, **35**:1-21.
 21. Arns CH, Knackstedt MA, Pinczewski WV, Martys NS: **Virtual permeametry on microtomographic images.** *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2004, **45**:41-46.
 22. Biswal B, Manwart C, Hilfer R, Bakke S, Oren PE: **Quantitative analysis of experimental and synthetic microstructures for sedimentary rock.** *Physica A-Statistical Mechanics and Its Applications* 1999, **273**:452-475.

23. Blunt MJ, Jackson MD, Piri M, Valvatne PH: **Detailed physics, predictive capabilities and macroscopic consequences for pore-network models of multiphase flow.** *Advances in Water Resources* 2002, **25**:1069-1089.
24. Galani AN, Kainourgiakis ME, Kikkinides ES, Steriotis T, Stubos AK, Papaioannou A: **Diffusion in reconstructed porous domains filled by two fluid phases.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, **241**:273-279.
25. Galani AN, Kainourgiakis ME, Papadimitriou NI, Papaioannou AT, Stubos AK: **Investigation of transport phenomena in porous structures containing three fluid phases.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, **300**:169-179.
26. Kainourgiakis ME, Kikkinides ES, Galani A, Charalambopoulou GC, Stubos AK: **Digitally reconstructed porous media: Transport and sorption properties.** *Transport in Porous Media* 2005, **58**:43-62.
27. Kainourgiakis ME, Steriotis TA, Kikkinides ES, Charalambopoulou GC, Ramsay JDF, Stubos AK: **Combination of small angle neutron scattering data and mesoscopic simulation techniques as a tool for the structural characterization and prediction of properties of bi-phasic media.** *Chemical Physics* 2005, **317**:298-311.
28. Kikkinides ES, Stoitsas KA, Zaspalis V: **Correlation of structural and permeation properties in sol-gel-made nanoporous membranes.** *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, **259**:322-330.
29. Politis MG, Kikkinides ES, Kainourgiakis ME, Stubos AK: **A hybrid process-based and stochastic reconstruction method of porous media.** *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, **110**:92-99.
30. Rintoul MD, Torquato S, Yeong C, Keane DT, Erramilli S, Jun YN, Dabbs DM, Aksay IA: **Structure and transport properties of a porous magnetic gel via x-ray microtomography.** *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* 1996, **54**:2663-2669.
31. Roberts AP, Torquato S: **Chord-distribution functions of three-dimensional random media: Approximate first-passage times of Gaussian processes.**

- Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* 1999, **59**:4953-4963.
32. Thovert JF, Yousefian F, Spanne P, Jacquin CG, Adler PM: **Grain reconstruction of porous media: Application to a low-porosity Fontainebleau sandstone.** *Physical Review E* 2001, **63**:art. no.-061307.
 33. Torquato S: **Morphology and effective properties of disordered heterogeneous media.** *International Journal of Solids and Structures* 1998, **35**:2385-2406.
 34. Yeong CLY, Torquato S: **Reconstructing random media. II. Three-dimensional media from two-dimensional cuts.** *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* 1998, **58**:224-233.
 35. Yeong CLY, Torquato S: **Reconstructing random media. II. Three-dimensional media from two-dimensional cuts.** *Physical Review E* 1998, **58**:224-233.
 36. Adler PM, Thovert JF, Bekri S, Yousefian F: **Real porous media: Local geometry and transports.** *Journal of Engineering Mechanics* 2002, **128**:829-839.
 37. deGennes PG: **Theory of Slow Biphasic Flow in Porous Media.** *Phys. Chem. Hydr.* 1983, **4**:175.
 38. Koltermann CE, Gorelick SM: **Heterogeneity in sedimentary deposits: A review of structure-imitating, process-imitating, and descriptive approaches.** *Water Resources Research* 1996, **32**:2617-2658.
 39. Koponen A, Kataja M, Timonen J: **Tortuous flow in porous media.** *Phys. Rev. E* 1996, **54**:406.
 40. Wen XH, Gomez-Hernandez JJ: **Upscaling hydraulic conductivities in heterogeneous media: An overview.** *Journal of Hydrology* 1996, **183**.
 41. Maier RS, Kroll DM, Davis HT, Bernard RS: **Simulation of flow in bidisperse sphere packings.** *Journal of Colloid and Interface Science* 1999, **217**:341-347.
 42. Van Genabeek O, Rothman DH: **Macroscopic manifestations of microscopic flows through porous media: Phenomenology from simulation.** In *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. Edited by; 1996:63-87. vol 24.]

43. Bachmat Y, Bear J: **Macroscopic Modelling of Transport Phenomena in Porous Media 1: The Continuum Approach.** *Transport in Porous Media* 1986, 1:213.
44. Bear J: *Dynamics of Fluids in Porous Media.* New York: Dover Publications; 1988.
45. Dullien FAL: **Porous media: fluid transport and pore structure.** 1979.
46. Soil Physics Lecture Notes on World Wide Web URL: http://www.iup.uni-heidelberg.de/institut/forschung/groups/ts/soil_physics/students/lecture_notes05
47. Adler PM, Jacquin CG, Thovert JF: **The formation factor of reconstructed porous media.** *Water Resources Research* 1992, 28:1571-1576.
48. Quiblier JA: **A New Three Dimensional Modeling Technique for Studying Porous Media.** *J. Colloid Interface Sci.* 1984, 98:84.
49. Bentz DP, Martys NS: **Hydraulic radius and transport in reconstructed model three-dimensional porous media.** *Transport in Porous Media* 1994, 17:221-238.
50. Giona M, Adrover A: **Closed-Form Solution for the Reconstruction Problem in Porous Media.** *AIChE Journal* 1996, 42:1407-1415.
51. Levitz P: **Off-lattice reconstruction of porous media: Critical evaluation, geometrical confinement and molecular transport.** *Advances in Colloid and Interface Science* 1998, 76-77:71-106.
52. Losic N, Thovert JF, Adler PM: **Reconstruction of porous media with multiple solid phases.** *Journal of Colloid and Interface Science* 1997, 186:420-433.
53. Roberts AP: **Statistical reconstruction of three-dimensional porous media from two-dimensional images.** *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* 1997, 56:3203-3212.
54. Thovert JF, Salles J, Adler PM: **Computerized characterization of the geometry of real porous media: Their discretization, analysis and interpretation.** *Journal of Microscopy-Oxford* 1993, 170:65-79.

55. Salles J, Thovert JF, Adler PM: **Reconstructed Porous Media and Their Application to Fluid Flow and Solute Transport.** *Journal of Contaminant Hydrology* 1993, **13**:3.
56. Yao J, Thovert JF, Adler PM, Tsakiroglou CD, Burganos VN, Payatakes AC, Moulu JC, Kalaydjian F: **Characterization, reconstruction and transport properties of Vosges sandstones.** *Revue de l'Institute Francais du Petrole* 1997, **52**:3-21.
57. Tessier JJ, Packer KJ, Thovert JF, Adler PM: **NMR Measurements and Numerical Simulation of Fluid Transport in Porous Solids.** *AIChE Journal* 1997, **43**:1653-1661.
58. Bekri S, Thovert JF, Adler PM: **Dissolution of porous media.** *Chemical Engineering Science* 1995, **50**:2765-2791.
59. Hazlett RD: **Statistical characterization and stochastic modeling of pore networks in relation to fluid flow.** *Mathematical Geology* 1997, **29**:801-822.
60. SING KSW: **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.** *Pure and Applied Chemistry* 1985, **57**:603-619.
61. Καινουργιάκης ΜΕ: **Προσομοίωση ρόφησης, διάχυσης και διαχωρισμού αερίων σε πορώδη υλικά με το μοντέλο του δικτύου πόρων [Διδακτορική διατριβή]:** Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών: 2000.
62. Torquato S: **Statistical description of microstructures.** *Annual Review of Materials Science* 2002, **32**:77-111.
63. Jiao Y, Stillinger FH, Torquato S: **Modeling heterogeneous materials via two-point correlation functions. II. Algorithmic details and applications.** *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 2008, **77**.
64. Jiao Y, Stillinger FH, Torquato S: **Modeling heterogeneous materials via two-point correlation functions: Basic principles.** *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 2007, **76**.
65. Coker DA, Torquato S, Dunsmuir JH: **Morphology and physical properties of Fontainebleau sandstone via a tomographic analysis.** *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth* 1996, **101**:17497-17506.

66. Lu B, Torquato S: **Chord-length and free-path distribution functions for many-body systems.** *The Journal of Chemical Physics* 1993, **98**:6472-6482.
67. Lu B, Torquato S: **Lineal-path function for random heterogeneous materials. II. Effect of polydispersivity.** *Physical Review A* 1992, **45**:7292-7301.
68. Quintanilla J: **Measures of clustering in systems of overlapping particles.** *Mechanics of Materials* 2006, **38**:849-858.
69. Quintanilla J, Torquato S: **Lineal measures of clustering in overlapping particle systems.** *Physical Review E* 1996, **54**:4027-4036.
70. Kikkinides ES, Stefanopoulos KL, Steriotis TA, Mitropoulos AC, Kanellopoulos NK: **Characterisation of nanostructured materials by combination of neutron scattering and 3D stochastic reconstruction techniques.** In *Studies in Surface Science and Catalysis*. Edited by; 2006:415-422. vol 160.]
71. Kikkinides ES, Stubos AK, Tzevelekos KP, Mitropoulos AC, Kanellopoulos N: **Ceramic membranes - characterization and applications.** In *Adsorption and Its Applications in Industry and Environmental Protection, Vol I: Applications in Industry*. Edited by: Elsevier Science Publ B V; 1999:687-713. Studies in Surface Science and Catalysis, vol 120.]
72. Ramsay JDF, Kainourgiakis M, Steriotis TA, Stubos AK: **Digital reconstruction of silica gels based on small angle neutron scattering data.** In *Studies in Surface Science and Catalysis*. Edited by; 2006:137-144. vol 160.]
73. Radlinski AP: **Small-angle neutron scattering and the microstructure of rocks.** In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Edited by Wenk HR; 2006:363-397. vol 63.]
74. Steriotis T, Kikkinides E, Kainourgiakis M, Stubos A, Ramsay JDF: **Monitoring adsorption by small angle neutron scattering in tandem with digital reconstruction-simulation techniques.** *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, **241**:231-237.
75. Stock SR: **X-ray microtomography of materials.** *International Materials Reviews* 1999, **44**:141-164.

76. Bakulin AS, Durbin SM, Jach T, Pedulla J: **Fast imaging of hard x rays with a laboratory microscope.** *Applied Optics* 2000, **39**:3333-3337.
77. Daillant J: **Some recent techniques using x-rays for the investigation of condensed matter.** *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série II b - Mécanique* 1997, **324**:239-255.
78. Levitz P, Tchoubar D: **Disordered Porous Solids: From Chord Distributions to Small Angle Scattering.** *J. Phys. I France* 1992, **2**:771.
79. Baksh MS, Kikkinides ES, Yang RT: **Characterization by physisorption of a new class of microporous adsorbents: pillared clays.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1992, **31**:2181-2189.
80. O'Day PA: **Molecular environmental geochemistry.** *Reviews of Geophysics* 1999, **37**:249-274.
81. Cousin I, Levitz P, Bruand A: **Three-dimensional analysis of a loamy-clay soil using pore and solid chord distributions.** *European Journal of Soil Science* 1996, **47**:439-452.
82. Snyder MA, Vlachos DG, Nikolakis V: **Quantitative analysis of membrane morphology, microstructure, and polycrystallinity via laser scanning confocal microscopy: Application to NaX zeolite membranes.** *Journal of Membrane Science* 2007, **290**:1-18.
83. Freyhardt CC, Lobo RF, Khodabandeh S, Lewis JE, Tsapatsis M: **VPI-8: a high-silica molecular sieve with a novel 'pinwheel' building unit and its implications for the synthesis of extra-large pore molecular sieves.** *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**:7299.
84. Gummalla M, Tsapatsis M, Watkins JJ, Vlachos DG: **Multiscale Hybrid Modeling of Film Deposition Within Porous Substrates.** *AIChE Journal* 2004, **50**:684-695.
85. Jeong HK, Krohn J, Sujaoti K, Tsapatsis M: **Oriented molecular sieve membranes by heteroepitaxial growth.** *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**:12966.
86. Baldwin CA, Sederman AJ, Mantle MD, Alexander P, Gladden LF: **Determination and characterization of the structure of a pore space from 3D volume images.** *Journal of Colloid and Interface Science* 1996, **181**:79-92.

87. Butler LG, Owens JW, Cartledge FK, Kurtz RL, Byerly GR, Wales AJ, Bryant PL, Emery EF, Dowd B, Xie X: **Synchrotron X-ray microtomography, electron probe microanalysis, and NMR of toluene waste in cement.** *Environmental Science and Technology* 2000, **34**:3269-3275.
88. Jaganathan S, Vahedi Tafreshi H, Pourdeyhimi B: **A realistic approach for modeling permeability of fibrous media: 3-D imaging coupled with CFD simulation.** *Chemical Engineering Science* 2008, **63**:244-252.
89. Straley C, Matteson A, Feng S, Schwartz LM, Kenyon WE, Banavar JR: **Magnetic Resonance, Digital Image Analysis and Permeability of Porous Media.** *Appl. Phys. Lett.* 1987, **51**:1146.
90. Rao DV, Takeda T, Itai Y, Seltzer SM, Hubbell JH, Zeniya T, Akatsuka T, Cesareo R, Brunetti A, Gigante G: **Computed tomographic images using tube source of X-rays: Interior properties of the material.** In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* Edited by Bonse U: 2001:62-70.
91. Rolland du Roscoat S, Decain M, Thibault X, Geindreau C, Bloch JF: **Estimation of microstructural properties from synchrotron X-ray microtomography and determination of the REV in paper materials.** *Acta Materialia* 2007, **55**:2841-2850.
92. Schwartz LM, Auzerais F, Dunsmuir J, Martys N, Bentz DP, Torquato S: **Transport and diffusion in three-dimensional composite media.** *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 1994, **207**:28-36.
93. Williams RA, Jia X, Selomulya C: **Micro x-ray tomographic imaging of porous media.** In *AIP Conference Proceedings*: 2007:3-11.
94. Corson PB: **Correlation functions for predicting properties of heterogeneous materials. II. Empirical construction of spatial correlation functions for two-phase solids.** *Journal of Applied Physics* 1974, **45**:3165-3170.
95. Corson PB: **Correlation functions for predicting properties of heterogeneous materials. I. Experimental measurement of spatial correlation functions in multiphase solids.** *Journal of Applied Physics* 1974, **45**:3159-3164.
96. Berryman JG: **Measurement of Spatial Correlation Functions Using Image Processing Techniques.** *J. Appl. Phys.* 1985, **57**:2374.

97. Berryman JG: **Computing Variational Bounds for Flow through Random Aggregates of Spheres.** *Journal of Computational Physics* 1983, **52**:142-162.
98. Berryman JG, Blair SC: **Use of digital Image Analysis to Estimate Fluid Permeability of Porous Media: Application of Two-Point Correlation Functions.** *J. Appl. Phys.* 1986, **60**:1930.
99. Torquato S, Beasley JD: **Bounds on the permeability of a random array of partially penetrable spheres.** *Physics of Fluids* 1987, **30**:633-641.
100. Radlinski AP, Ioannidis MA, Hinde AL, Hainbuchner M, Baron M, Rauch H, Kline SR: **Angstrom-to-millimeter characterization of sedimentary rock microstructure.** *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, **274**:607-612.
101. Lindquist WB: **Quantitative analysis of three dimensional X-ray tomographic images.** In *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* Edited by Bonse U: 2001:103-115.
102. Oh W, Lindquist WB: **Image thresholding by indicator kriging.** *Ieee Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 1999, **21**:590-602.
103. Shin H, Lindquist WB, Sahagian DL, Song SR: **Analysis of the vesicular structure of basalts.** *Computers and Geosciences* 2005, **31**:473-487.
104. Arns CH, Knackstedt MA, Mecke KR: **Characterisation of irregular spatial structures by parallel sets and integral geometric measures.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, **241**:351-372.
105. Levitz P: **Toolbox for 3D imaging and modeling of porous media: Relationship with transport properties.** *Cement and Concrete Research* 2007, **37**:351-359.
106. Gonzalez RC, Woods RE, Eddins SL: *Digital Image Processing Using MATLAB.* Prentice Hall 2004.
107. Arns CH, Knackstedt MA, Val Pinczewski W, Lindquist WB: **Accurate estimation of transport properties from microtomographic images.** *Geophysical Research Letters* 2001, **28**:3361-3364.

108. Lindquist WB, Venkatarangan A: **Investigating 3D geometry of porous media from high resolution images.** *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy* 1999, **24**:593-599.
109. Prodanovic M, Lindquist WB, Seright RS: **3D image-based characterization of fluid displacement in a Berea core.** *Advances in Water Resources* 2007, **30**:214-226.
110. Kittler J, Illingworth J: **Minimum error thresholding.** *Pattern Recognition* 1986, **19**:41-47.
111. Kohler R: **A segmentation system based on thresholding.** *Computer Graphics and Image Processing* 1981, **15**:319-338.
112. Sahoo PK, Soltani S, Wong AKC: **A survey of thresholding techniques.** *Computer Vision, Graphics and Image Processing* 1988, **41**:233-260.
113. Sezgin M, Sankur B: **Selection of thresholding methods for non-destructive testing applications.** *IEEE International Conference on Image Processing* 2001, **3**:764-767.
114. Sezgin M, Sankur B: **Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation.** *Journal of Electronic Imaging* 2004, **13**:146-168.
115. Ridler TW, Calvard S: **Picture Thresholding Using an Iterative Selection Method.** *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics* 1978, **SMC-8**:630-632.
116. Yong Y, Chongxun Z, Pan L: **A novel fuzzy c-means clustering algorithm for image thresholding.** *Measurement Science Review* 2004, **4**:11-19.
117. Berryman JG: **Measurement of spatial correlation functions using image processing techniques.** *Journal of Applied Physics* 1985, **57**:2374-2384.
118. Ruthven JKM: *Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids.* New York: John Wiley and Sons; 1992.
119. Zalc JM, Reyes SC, Iglesia E: **Monte-Carlo simulations of surface and gas phase diffusion in complex porous structures.** *Chemical Engineering Science* 2003, **58**:4605-4617.
120. Kainourgiakis ME, Kikkinides ES, Stubos AK, Kanellopoulos NK: **Simulation of self-diffusion of point-like and finite-size tracers in**

- stochastically reconstructed Vycor porous glasses. *Journal of Chemical Physics* 1999, **111**:2735-2743.
121. Kainourgiakis ME, Steriotis TA, Kikkinides ES, Romanos G, Stubos AK: **Adsorption and diffusion in nanoporous materials from stochastic and process-based reconstruction techniques.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2002, **206**:321-334.
122. Kikkinides ES, Stoitsas KA, Zaspalis VT, Burganos VN: **Simulation of structural and permeation properties of multi-layer ceramic membranes.** *Journal of Membrane Science* 2004, **243**:133-141.
123. Burganos VN: **Gas diffusion in random binary media.** *Journal of Chemical Physics* 1998, **109**:6772-6779.
124. Sotirchos SV, Burganos VN: **Analysis of multicomponent diffusion in pore networks.** *AIChE Journal* 1988, **34**:1106-1118.
125. Sotirchos SV, Burganos VN: **Intraparticle diffusion and char combustion.** *Chemical Engineering Science* 1986, **41**:1599-1609.
126. Tassopoulos M, Rosner DE: **Simulation of vapor diffusion in anisotropic particulate deposits.** *Chemical Engineering Science* 1992, **47**:421-443.
127. Tomadakis MM, Sotirchos SV: **Knudsen diffusivities and properties of structures of unidirectional fibers.** *AIChE Journal* 1991, **37**:1175-1186.
128. Kainourgiakis ME, Kikkinides ES, Steriotis TA, Stubos AK, Tzevelekos KP, Kanellopoulos NK: **Structural and transport properties of alumina porous membranes from process-based and statistical reconstruction techniques.** *Journal of Colloid and Interface Science* 2000, **231**:158-167.
129. Kainourgiakis ME, Kikkinides ES, Stubos AK: **Diffusion and flow in porous domains constructed using process-based and stochastic techniques.** *Journal of Porous Materials* 2002, **9**:141-154.
130. Melkote RR, Jensen KF: **Computation of transition and molecular diffusivities in fibrous media.** *AIChE Journal* 1992, **38**:56-66.
131. Melkote RR, Jensen KF: **Gas diffusion in random-fiber substrates.** *AIChE Journal* 1989, **35**:1942-1952.
132. Jeans JH: *The Dynamical Theory of Gases*. London: Cambridge; 1925.
133. Kennard EH: *Kinetic Theory of Gases* 1938.

134. Bird R, Stewart W, Lightfoot E: *Transport Phenomena* edn 2nd: John Wiley and Sons; 2007.
135. Cowling SCaT: *Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* edn 2nd: Cambridge University Press; 1951.
136. Tomadakis MM, Sotirchos SV: **Effective diffusivities and conductivities of random dispersions of nonoverlapping and partially overlapping unidirectional fibers.** *Journal of Chemical Physics* 1993, **99**:9820-9827.
137. Roache P: *Fundamentals of Computational Fluid Dynamics*. Albuquerque: Hermosa Publishers; 1998.
138. Kikkinides ES, Burganos VN: **Permeation properties of three-dimensional self-affine reconstructions of porous materials.** *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* 2000, **62**:6906-6915.
139. Chorin AJ: **A numerical method for solving incompressible viscous flow problems.** *Journal of Computational Physics* 1967, **2**:12-26.
140. Zhu Y, Fox PJ, Morris JP: **A pore-scale numerical model for flow through porous media.** *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics* 1999, **23**:881-904.
141. Ketcham RA, Iturrino GJ: **Nondestructive high-resolution visualization and measurement of anisotropic effective porosity in complex lithologies using high-resolution X-ray computed tomography.** *Journal of Hydrology* 2005, **302**:92-106.
142. Coles ME, Hazlett RD, Muegge EL, Jones KW, Andrews B, Dowd B, Siddons P, Peskin A, Spanne P, Soll W: **Developments in synchrotron X-ray microtomography with applications to flow in porous media.** *Spe Reservoir Evaluation & Engineering* 1998, **1**:288-296.
143. Coles ME, Hazlett RD, Spanne P, Soll WE, Muegge EL, Jones KW: **Pore level imaging of fluid transport using synchrotron X-ray microtomography.** *Journal of Petroleum Science and Engineering* 1998, **19**:55-63.
144. Fredrich JT, Menendez B, Wong TF: **Imaging the Pore Structure of Geomaterials.** *Science* 1995, **268**:276.

145. Spanne P, Thovert JF, Jacquin CJ, Lindquist WB, Jones KW, Adler PM: **Synchrotron computed microtomography of porous media: Topology and transports.** *Phys. Rev. Lett.* 1994, **73**:2001.
146. Mathews T, Matthews GP, Ridgway CJ, Moss AK: **Measurement of Void Size Correlation in Inhomogeneous Porous Media.** *Transport in Porous Media* 1997, **28**:135-158.
147. Jiang Z, Wu K, Couples G, Van Dijke MIJ, Sorbie KS, Ma J: **Efficient extraction of networks from three-dimensional porous media.** *Water Resources Research* 2007, **43**.
148. Knackstedt M, Arns C, Saadatfar M, Senden T, Sakellariou A, Sheppard A, Sok R, Schrof W, Steininger H: **Virtual materials design: Properties of cellular solids derived from 3D tomographic images.** *Advanced Engineering Materials* 2005, **7**:238-243.
149. Prodanovic M, Lindquist WB, Seright RS: **Porous structure and fluid partitioning in polyethylene cores from 3D X-ray microtomographic imaging.** *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, **298**:282-297.
150. Sakellariou A, Arns CH, Sheppard AP, Sok RM, Averdunk H, Limaye A, Jones AC, Senden TJ, Knackstedt MA: **Developing a virtual materials laboratory.** *Materials Today* 2007, **10**:44-51.
151. Bakke S, Øren PE: **3-D pore-scale modelling of heterogeneous sandstone reservoir rocks and quantitative analysis of the architecture, geometry and spatial continuity of the pore network.** *SPE Proceedings, SPE 35479* 1996, European 3-D Reservoir Modelling Conference, Stavanger, Norway.
152. Bakke S, Øren PE: **3-d Pore-scale Modeling of Sandstones and Flow Simulations in Pore Networks.** *SPE Journal* 1997, **2**:136.
153. Øren PE, Bakke S: **Reconstruction of Berea sandstone and pore-scale modelling of wettability effects.** *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2003, **39**:177-199.
154. Øren PE, Bakke S: **Process based reconstruction of sandstones and prediction of transport properties.** *Transport in Porous Media* 2002, **46**:311-343.

155. Øren PE, Bakke S, Arntzen OJ: **Extending Predictive Capabilities to Network Models.** *SPE Journal* 1998, :SPE 38880.
156. Oren PE, Bakke S, Held R: **Direct pore-scale computation of material and transport properties for North Sea reservoir rocks.** *Water Resources Research* 2007, **43**:11.
157. Blunt M, Hilpert M: **Special issue - Pore-scale modeling - Editorial.** *Advances in Water Resources* 2001, **24**:231-232.
158. Bryant S, Blunt M: **Prediction of Relative Permeability in Simple Porous Media.** *Phys. Rev. A* 1992, **46**:2004.
159. Bryant SL, Mellor DW, Cade CA: **Physically Representative Network Models of Transport in Porous Media.** *AIChE Journal* 1993, **39**:387.
160. Gelb LD, Gubbinst KE: **Characterization of porous glasses: Simulation models, adsorption isotherms, and the Brunauer-Emmett-Teller analysis method.** *Langmuir* 1998, **14**:2097-2111.
161. Kansal AR, Torquato S, Stillinger FH: **Computer generation of dense polydisperse sphere packings.** *Journal of Chemical Physics* 2002, **117**:8212-8218.
162. Kassner ME, Nemat-Nasser S, Suo Z, Bao G, Barbour JC, Brinson LC, Espinosa H, Gao H, Granick S, Gumbsch P, et al.: **New directions in mechanics.** *Mechanics of Materials* 2005, **37**:231-259.
163. Maier RS, Kroll DM, Kutsovsky YE, Davis HT, Bernard RS: **Simulation of flow through bead packs using the lattice Boltzmann method.** *Physics of Fluids* 1998, **10**:60-74.
164. Kraynik AM, Reinelt DA, Van Swol F: **Structure of random monodisperse foam.** *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 2003, **67**.
165. Kraynik AM, Reinelt DA, Van Swol F: **Structure of random foam.** *Physical Review Letters* 2004, **93**.
166. Kraynik AM, Reinelt DA, Van Swol F: **Structure of random bidisperse foam.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2005, **263**:11-17.
167. Bernal JD: **A geometrical approach to the structure Of liquids.** *Nature* 1959, **183**:141-147.

168. Visscher WM, Bolsterli M: **Random packing of equal and unequal spheres in two and three dimensions.** *Nature* 1972, **239**:504-507.
169. Finney JL: **Modelling the structures of amorphous metals and alloys.** *Nature* 1977, **266**:309-314.
170. Finney JL, Bernal JD: **Random close packing and the heats of fusion of simple liquids.** *Nature* 1967, **213**:1079-1082.
171. Bernal JD, Finney JL: **Random packing of spheres in non-rigid containers [9].** *Nature* 1967, **214**:265-266.
172. Bernal JD, Finney JL: **Random close packing and the heats of fusion of argon at high pressures [7].** *Nature* 1967, **215**:269-270.
173. Inamuro T, Konishi N, Ogino F: **Galilean invariant model of the lattice Boltzmann method for multiphase fluid flows using free-energy approach.** *Computer Physics Communications* 2000, **129**:32-45.
174. Bryant S, Mason G, Mellor D: **Quantification of spatial correlation in porous media and its effect on mercury porosimetry.** *Journal of Colloid and Interface Science* 1996, **177**:88-100.
175. Roberts AP, Knackstedt MA: **Structure-property correlations in model composite materials.** *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* 1996, **54**:2313-2328.
176. Torquato S, Stillinger FH: **Toward the jamming threshold of sphere packings: Tunneled crystals.** *Journal of Applied Physics* 2007, **102**:8.
177. Torquato S, Uche OU, Stillinger FH: **Random sequential addition of hard spheres in high Euclidean dimensions.** *Physical Review E* 2006, **74**:16.
178. Lubachevsky BD, Stillinger FH, Pinson EN: **Disks vs. spheres: Contrasting properties of random packings.** *Journal of Statistical Physics* 1991, **64**:501-524.
179. Lubachevsky BD: **Fast simulation of multicomponent dynamic systems.** *Bell Labs Technical Journal* 2000, **5**:134-156.
180. Lubachevsky BD, Graham RL: **Dense packings of $3k(k+1)+1$ equal disks in a circle for $k=1, 2, 3, 4,$ and 5 .** In *Computing and Combinatorics*. Edited by: Springer-Verlag Berlin; 1995:303-312. Lecture Notes in Computer Science, vol 959.]

181. Chaikin PM, Donev A, Man WN, Stillinger FH, Torquato S: **Some observations on the random packing of hard ellipsoids.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, **45**:6960-6965.
182. Donev A, Connelly R, Stillinger FH, Torquato S: **Underconstrained jammed packings of nonspherical hard particles: Ellipses and ellipsoids.** *Physical Review E* 2007, **75**:32.
183. Allen MP, Tildesley DJ: *Computer Simulation of Liquids*. New York: Oxford University Press; 1987.
184. Rapaport DC: *The Art of Molecular Dynamics Simulation* edn 2. Cambridge: Cambridge University Press; 2004.
185. Standish N, Borger DE: **The porosity of particulate mixtures.** *Powder Technology* 1979, **22**:121-125.
186. Dodds J, Kuno H: **Computer simulation and statistical geometric model for contacts in binary random two dimensional disk packings.** *Nature* 1977, **266**:614-615.
187. Dodds JA: **The pressure required to displace the meniscus in the neck formed by three unequal spheres with a non-symmetrical spacing between them.** *Powder Technology* 1978, **20**:61-65.
188. Maier RS, Kroll DM, Bernard RS, Howington SE, Peters JF, Davis HT: **Pore-scale simulation of dispersion.** *Physics of Fluids* 2000, **12**:2065-2079.
189. Roberts JN, Schwartz LM: **Grain Consolidation and Electrical Conductivity in Porous Media.** *Phys. Rev. B* 1985, **31**:5990.
190. Thovert JF, Salles J, Adler PM: **Computerized Chracterization of the Geometry of Real Porous Media: Their Discretization, Analysis and Interpretation.** *J. Microscopy* 1993, **170**:65.
191. Adler PM, Jacquin CG, Quiblier JA: **Flow in simulated porous media.** *Int. J. Multiphase Flow* 1990, **16**:691.
192. Ramsay JDF: **Characterization of the pore structure of membranes.** *MRS Bulletin* 1999, **24**:36-40.
193. Joshi MY: **A class of stochastic models for porous media.** *A Class of Stochastic Models for Porous Media* 1974.

194. Quiblier JA: **A new three-dimensional modeling technique for studying porous media.** *Journal of Colloid and Interface Science* 1984, **98**:84-102.
195. Salles J, Thovert JF, Adler PM: **Transports in Reconstructed Porous Media.** In *Characterization of Porous Solids Iii*. Edited by: Elsevier Science Publ B V; 1994:211-223. Studies in Surface Science and Catalysis, vol 87.]
196. Crossley PA, Schwartz LM, Banavar JR: **Image-based models of porous media: Application to Vycor glass and carbonate rocks.** *Applied Physics Letters* 1991, **59**:3553-3555.
197. Ioannidis MA, Kwiecien MJ, Chatzis I: **Electrical Conductivity and Percolation Aspects of Statistically Homogeneous Porous Media.** *Transport in Porous Media* 1997, **29**:61-83.
198. Ioannidis MA, Chatzis I, Kwiecien MJ: **Computer enhanced core analysis for petrophysical properties.** *Journal of Canadian Petroleum Technology* 1999, **38**:18-24.
199. Diaz I, Gonzalez-Pena V, Marquez-Alvarez C, Kikkinides ES: **Transmission electron microscopy combined with stochastic reconstruction methods for structural characterization of porous alumina synthesized via non-ionic surfactant-templating route.** *Microporous and Mesoporous Materials* 2004, **68**:11-19.
200. Mandelbrot BB, Van Ness JW: **Fractional Brownian motions, fractional noises and applications.** *SIAM Rev.* 1968, **10**:422-437.
201. Kikkinides ES, Burganos VN: **Structural and flow properties of binary media generated by fractional Brownian motion models.** *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* 1999, **59**:7185-7194.
202. Sundararaghavan V, Zabarar N: **Classification and reconstruction of three-dimensional microstructures using support vector machines.** *Computational Materials Science* 2005, **32**:223-239.
203. Ganapathysubramanian B, Zabarar N: **A non-linear dimension reduction methodology for generating data-driven stochastic input models.** *Journal of Computational Physics* 2008, **227**:6612-6637.

204. Kumar NC, Matous K, Geubelle PH: **Reconstruction of periodic unit cells of multimodal random particulate composites using genetic algorithms.** *Computational Materials Science* 2008, **42**:352-367.
205. Kirkpatrick S, Gelatt Jr CD, Vecchi MP: **Optimization by simulated annealing.** *Science* 1983, **220**:671-680.
206. Yeong CLY, Torquato S: **Reconstructing random media.** *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* 1998, **57**:495-506.
207. Manwart C, Hilfer R: **Reconstruction of random media using Monte Carlo methods.** *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* 1999, **59**:5596-5599.
208. Torquato S: **Modeling of physical properties of composite materials.** *International Journal of Solids and Structures* 2000, **37**:411-422.
209. Sahimi M: **Flow Phenomena in Rocks: From Continuum Models to Fractals, Percolation, Cellular Automata and Simulated Annealing** *Rev. Mod. Phys.* 1993, **65**:1393.
210. Biswal B, Oren PE, Held RJ, Bakke S, Hilfer R: **Stochastic multiscale model for carbonate rocks.** *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 2007, **75**.
211. Cule D, Torquato S: **Generating random media from limited microstructural information via stochastic optimization.** *Journal of Applied Physics* 1999, **86**:3428-3437.
212. Manwart C, Hilfer R: **Numerical simulation of creeping fluid flow in reconstruction models of porous media.** *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 2002, **314**:706-713.
213. Manwart C, Torquato S, Hilfer R: **Stochastic reconstruction of sandstones.** *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* 2000, **62**:893-899.
214. Sheehan N, Torquato S: **Generating microstructures with specified correlation functions.** *Journal of Applied Physics* 2001, **89**:53-60.
215. Talukdar MS, Torsaeter O, Ioannidis MA, Howard JJ: **Stochastic reconstruction of chalk from 2D images.** *Transport in Porous Media* 2002, **48**:101-123.

216. Goel A, Arns CH, Holmstad R, Gregersen Ψ W, Bauget F, Averdunk H, Sok RM, Sheppard AP, Knackstedt MA: **Analysis of the impact of papermaking variables on the structure and transport properties of paper samples by X-ray microtomography.** *Journal of Pulp and Paper Science* 2006, **32**:111-122.
217. Talukdar MS, Torsaeter O: **Reconstruction of chalk pore networks from 2D backscatter electron micrographs using a simulated annealing technique.** *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2002, **33**:265-282.
218. Martys N, Torquato S, Bentz D: **Universal scaling of fluid permeability for sphere packings.** *Phys. Rev. E* 1994, **50**:403.
219. Tschumperle D: **Curvature-preserving regularization of multi-valued images using PDE's.** In *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*. Edited by; 2006:295-307. vol 3952 LNCS.]
220. Tschumperle D, Deriche R: **Diffusion PDEs on vector-valued images.** *IEEE Signal Processing Magazine* 2002, **19**:16-25.
221. Bekri S, Xu K, Yousefian F, Adler PM, Thovert JF, Muller J, Iden K, Psyllos A, Stubos AK, Ioannidis MA: **Pore geometry and transport properties in North Sea chalk.** *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2000, **25**:107-134.
222. Gaviglio P, Adler P, Thovert JF, Vandycke S, Bergerat F, Bekri S, Lestideau R: **Grain-scale microstructures and physical properties of faulted chalk.** *Bulletin de la Societe Geologique de France* 1997, **168**:727-739.
223. Jin G, Torres-Verdin C, Radaelli F, Rossi E: **Experimental validation of pore-level calculations of static and dynamic petrophysical properties of clastic rocks.** In *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Anaheim, CA*: 2007:527-539.
224. Kainourgiakis ME, Kikkinides ES, Stubos AK, Kanellopoulos NK: **Adsorption-desorption gas relative permeability through mesoporous media - network modelling and percolation theory.** *Chemical Engineering Science* 1998, **53**:2353-2364.

225. Lock PA, Jing X, Zimmerman RW, Schlueter EM: **Predicting the permeability of sandstone from image analysis of pore structure.** *Journal of Applied Physics* 2002, **92**:6311-6319.
226. Arns CH, Knackstedt MA, Martys NS: **Cross-property correlations and permeability estimation in sandstone.** *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 2005, **72**:1-12.
227. Keehm Y, Sternlof K, Mukerji T: **Flow properties of compaction bands in sandstone: Permeability estimation using computational rock physics method.** In *SEG Technical Program Expanded Abstracts*. Edited by; 2006:1851-1855. vol 25.]
228. Lee DS, Lee JH, Kim J, Lee HW, Song HS: **Tuning of the microstructure and electrical properties of SOFC anode via compaction pressure control during forming.** *Solid State Ionics* 2004, **166**:13-17.
229. Mukhopadhyay A, Basu B: **Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: A review.** *International Materials Reviews* 2007, **52**:257-288.
230. Ragulya AV: **Consolidation of ceramic nanopowders.** *Advances in Applied Ceramics* 2008, **107**:118-134.
231. Ross JW, Miller WA, Weatherly GC: **Computer simulation of sintering in powder compacts.** *Acta Metallurgica* 1982, **30**:203-212.
232. Tassopoulos M, Rosner DE: **Microstructural descriptors characterizing granular deposits.** *AIChE Journal* 1992, **38**:15-25.
233. Gilabert FA, Roux JN, Castellanos A: **Computer simulation of model cohesive powders: Plastic consolidation, structural changes, and elasticity under isotropic loads.** *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 2008, **78**.
234. Kuang X, Carotenuto G, Nicolais L: **Review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures.** *Advanced Performance Materials* 1997, **4**:257-274.