



Σχολή Θετικών Επιστημών & Τεχνολογίας

Μεταπτυχιακές Σπουδές στα Μαθηματικά

Διπλωματική Εργασία

«Μαθηματικά Μοντέλα για τη Διάβρωση Δομικών Λίθων

Ιστορικών Μνημείων»

ΠΕΡΙΚΛΗΣ ΧΑΛΜΟΥΚΗΣ

Επιβλέπων καθηγητής: Χρήστος Νικολόπουλος

Πάτρα, Μάιος 2024

© Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 2024

Η παρούσα Εργασία καθώς και τα αποτελέσματα αυτής, αποτελούν συνιδιοκτησία του ΕΑΠ και του φοιτητή, Περικλή Χαλμούκη ο καθένας από τους οποίους έχει το δικαίωμα ανεξάρτητης χρήσης, αναπαραγωγής και αναδιανομής τους (στο σύνολο ή τμηματικά) για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, σε κάθε περίπτωση αναφέροντας τον τίτλο και το συγγραφέα της Εργασίας καθώς και το όνομα του ΕΑΠ όπου εκπονήθηκε.



Μαθηματικά Μοντέλα για τη Διάβρωση Δομικών Λίθων
Ιστορικών Μνημείων

Περικλής Χαλμούκης

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής Α:
Χρήστος Νικολόπουλος
«Αναπληρωτής Καθηγητής
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Μαθηματικών
Πανεπιστήμιο Αιγαίου»

Επιβλέπων Καθηγητής Β:
Νικόλαος Καραχάλιος
«Καθηγητής Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Μαθηματικών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας»

Πάτρα, Μάιος 2024

*Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή μου κ.Χρήστο Νικολόπουλο
και αφιερώνω την εργασία μου στον γιο μου Διονύση .*

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετάμε το ζήτημα της μαθηματικής μοντελοποίησης της διάβρωσης δομικών λίθων ιστορικών μνημείων και συγκεκριμένα του μαρμάρου. Αρχικά περιγράφονται οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία της διάβρωσης και ο τρόπος με τον οποίο επεκτείνεται πάνω στο μάρμαρο. Επειδή το μοντέλο που θα κατασκευαστεί ανήκει στην κατηγορία προβλημάτων κινούμενου συνόρου, γίνεται αναφορά στα συγκεκριμένα προβλήματα Stefan και επιχειρείται η επίλυσή τους με τη μέθοδο της λύσης ομοιότητας. Έπειτα, με βάση τη χημική διεργασία κατασκευάζονται οι εξισώσεις που εκφράζουν το πρόβλημα. Αυτό διέπεται από ένα σύστημα μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν την επιρροή του SO_2 και της σχετικής υγρασίας κατά τη διάβρωση καθώς και από τις αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες και συνθήκες Stefan. Εφόσον διατυπωθεί το πρόβλημα με όλες τις απαραίτητες παραμέτρους και συνθήκες που το περιγράφουν, επιχειρείται η διαδικασία επίλυσής του. Για την εξαγωγή των αριθμητικών αποτελεσμάτων, θα χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο της κανονικοποίησης, τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών, ενώ για τη διενέργεια των προσομοιώσεων θα χρησιμοποιήσουμε το λογισμικό Matlab.

Λέξεις – Κλειδιά

Διάβρωση, Μάρμαρο, Θείωση, Γύψος, Προβλήματα κινούμενου συνόρου, Κανονικοποίηση, Μέθοδος πεπερασμένων διαφορών.

Abstract

In this scientific paper, we study the issue of mathematical modeling of monuments' corrosion and specifically of marble. First of all, the chemical reactions, that occur during corrosion, will be described and how these expand on marble. Since the model that will be built belongs to the category of moving boundary problems or Stefan problems, a related reference will be made. It needs to be noted that, the equations that capture the problem will be functioned, based on the chemical process. This is governed by a system of nonlinear differential equations describing the influence of sulfur dioxide, relative humidity during corrosion as well as the corresponding boundary conditions and Stefan conditions. Once the problem is formulated with all the necessary parameters and conditions that describe it, the process of solving will be attempted. In order to present the numerical results, we will use the method of nondimensionalization and the finite difference method, while to conduct the required simulations, we will use the software, Matlab.

Keywords

Corrosion, Marble, Sulfation, Gypsum, Moving boundary problems, Nondimensionalization, Finite difference method.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	v
Abstract.....	vi
Περιεχόμενα.....	vii
Κατάλογος Εικόνων/Σχημάτων.....	ix
Κατάλογος Πινάκων.....	x
Κεφάλαιο 1:Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 2:Χημική Διεργασία της Διάβρωσης του Μαρμάρου.....	4
2.1 Κανονική και Όξινη Βροχή.....	4
2.2 Η Όξινη Προσβολή του Μαρμάρου.....	4
2.3 Η Γυψοποίηση.....	5
Κεφάλαιο 3: Το Πρόβλημα Stefan.....	7
3.1 Μονή Φάση.....	7
3.2 Διπλή Φάση.....	9
3.3 Η Συνθήκη Stefan.....	10
3.4 Λύση Ομοιότητας Προβλήματος Stefan.....	11
Κεφάλαιο 4: Μαθηματική Μοντελοποίηση για τη Διάβρωση του Μαρμάρου.....	16
4.1 Μεταβολή στον Όγκο του Δείγματος.....	16
4.2 Θείωση.....	18
4.2.1 Θείωση με Πλήρη Ταχύτητα.....	19
4.2.2 Θείωση με Περιορισμένη Ταχύτητα.....	21
4.3 Lagrangian Αναπαράσταση.....	22
4.4 Κανονικοποίηση του Προβλήματος.....	25
4.4.1 Κανονικοποίηση του Προβλήματος της Ροής του SO ₂	26
4.4.2 Κανονικοποίηση του Προβλήματος του H ₂ O.....	27

4.4.3 Κανονικοποίηση του Προβλήματος της Ροής του SO ₂ και του H ₂ O σε Κατάσταση Περιορισμένης Ταχύτητας.....	28
4.5 Μετασχηματισμός σε Σταθερό Χωρίο.....	30
Κεφάλαιο 5: Αριθμητική Επίλυση του Μοντέλου.....	32
5.1 Μέθοδος των Πεπερασμένων Διαφορών.....	32
5.2 Ανάλυση Ευστάθειας.....	37
5.3 Κατασκευή Αριθμητικού Σχήματος για το Μοντέλο μας.....	39
5.3.1 Περίπτωση Πλήρους Ταχύτητας.....	40
5.3.2 Περίπτωση Περιορισμένης Ταχύτητας.....	41
5.4 Προσομοίωση του Μοντέλου.....	42
5.4.1 Σύγκριση με τις Στάσιμες Λύσεις.....	58
5.4.2 Το Θερμικό Πρόβλημα.....	60
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα.....	62
Βιβλιογραφία.....	63
Παράρτημα Α.....	64
Παράρτημα Β.....	68
Παράρτημα Γ.....	71

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Εικόνα 1 Οι Καρυάτιδες.....	1
Εικόνα 2 Δείγμα επιφάνειας μαρμάρου σε εργαστηριακές συνθήκες.....	6
Σχήμα 3.1 Απλό πρόβλημα Stefan.....	7
Σχήμα 3.2 Γραφική παράσταση της διεπιφάνειας.....	8
Σχήμα 3.3 Συνθήκη Stefan.....	10
Σχήμα 4.1 Ανάπτυξη εσωτερικών και εξωτερικών συνόρων.....	17
Σχήμα 5.1 Τα σημεία (x_i, t_j) του χωρίου $[0,1] \times [0, T]$	36
Σχήμα 5.2 Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου.....	45
Σχήμα 5.3 Γραφική παράσταση για την μεταβολή του SO_2	46
Σχήμα 5.4 Γραφική παράσταση για την μεταβολή της υγρασίας.....	47
Σχήμα 5.5 Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου.....	48
Σχήμα 5.6 Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου.....	49
Σχήμα 5.7 Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου.....	50
Σχήμα 5.8 Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου.....	51
Σχήμα 5.9 Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 2 έτη.....	52
Σχήμα 5.10 Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 5 έτη.....	52
Σχήμα 5.11 Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 10 έτη.....	53
Σχήμα 5.12 Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 20 έτη.....	53
Σχήμα 5.13 Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 30 έτη.....	54
Σχήμα 5.14 Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 50 έτη.....	54
Σχήμα 5.15 Εξέλιξη της γύψου με σχετική υγρασία 74%.....	56
Σχήμα 5.16 Εξέλιξη της γύψου με σχετική υγρασία 46%.....	57
Σχήμα 5.17 Εξέλιξη της γύψου στην προσέγγιση των στάσιμων λύσεων.....	59

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 5.1 Πίνακας παραμέτρων.....	43
Πίνακας 5.2 Ανακεφαλαίωση συντελεστών κανονικοποίησης.....	44

Κεφάλαιο 1.Εισαγωγή

Η ζωντανή ιστορία μιας χώρας είναι κυρίως τα αρχαιότερα μνημεία αυτής, τα αρχαιολογικά ευρήματα, οι ενεπίγραφες πλάκες, τα έργα τέχνης κάθε εποχής που διατηρήθηκαν ή ήρθαν στην επιφάνεια.



Εικόνα 1. Οι Καρυάτιδες

Η εικόνα με τις Καρυάτιδες στο διάσημο Ερέχθειο της Ακρόπολης στέκει ως μαρτυρία μιας ανεκτίμητης πολιτιστικής κληρονομιάς. Η προστασία των αποδεικτικών αυτών στοιχείων της ιστορίας και του πολιτισμού δεν αποτελεί μόνο επιτακτική ανάγκη αλλά εθνικό χρέος και ένδειξη σεβασμού της ιστορίας μας.

Η λίστα των μεγάλων μνημείων και τοιχογραφιών με σοβαρές φθορές από αμέλεια ή ακόμη και σκόπιμα, έχει δραματικά μεγαλώσει. Η φονικότερη επίθεση έχει προέρθει τις τελευταίες δεκαετίες, από έναν σιωπηλό εχθρό, την ατμοσφαιρική ρύπανση. Μνημεία, όπως ο ναός Taj Mahal στην Agra, στέκουν άθικτα γιατί βρίσκονται σε περιοχές μη ρυπασμένες.

Το μάρμαρο ήταν αυτό που χρησιμοποιήθηκε σε μεγαλύτερη κλίμακα, γι' αυτό στη συγκεκριμένη εργασία γίνεται μελέτη του μηχανισμού διάβρωσής του. Βέβαια η χημεία έχει τον πρώτο λόγο να αποκαλύψει τις αιτίες της διάβρωσης του μαρμάρου. Η εκτίμηση

των χημικών διαδικασιών εμπλέκεται και στην διάβρωση αλλά και στην αποκατάσταση του μαρμάρου. Τι μπορούν όμως να πουν τα μαθηματικά για τη σκληρή μάχη των μνημείων ενάντια στην ατμοσφαιρική ρύπανση;

Η μαθηματική μοντελοποίηση μπορεί να μας οδηγήσει να κατανοήσουμε καλύτερα την σχετική σπουδαιότητα των διαδικασιών που εμπλέκονται ταυτόχρονα. Μοντέλα, μπορεί να βοηθήσουν να προβλέψουμε την εξέλιξη του φαινομένου και την εξάρτησή του από διακυμάνσεις σε βασικές φυσικές ποσοτικές παραμέτρους (ατμοσφαιρική πίεση, θερμοκρασία, σχετική υγρασία, βροχόπτωση και φυσικά συγκεντρώσεις των ρύπων). Σαν συνέπεια, η μαθηματική μοντελοποίηση μπορεί να υπηρετήσει στη βάση προσδιορισμού μιας βέλτιστης στρατηγικής για την αποκατάσταση ή ακόμη και πρόληψης. Πηγαίνοντας ένα βήμα παρακάτω, ένα μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην πρόβλεψη του αποτελέσματος των ειδικών τεχνικών αποκατάστασης.

Επομένως, προκύπτει η αναγκαιότητα της δημιουργίας ενός μοντέλου, που θα μπορεί να προσομοιώσει αυτήν την διαδικασία, να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες και να αποτελεί έναν μηχανισμό πρόβλεψης με ικανοποιητική προσέγγιση. Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου, το οποίο θα περιγράφει την εξέλιξη της φθοράς που προκαλείται στο υλικό λόγω της έκθεσής του σε όξινο περιβάλλον. Ένα τέτοιο μαθηματικό μοντέλο εντάσσεται στην κατηγορία προβλημάτων κινούμενου συνόρου ή προβλημάτων Stefan, προς τιμήν του Φυσικού Josef Stefan, ο οποίος το 1890 ασχολήθηκε με την τήξη του πάγου [1]. Αποτελούν ειδική κατηγορία συνοριακών προβλημάτων, δηλαδή προβλημάτων που πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένες συνθήκες στο σύνορο ενός καθορισμένου χωρίου με την διαφορά ότι ο προσδιορισμός αποτελεί μέρος του προβλήματος. Δύο επιπλέον συνθήκες πρέπει να ικανοποιούνται πάνω στο κινούμενο σύνορο. Η μία για τον προσδιορισμό αυτού του συνόρου γνωστή και ως συνθήκη Stefan και η άλλη για την ολοκλήρωση της λύσης της μερικής διαφορικής εξίσωσης. Ο όρος πρόβλημα κινούμενου συνόρου σχετίζεται με προβλήματα του οποίου είναι χρονικά εξαρτώμενα και η θέση του συνόρου εκφράζεται ως μία συνάρτηση του χρόνου και του χώρου. Τέτοιου είδους προβλήματα συνήθως απαιτούν τη λύση μιας παραβολικής μερικής διαφορικής εξίσωσης.

Το μοντέλο που θα αναπτυχθεί στην παρούσα εργασία είναι βασισμένο στις κύριες χημικές διεργασίες που συμβαίνουν στο μάρμαρο λόγω της διάβρωσης και αποτελεί ένα πρόβλημα με κινούμενο σύνορο. Θα επικεντρωθούμε στην αναλυτική διατύπωση των εξισώσεων που

περιγράφουν το μοντέλο και θα απλοποιήσουμε τις παραπάνω εξισώσεις με κατάλληλη κανονικοποίηση. Στη συνέχεια με κατάλληλα επιλεγμένη αριθμητική μέθοδο, θα εξάγουμε αριθμητικά δεδομένα και σχήματα που αποτυπώνουν την εξέλιξη της διάβρωσης.

Κεφάλαιο 2: Χημική διεργασία της διάβρωσης του μαρμάρου

2.1 Κανονική και όξινη βροχή

Το καθαρό νερό H_2O έχει pH 7 και είναι ουδέτερο. Εν τούτοις η κανονική βροχή έχει pH 6 και είναι ελαφρώς όξινη. Αυτό οφείλεται στη φυσιολογική ύπαρξη διοξειδίου του άνθρακα CO_2 στην ατμόσφαιρα, το οποίο αντιδρά με το νερό και παράγεται ανθρακικό οξύ H_2CO_3 .

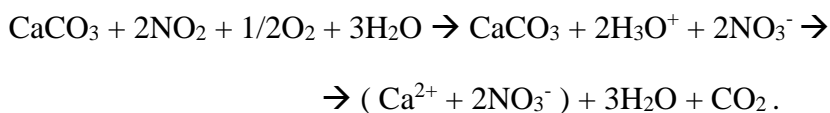
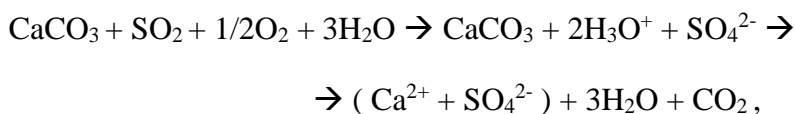
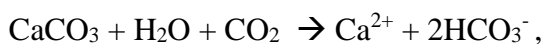
Τον όρο "όξινη βροχή" χρησιμοποίησε για πρώτη φορά το 1865 ο Άγγλος χημικός Robert Smith όταν παρατήρησε τη σχέση μεταξύ της ρυπασμένης ατμόσφαιρας του Λονδίνου και τον όξινο χαρακτήρα των βροχοπτώσεών της και έγραψε: "Παρατηρείται συχνά ότι οι πέτρες των κτηρίων θρυμματίζονται πιο εύκολα σε μεγάλες πόλεις όπου καίγεται πολύ κάρβουνο".

Η όξινη βροχή έχει pH από 2 (όξινη) έως 5 (λίγο όξινη). Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη αερίων ρύπων στην ατμόσφαιρα, που εκλύονται από τις βιομηχανίες, τις κεντρικές θερμάνσεις των σπιτιών, τα αυτοκίνητα κ.α. Οι κυριότεροι ρύποι που προκαλούν την όξινη βροχή είναι το διοξείδιο του θείου SO_2 και τα οξείδια του αζώτου NO_x , τα οποία αντιδρώντας με το νερό μετατρέπονται σε H_2SO_4 & HNO_3 αντίστοιχα.

2.2 Η όξινη προσβολή του μαρμάρου

Στην πετρολογία το μάρμαρο ορίζεται ως το πέτρωμα που έχει προέλθει από ασβεστόλιθο με αποκρυστάλλωση του ορυκτού του τελευταίου, δηλαδή του ασβεστίτη $CaCO_3$ [6]. Δύο είναι οι κύριες μορφές διάβρωσης στο μάρμαρο: η όξινη προσβολή στα σημεία που βρέχονται από το νερό της βροχής και η γυψοποίηση στα σημεία που δεν βρέχονται. Τα οξείδια του θείου παίζουν σημαντικό ρόλο και στις δύο. Το νερό της βροχής, όταν έρχεται σε επαφή με το μάρμαρο το διαλύει και δημιουργεί διαλύματα $CaSO_4$, $CaNO_3$, $Ca(HCO_3)_2$. Η μεγαλύτερη ποσότητα των διαλυμάτων αυτών ξεπλένεται με το νερό της βροχής, ένα μέρος της όμως παραμένει στην πέτρα, όπου μετά το τέλος της βροχής και με την εξάτμιση του νερού, έχουμε ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη καθώς και κρυστάλλωση γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

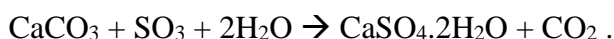
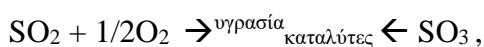
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής: [9]



Ιδιαίτερο ρόλο παίζουν οι επικαθίσεις, που είτε έχουν αποτεθεί στο μάρμαρο με τη βροχή, είτε αποτίθενται κατόπιν ξηρά. Με το πέρασμα του χρόνου, η βροχή αφαιρεί την κρούστα της γύψου, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ρωγμές που οδηγούν σε διάβρωση. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι οι εκτεθειμένες επιφάνειες των κτηρίων και των αγαλμάτων διαλύονται και οι λεπτομέρειες της επιφάνειάς τους π.χ. ανάγλυφα χαρακτηριστικά, περίτεχνη διακόσμηση, χάνονται.

2.3 Η Γυψοποίηση

Στις επιφάνειες του μαρμάρου που δεν βρέχονται, προσροφάται το αέριο SO_2 μαζί με τα προϊόντα της οξειδωσής του καθώς και τα αιωρούμενα σωματίδια μετά από ξηρή απόθεση. Εκεί το SO_2 οξειδώνεται με την παρουσία υγρασίας, με τη συμβολή του CaCO_3 (μεγάλο pH) με την ύπαρξη καταλυτών από τα επικαθίμενα σωματίδια και τέλος με τη βοήθεια θειοοξειδωτικών βακτηριδίων [9]. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η γυψοποίηση ακολουθεί τις εξής αντιδράσεις:

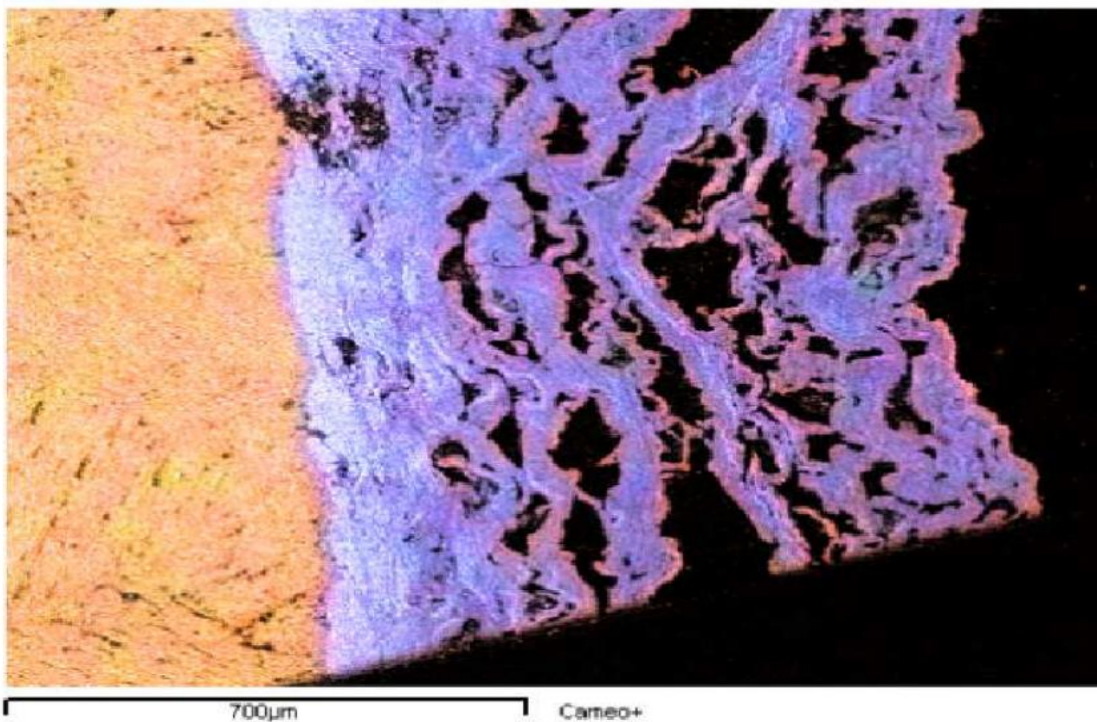


Η γύψος¹ κρυσταλλώνεται πρώτα μέσα στους πόρους του μαρμάρου, όπως έχουν δείξει μικροσκοπικές παρατηρήσεις, γύρω από τους ασβεστιτικούς κρυστάλλους. Εκεί με την κρυστάλλωση και με τον μεγαλύτερο μοριακό όγκο, δημιουργούνται πιέσεις που οδηγούν σε απώλεια της συνοχής. Ανάμεσα σε δύο κύκλους βροχής, η φθορά του μαρμάρου συνεχίζεται με τη γυψοποίησή του από το ατμοσφαιρικό SO_2 . Ιδιαίτερο ρόλο παίζουν οι επικαθίσεις (αιθάλη, ενώσεις μετάλλων), που είτε έχουν αποτεθεί στο μάρμαρο με τη

¹ Στη βιβλιογραφία είναι αποδεκτό η γύψος και ο γύψος, εδώ θα χρησιμοποιήσουμε το θηλυκό γένος.

βροχή, είτε αποτίθενται κατόπιν ξηρά, καθώς και οι σιδηρούχες ενώσεις από το ίδιο το μάρμαρο, γιατί καταλύουν την οξείδωση του SO_2 στην επιφάνεια του μαρμάρου. Στον επόμενο κύκλο βροχής τα προϊόντα διάβρωσης εκπλύνονται, διαλύεται παραπέρα ο ασβεστίτης και έχουμε τον ίδιο κύκλο διάβρωσης από την αρχή. Η κινητική της αντίδρασης του ασβεστίτη με αραιά οξέα επηρεάζεται καθοριστικά από το pH. Μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλ/Χημείας του ΕΜΠ έδειξαν ότι η κινητική της όξινης προσβολής από θειικό οξύ έχει παραβολική εξέλιξη [9].

Το πάχος του στρώματος της γύψου που έχει μετρηθεί, είναι από 1-1,5mm [6][13], ανάλογα με την ποιότητα του μαρμάρου, τον τρόπο κατεργασίας του, την ταχύτητα της γυψοποίησης, το βαθμό προστασίας του από το νερό της βροχής και το μικροκλίμα.

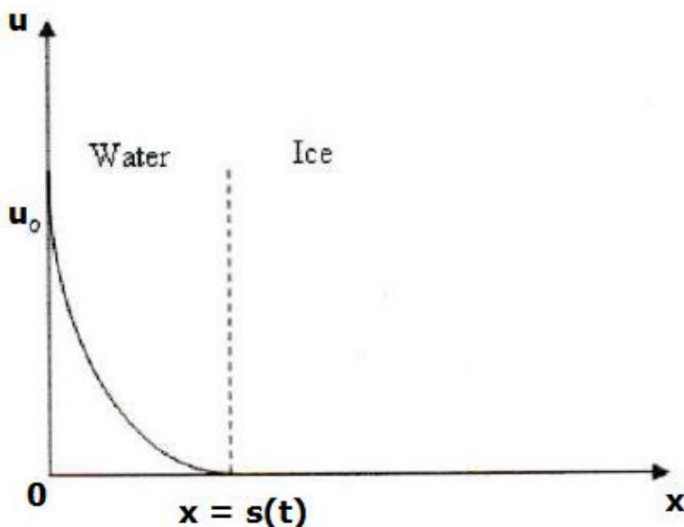


Εικόνα 2. Δείγμα επιφάνειας μαρμάρου εκτεθειμένο για 144 ώρες σε εργαστηριακές συνθήκες. (Ασβεστίτης : δεξιά, Γύψος: αριστερά)

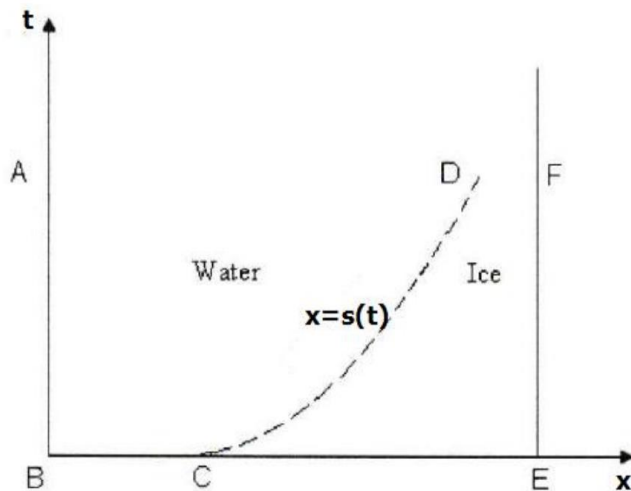
Κεφάλαιο 3: Το πρόβλημα Stefan

3.1 Μονή φάση

Μία απλή εκδοχή του προβλήματος Stefan [1] είναι το λιώσιμο μιας ημιάπειρης πλάκας πάγου, αρχικά σε θερμοκρασία τήξης, η οποία θεωρείται το μηδέν. Στη συνέχεια αυξάνουμε τη θερμοκρασία στην επιφάνεια του πάγου σε μια τιμή πάνω από το μηδέν, την οποία διατηρούμε σταθερή. Το σύνορο της διεπιφάνειας το οποίο λιώνει, κινείται από την επιφάνεια προς το εσωτερικό της πλάκας πάγου και διαχωρίζει μια περιοχή νερού από μια περιοχή πάγου σε θερμοκρασία μηδέν βαθμών όπως στο σχήμα 3.1. Η γραφική παράσταση αυτής της διεπιφάνειας $s(t)$ στους $x-t$ άξονες, φαίνεται στο σχήμα 3.2, όπου η $s(t)$ παριστάνει το πάχος της υγρής φάσης σε χρόνο t και το x την απόσταση μετρημένη σε συντεταγμένες μήκους από την εξωτερική επιφάνεια της πλάκας, $x=0$.



3.1. Απλό Πρόβλημα Stefan



3.2. Γραφική παράσταση της διεπιφάνειας

Αν το $u(x,t)$ συμβολίζει την κατανομή της θερμότητας του νερού σε χρόνο t , το πρόβλημα είναι να βρεθεί το ζευγάρι των αγνώστων $u(x,t)$ & $s(t)$, λύνοντας την εξίσωση θερμότητας

$$cp \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad 0 < x < s(t), \quad t > 0, \quad (3.1)$$

με σταθερή συνοριακή συνθήκη

$$u = u_0, \quad x = 0, \quad t > 0, \quad (3.2)$$

όπου u_0 είναι η σταθερή θερμοκρασία της επιφάνειας της πλάκας με αρχικές συνθήκες

$$u = 0, \quad x > 0, \quad t = 0, \quad (3.3)$$

$$s(0) = 0. \quad (3.4)$$

Στην εξίσωση (3.1) η ειδική θερμότητα c , η πυκνότητα ρ και ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας k θεωρούνται σταθερές σε αυτή την απλή εκδοχή. Δύο ακόμη συνθήκες χρειάζονται στην κινούμενη διεπιφάνεια, η μία για να παρέχει τη δεύτερη συνοριακή συνθήκη, αναγκαία για την επίλυση της δεύτερης τάξης εξίσωσης (3.1) και η άλλη για να καθορίσει την θέση της διεπιφάνειας αυτή καθ' αυτή. Θεωρούμε ότι

$$u = 0, \quad x = s(t), \quad t > 0, \quad (3.5)$$

$$-k \frac{\partial u}{\partial x} = L\rho \frac{ds}{dt}, \quad x = s(t), \quad t > 0, \quad (3.6)$$

όπου L είναι η λανθάνουσα θερμότητα, μετριέται σε Joule και εκφράζει τη θερμότητα που απαιτείται για την τήξη μιας μονάδας μάζας πάγου. Η εξίσωση (3.6) είναι γνωστή ως η συνθήκη του Stefan (the Stefan condition) και εκφράζει την θερμική ισορροπία στην διεπιφάνεια.

3.2 Διπλή φάση

Αν ο πάγος βρίσκεται αρχικά σε θερμοκρασία κάτω από την θερμοκρασία τήξης, τότε η θερμότητα ρέει τόσο στο νερό όσο και στον πάγο. Σ' αυτό το πρόβλημα διπλής φάσης να βρεθεί η τριάδα $\{u_1(x,t), u_2(x,t), s(t)\}$, όπου u_1 και u_2 παριστάνουν τις θερμοκρασίες στην φάση του νερού και στην φάση του πάγου αντίστοιχα. Ένα παράδειγμα είναι μία πεπερασμένη πλάκα πάγου που καλύπτει το διάστημα $0 \leq s(t) \leq x \leq \ell$, όπου

$$c_i \rho_i \frac{\partial u_i}{\partial t} = k_i \frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2}, \quad i = 1, 2. \quad (3.7)$$

Με αναφορά στο σχήμα 3.2, στην πλευρά AB έχουμε $x = 0$, στην EF έχουμε $x = \ell$, στην CD έχουμε $x = s(t)$ και ο δείκτης $i = 1$ αναφέρεται στη φάση του νερού $0 < x < s(t)$ και $i = 2$ στη φάση του πάγου $s(t) < x < \ell$. Θεωρείτε ότι η φάση του νερού και η φάση του πάγου καταλαμβάνουν συγχρόνως το διάστημα $0 \leq x \leq \ell$. Οι συνθήκες του Stefan είναι

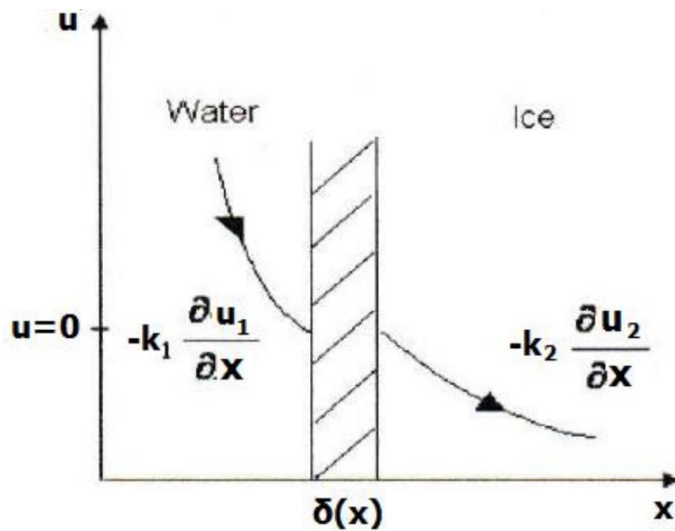
$$u_1 = u_2 = 0, \quad x = s(t), \quad (3.8)$$

$$K_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} - K_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} = L\rho \frac{ds}{dt}, \quad x = s(t), \quad (3.9)$$

και οι μεταβολές του όγκου κατά τη διάρκεια της τήξης θεωρούνται αμελητέες οπότε το νερό και ο πάγος έχουν την ίδια πυκνότητα, δηλαδή $\rho_1 = \rho_2 = \rho$.

3.3 Η συνθήκη Stefan

Η συνθήκη Stefan (3.9) προκύπτει εύκολα από το σχήμα 3.3 το οποίο απεικονίζει το σύνορο να μετακινείται κατά μία απόσταση $\delta(x)$ σε χρόνο $\delta(t)$.



3.3 Συνθήκη Stefan

Για να λιώσει ο πάγος που περιέχεται στην γραμμοσκιασμένη περιοχή, απαιτείται μία ποσότητα θερμότητας $L\rho\delta(x)$. Μία ποσότητα θερμότητας $-K_1 \delta(t) \frac{\partial u_1}{\partial x}$ εισέρχεται στη γραμμοσκιασμένη περιοχή από τη φάση του νερού και $-K_2 \delta(t) \frac{\partial u_2}{\partial x}$ διαφεύγει στον πάγο. Εάν θεωρήσουμε ότι δεν υπάρχουν πηγές θερμότητας στη διεπιφάνεια, η θερμική ισορροπία της γραμμοσκιασμένης περιοχής απαιτεί ότι

$$-K_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} + K_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} = L\rho \frac{ds}{dt}.$$

Εφαρμογές αυτών των προβλημάτων σχετίζονται κατά κύριο λόγο με τη ροή των υγρών, σε πορώδη μέσα και με φαινόμενα αλλαγής φάσης, π.χ. διάβρωσης υλικών, λόγω διάχυσης ή χημικών αντιδράσεων.

3.4 Λύση Ομοιότητας Προβλήματος Stefan

Επειδή το πρόβλημα Stefan είναι μη γραμμικό, δεν είναι εφικτή η εύρεση αναλυτικής λύσης. Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, για κατάλληλες συνοριακές συνθήκες μπορεί να επιδέχεται λύση ομοιότητας, γεγονός απόλυτα χρήσιμο καθώς μας δίνεται σε κλειστή μορφή μία έκφραση της άγνωστης συνάρτησης. Με τη μέθοδο αυτή, μετατρέπεται η αρχική ΜΔΕ σε ΣΔΕ μίας και μοναδικής συνδυασμένης μεταβλητής, της μεταβλητής ομοιότητας. Οι λύσεις που θα προκύψουν από την επίλυση της ΣΔΕ, θα έχουν τη μορφή συναρτήσεων της μεταβλητής ομοιότητας $\xi = t^b f\left(\frac{x}{t^a}\right)$.

Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε τη λύση ομοιότητας του διαφορικού προβλήματος Stefan για κατάλληλες συνοριακές συνθήκες. Το πρόβλημα (ελαφρώς τροποποιημένο σε σχέση με την παρ. 3.2), διατυπώνεται από το παρακάτω σύστημα:

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = k_1 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2}, \quad 0 < x < s(t), \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = k_2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2}, \quad x > s(t), \quad (3.11)$$

$$-K_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} + K_2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} = Lp \frac{ds}{dt}, \quad x = s(t), \quad (3.12)$$

$$u_1 = U_1, \quad x = 0, \quad t \geq 0, \quad (3.13)$$

$$u_2 = U_2, \quad x \rightarrow \infty, \quad t \geq 0, \quad (3.14)$$

$$u_1 = u_2 = 0, \quad x = s(t), \quad t \geq 0, \quad (3.15)$$

όπου $k_i = K_i/\rho c_i$, $i=1,2$.

Θεωρούμε ότι οι λύσεις έχουν τη μορφή:

$$u_1(x, t) = t^{b_1} f(\xi_1), \quad (3.16)$$

Όπου $\xi_1 = \frac{x}{\sqrt{k_1 t}}$ και

$$u_2(x, t) = t^{b_2} g(\xi_2), \quad (3.17)$$

όπου $\xi_2 = \frac{x}{\sqrt{k_2 t}}$.

Οπότε οι μερικές παράγωγοι γίνονται:

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = b_1 t^{b_1-1} f(\xi_1) + t^{b_1} f'(\xi_1) \left(-\frac{1}{2} \frac{x}{\sqrt{k_1 t^{\frac{3}{2}}}} \right), \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = b_2 t^{b_2-1} g(\xi_2) + t^{b_2} g'(\xi_2) \left(-\frac{1}{2} \frac{x}{\sqrt{k_2 t^{\frac{3}{2}}}} \right), \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial u_1}{\partial x} = t^{b_1} f'(\xi_1) \frac{1}{\sqrt{k_1 t}},$$

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} = t^{b_1} f''(\xi_1) \frac{1}{k_1 t}, \quad (3.20)$$

και

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} = t^{b_2} g''(\xi_2) \frac{1}{k_2 t}. \quad (3.21)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (3.18) και (3.20) στην εξίσωση (3.10) προκύπτει:

$$b_1 t^{b_1-1} f(\xi_1) + t^{b_1} f'(\xi_1) \left(-\frac{1}{2} \frac{x}{\sqrt{k_1 t^{\frac{3}{2}}}} \right) = k_1 t^{b_1} f''(\xi_1) \frac{1}{k_1 t},$$

οπότε

$$f''(\xi_1) + \frac{1}{2} \xi_1 f'(\xi_1) - b_1 f(\xi_1) = 0. \quad (3.22)$$

Για $x=0$ έχουμε $\xi_1=0$, οπότε από τις εξισώσεις (3.13) και (3.16) προκύπτει:

$$t^{b_1} f(0) = U_1,$$

άρα πρέπει $b_1=0$, οπότε

$$f(0) = U_1. \quad (3.23)$$

Από την εξίσωση (3.22) προκύπτει:

$$f''(\xi_1) + \frac{1}{2} \xi_1 f'(\xi_1) = 0,$$

συνεπώς

$$f(\xi_1) = A \int_0^{\xi_1} e^{-\frac{r^2}{4}} dr + C_1, \quad (3.24)$$

όπου A, C_1 αυθαίρετες σταθερές που πρέπει να προσδιοριστούν. Για $\xi_1=0$ στην εξίσωση (3.24), προκύπτει:

$$f(0) = C_1,$$

άρα από την εξίσωση (3.23) παίρνουμε ότι

$$C_1 = U_1.$$

Οπότε από την εξίσωση (3.24) έχουμε:

$$f(\xi_1) = A \int_0^{\xi_1} e^{-\frac{r^2}{4}} dr + U_1. \quad (3.25)$$

Σε αυτό το σημείο γίνεται αναφορά στη συνάρτηση σφάλματος (Error function), που θα χρησιμοποιηθεί πιο κάτω και η οποία ορίζεται από τη σχέση:

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-s^2} ds,$$

με τις ιδιότητες

$$erf(0) = 0$$

και

$$\lim_{x \rightarrow \infty} erf(x) = 1.$$

Η εξίσωση (3.16) μέσω της (3.25) γίνεται:

$$u_1(x, t) = A \int_0^{\xi_1} e^{-\frac{r^2}{4}} dr + U_1,$$

$$u_1(x, t) = A \int_0^{\frac{x}{\sqrt{k_1 t}}} e^{-\frac{r^2}{4}} dr + U_1,$$

$$u_1(x, t) = 2A \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{k_1 t}}} e^{-r^2} dr + U_1,$$

και τελικά

$$u_1(x, t) = A\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{k_1 t}}\right) + U_1. \quad (3.26)$$

Ομοίως, από την αντικατάσταση των εξισώσεων (3.19), (3.21) στην (3.11), προκύπτει:

$$g''(\xi_2) + \frac{1}{2}\xi_2 g'(\xi_2) - b_2 g(\xi_2) = 0. \quad (3.27)$$

Επειδή $x \rightarrow \infty$, άρα και $\xi \rightarrow \infty$ προκύπτει:

$$g''(\xi_2) + \frac{1}{2}\xi_2 g'(\xi_2) = 0,$$

οπότε

$$g(\xi_2) = B \int_0^{\xi_2} e^{-\frac{r^2}{4}} dr + C_2, \quad (3.28)$$

όπου B, C_2 αυθαίρετες σταθερές που πρέπει να προσδιοριστούν.

Για $\xi_2 \rightarrow \infty$ έχουμε:

$$B \int_0^{\infty} e^{-\frac{r^2}{4}} dr + C_2 = U_2,$$

ή

$$C_2 = U_2 - B\sqrt{\pi}.$$

Τελικά:

$$u_2(x, t) = B\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{k_2 t}}\right) + U_2 - B\sqrt{\pi}. \quad (3.29)$$

Η προϋπόθεση (3.15) απαιτεί:

$$\begin{aligned} A\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{k_1 t}}\right) &= -U_1, \\ B\sqrt{\pi} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{k_2 t}}\right) - 1 \right] &= -U_2. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Οι δύο σχέσεις της (3.30) μπορούν να ικανοποιούνται για όλα τα t αν $s(t) = a\sqrt{t}$, όπου a είναι σταθερά.

Παραγωγίζοντας τις σχέσεις (3.26) και (3.29) και χρησιμοποιώντας την (3.12) και τις εξισώσεις (3.30), έπεται η εξίσωση:

$$\frac{U_1 k_1 e^{-\frac{a^2}{4k_1}}}{\sqrt{\pi k_1} \operatorname{erf}\left(\frac{a}{2\sqrt{k_1}}\right)} - \frac{U_2 k_2 e^{-\frac{a^2}{4k_2}}}{\sqrt{\pi k_2} \operatorname{erf}\left(\frac{a}{2\sqrt{k_2}}\right)} = \frac{L\rho a}{2}, \quad (3.31)$$

όπου ρ η πυκνότητα του πάγου και του νερού, υπονοώντας ότι δεν θα υπάρξει μεταβολή του όγκου κατά την τήξη. Εφ'όσον το a έχει βρεθεί από την υπερβατική εξίσωση (3.31), οι u_1 και u_2 μπορούν να υπολογιστούν από τις εξισώσεις (3.26), (3.29) και (3.30). Αυτές είναι:

$$u_1 = U_1 - \frac{U_1}{\operatorname{erf}\left(\frac{a}{2\sqrt{k_1}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{k_1 t}}\right), \quad (3.32)$$

$$u_2 = U_2 - \frac{U_2}{\operatorname{erf}\left(\frac{a}{2\sqrt{k_2}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{k_2 t}}\right). \quad (3.33)$$

Ειδικότερα για $t=0$, $s = a\sqrt{t}$ και από τη σχέση (3.33) προκύπτει ότι $s=0$ και $u_2 = -U_2$ δηλαδή όλη η περιοχή $x > 0$ είναι στερεή, σε ομοιόμορφη θερμοκρασία $-U_2$. Η ειδική περίπτωση στην οποία το στερεό είναι αρχικά στη θερμοκρασία τήξης του, έτσι ώστε $U_2 = 0$, είναι το πρόβλημα μιας φάσης και η (3.31) μετατρέπεται στη σχέση:

$$\lambda e^{\lambda^2} \operatorname{erf} \lambda = U_1 \frac{c_1}{L\sqrt{\pi}},$$

όπου $\lambda = \frac{a}{2\sqrt{k_1}}$.

Κεφάλαιο 4: Μαθηματική Μοντελοποίηση για την Διάβρωση του Μαρμάρου

Μελετάται η διάβρωση του CaCO_3 από το SO_2 σύμφωνα με την αντίδραση:



όπου η αναζήτηση κλίμακας για το χώρο και το χρόνο είναι το κλειδί για να διατυπώσουμε ένα μαθηματικό μοντέλο. Το SO_2 είναι πολύ αραιό στην ατμόσφαιρα, περίπου 0,005 ppm σε αστικό περιβάλλον σύμφωνα με το U.S. Environmental Protection Agency, οπότε η διάβρωση λαμβάνει χώρα πολύ αργά ακόμα και αν η αντίδραση της θείωσης μπορεί να θεωρείται στιγμιαία, η οποία προχωρεί κατά μήκος μιας αιχμηρής επιφάνειας πέτρας ελάχιστα πορώδης όπως ένα υψηλής ποιότητας μάρμαρο. Η τυπική ταχύτητα διείσδυσης στην επιφάνεια είναι της τάξης μερικών μικρομέτρων το χρόνο. Για επιφάνειες, στις οποίες η καμπυλότητα δεν είναι τόσο μεγάλη, ένα μονοδιάστατο μοντέλο είναι ως εκ τούτου, κατάλληλο [2].

4.1 Μεταβολή στον όγκο του δείγματος

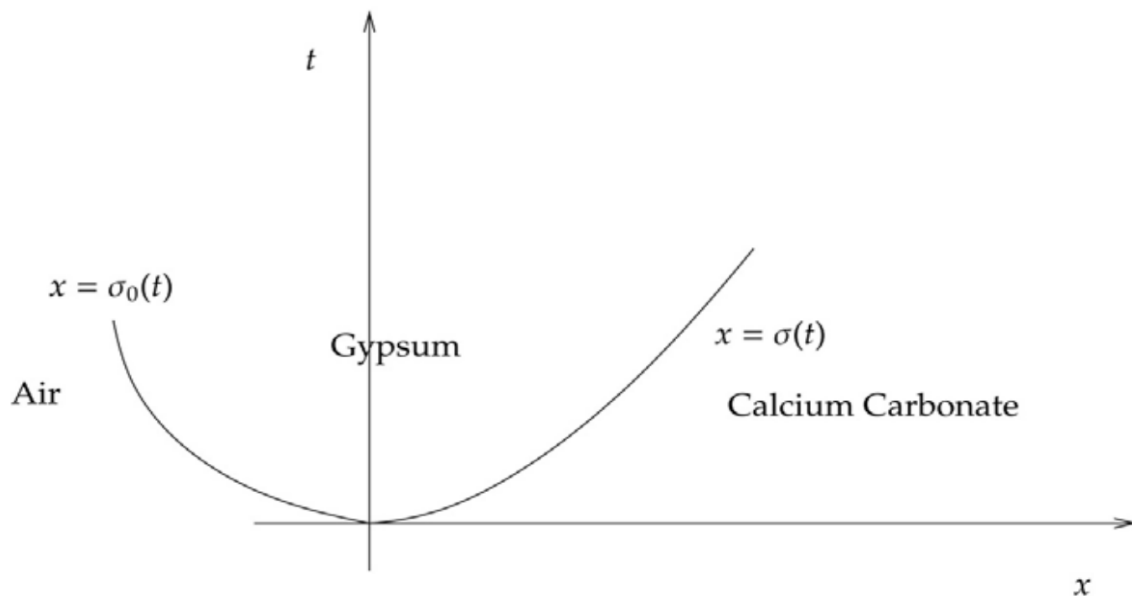
Ο μετασχηματισμός του μαρμάρου σε γύψο, σύμφωνα με την αντίδραση (4) συνοδεύεται από μεταβολή στον όγκο του υλικού (swelling rate), αφού η γύψος έχει μεγαλύτερο μοριακό όγκο από το μάρμαρο. Η μεταβολή αυτή μπορεί να υπολογιστεί εύκολα εφόσον ο μοριακός λόγος μεταξύ CaCO_3 και CaSO_4 είναι 1:1. Έτσι στην αντιδρώσα επιφάνεια ο ρυθμός κατανάλωσης των μορίων του CaCO_3 ισούται με τον ρυθμό παραγωγής των μορίων CaSO_4 [4].

Εάν η συνάρτηση $x = \sigma(t)$ δηλώνει το μέτωπο της θείωσης και $x = \sigma_0(t)$ είναι η επιφάνεια της γύψου εκτεθειμένη στον αέρα (σχήμα 4.1), η σχέση κατά την οποία ο ρυθμός κατανάλωσης των μορίων του CaCO_3 ισούται με τον ρυθμό παραγωγής των μορίων CaSO_4 , εκφράζεται από την ισότητα $\mu_m \dot{\sigma} = \mu_s |\dot{\sigma}_0|$, όπου μ_m , μ_s είναι η μοριακή πυκνότητα του CaCO_3 στο μάρμαρο και του CaSO_4 στη γύψο αντίστοιχα.

Αφού $\omega = \frac{\mu_m}{\mu_s}$ (ο λόγος μεταξύ μοριακών πυκνοτήτων μαρμάρου και γύψου) είναι μεγαλύτερος από τη μονάδα, το στρώμα της γύψου έχει μία ταχύτητα διάγκωσης

$$\dot{\sigma}_0 = -\omega \dot{\sigma}. \quad (4.1)$$

Υποθέτουμε ότι το μ_m είναι σταθερό (το μάρμαρο είναι ομογενές υλικό) και επίσης και το μ_s είναι σταθερό, εννοώντας ότι η γύψος έχει σχηματιστεί με κάποια τυποποιημένη δομή ανεξάρτητα από τον ρυθμό παραγωγής της.



Σχήμα 4.1: Ανάπτυξη των εσωτερικών και εξωτερικών ελεύθερων συνόρων

Έτσι αν $\sigma_0(0) = \sigma(0) = 0$ για την εξωτερική επιφάνεια, καταλήγουμε ότι

$$\sigma_0(t) = -\omega \sigma(t), \quad (4.2)$$

και το πάχος του στρώματος της γύψου σε χρόνο t είναι

$$\sigma(t) - \sigma_0(t) = (1 + \omega)\sigma(t). \quad (4.3)$$

Αν $\sigma(0) > 0$ και $\sigma_0(0) > 0$ έχουμε

$$\sigma_0(t) - \sigma_0(0) = -\omega(\sigma(t) - \sigma(0)). \quad (4.4)$$

Η μεταβολή του όγκου του δείγματος δεν είναι μικρή. Αν και ο προσδιορισμός του μ_s δεν είναι εύκολος, μπορούμε να πούμε ότι ο ρυθμός διόγκωσης ω μπορεί να προσεγγίσει το 2. Η κίνηση της γύψου επηρεάζει τη ροή του αέρα και των άλλων αερίων που είναι παρόντα στους πόρους.

Ο μηχανισμός για την κίνηση του αέρα μέσα στη γύψο είναι μάλλον πολύπλοκος, διότι η ξαφνική επέκταση του μέσου, ακολουθώντας την αντίδραση, δημιουργεί μία πτώση πίεσης (η ποσότητα του αέρα που είναι παρούσα στο μάρμαρο είναι αμελητέα). Έτσι μία κλίση πίεσης προκύπτει αναγκάζοντας τον αέρα μέσω της γύψου να γεμίσει τον όγκο που είναι διαθέσιμος. Η ροή του αέρα σε σχέση με τη γύψο μπορεί να περιγραφεί από το νόμο του Darcy. Κανονικοποιώντας με τις κατάλληλες ποσότητες αναφοράς, γίνεται ξεκάθαρο ότι στις περισσότερες περιπτώσεις, σε χωρική και χρονική κλίμακα, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η πυκνότητα του αέρα, καθ'όλη τη διάρκεια της ανάπτυξης του στρώματος γύψου, είναι βασικά ομοιόμορφη και σταθερή (δεν λαμβάνουμε υπ'όψιν αλλαγές στις εξωτερικές συνθήκες, όπως η δράση του ανέμου) [2]. Οπότε, σε τυπικές κλίμακες μήκους και χρόνου της διαδικασίας, ο αέρας, μπορεί να θεωρήσουμε ότι κινείται με την ίδια ταχύτητα όπως η γύψος

$$v_a = \sigma_0. \quad (4.5)$$

4.2 Θείωση

Η ταχύτητα με την οποία εξελίσσεται η θείωση του μαρμάρου, καθορίζεται από το ποσοστό της σχετικής υγρασίας. Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η σχετική υγρασία υπερβαίνει κάποια συγκεκριμένη τιμή (threshold), τότε το SO_2 αντιδρά πλήρως. Κάτω από αυτή την τιμή (γύρω στο 75%), υπάρχει άλλη τιμή (45%) όπου η αντίδραση είναι αργή και σταματά εντελώς σε χαμηλότερες τιμές.

Σύμφωνα με την αντίδραση (4) ένα μόριο SO_2 αντιδρά με ένα μόριο $CaCO_3$ αν δύο μόρια H_2O βρίσκονται στο ίδιο σημείο (υποθέτουμε ότι υπάρχει αρκετό O_2). Μια τέτοια πολλαπλή συνάντηση έχει αμελητέα πιθανότητα να συμβεί αν το H_2O είναι σε αέρια μορφή. Θα συμβεί μόνο αν ο υδρατμός συμπυκνωθεί πάνω στην μη αντιδρώσα επιφάνεια μαρμάρου, σχηματίζοντας ένα στρώμα υγρασίας.

Έτσι θα ερμηνεύσουμε το ρόλο του H_2O λέγοντας ότι το στρώμα υγρασίας είναι παρόν αν η σχετική υγρασία είναι πάνω από 75%, ενώ για το εύρος 45% - 75% θα υπάρχουν μόνο κηλίδες υγρασίας με τις οποίες η αντίδραση θα λάβει χώρα. Για σχετική υγρασία κάτω του 45% η αντίδραση σταματά.

Δύο καταστάσεις θείωσης (με πλήρη και περιορισμένη ταχύτητα) έχουν διαφορετικές συνοριακές συνθήκες στη μη αντιδρώσα επιφάνεια του μαρμάρου. Θα εξετάσουμε αυτές χωριστά.

4.2.1 Θείωση με πλήρη ταχύτητα

Αν η θερμοκρασία T και η πίεση P έχουν ορισθεί, η συνθήκη για αντίδραση με πλήρη ταχύτητα είναι ότι, η συγκέντρωση του H_2O στον αέρα υπερβαίνει κάποια τιμή $w_0(T,P)$. Τη συγκέντρωση του SO_2 στους πόρους της γύψου τη συμβολίζουμε με s . Η ροή του SO_2 στον αέρα περιγράφεται από το νόμο του Fick για την διάχυση. Επομένως, στο χωρίο του μαρμάρου η ροή του SO_2 δίνεται από την έκφραση

$$j_s = n_g \left(-d_s \frac{\partial s}{\partial x} - s\omega\dot{\sigma} \right), \quad (4.6)$$

όπου n_g είναι το πορώδες της γύψου και d_s ο συντελεστής διάχυσης του SO_2 στον αέρα. Με την υπόθεση ότι $v_a = \dot{\sigma}_0$, $\dot{\sigma}_0 = -\omega\dot{\sigma}$, θεωρούμε ότι μ_s είναι σταθερό όπως επίσης και το n_g . Επομένως η αρχή διατήρησης της μάζας του SO_2 στην περιοχή της γύψου

$\sigma_0(t) < x < \sigma(t)$ δίνει την εξίσωση

$$\frac{\partial s}{\partial t} - d_s \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} - \omega\dot{\sigma} \frac{\partial s}{\partial x} = 0. \quad (4.7)$$

Η συγκέντρωση SO_2 στην εξωτερική επιφάνεια του στρώματος της γύψου $x = \sigma_0(t)$ ισούται με τη συγκέντρωση SO_2 στον αέρα

$$s(\sigma_0(t), t) = s_a(t). \quad (4.8)$$

Στην αντιδρώσα επιφάνεια $x = \sigma(t)$, το SO_2 αντιδρά πλήρως διότι η αντίδραση είναι στιγμιαία όπου το νερό είναι διαθέσιμο και έτσι μπορούμε να πούμε ότι

$$s(\sigma(t), t) = 0. \quad (4.9)$$

Υποθέτοντας ότι το SO₂ στο χωρίο διαχέεται πλήρως, η αρχή διατήρησης της μάζας στην αντίδραση είναι

$$-n_g \frac{d_s}{M_s} \frac{\partial s}{\partial x} (\sigma(t), t) = \frac{p_m}{M_m} \dot{\sigma}, \quad (4.10)$$

όπου M_s, M_m είναι τα μοριακά βάρη του SO₂ και του CaCO₃ αντίστοιχα και p_m είναι η πυκνότητα της μάζας του μαρμάρου. Η (4.10) είναι η συνθήκη Stefan του κινούμενου συνόρου.

Αν και η συγκέντρωση των υδρατμών w δεν παίζει ρόλο σε αυτή τη φάση, είναι σημαντικό να παρακολουθούμε την εξέλιξή της εν' όψει της δυνατής μετάβασης σε άλλη κατάσταση, με τον περιορισμό

$$w(\sigma(t), t) \geq w_0(T, P), \quad (4.11)$$

όπου w₀ σχετική υγρασία 75%, T θερμοκρασία 20⁰ C, P ατμοσφαιρική πίεση 1 atm.

Το διάνυσμα της ροής των υδρατμών δίνεται από τη σχέση

$$j_w = n_g \left(-d_w \frac{\partial w}{\partial x} - w\omega\dot{\sigma} \right), \quad (4.12)$$

όπου d_w είναι ο συντελεστής διάχυσης του H₂O στον αέρα και έτσι η διατήρηση της μάζας του H₂O είναι

$$\frac{\partial w}{\partial t} - d_w \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - \omega\dot{\sigma} \frac{\partial w}{\partial x} = 0. \quad (4.13)$$

Η συνοριακή συνθήκη στο εξωτερικό σύνορο είναι η εξής

$$w(\sigma_0(t), t) = w_a(t), \quad (4.14)$$

και στο κινούμενο σύνορο

$$-n_g \frac{d_w}{M_w} \frac{\partial w}{\partial x} = 2 \frac{p_m}{M_m} \dot{\sigma} + n_g (1 + \omega) \frac{w}{M_w} \dot{\sigma}, \quad (4.15)$$

αφού δύο μόρια H_2O αντιδρούν με ένα μόριο $CaCO_3$ όπου w_a είναι η συγκέντρωση του H_2O του περιβάλλοντος και M_w το μοριακό βάρος του H_2O . Ο περιορισμός (4.11) πρέπει να ισχύει πάντα. Το σύστημα εξισώσεων (4.7)-(4.10) ανάγεται σε ένα πρόβλημα Stefan και άπαξ το $\sigma(t)$ είναι γνωστό, το πρόβλημα (4.13)-(4.15) δεν παρουσιάζει δυσκολίες.

Η ισορροπία στην εξίσωση (4.15) περιέχει κάποιες έμμεσες υποθέσεις. Για να λάβει χώρα η αντίδραση, το νερό πρέπει να συμπυκνωθεί σε ένα στρώμα υγρασίας. Η παραγωγή του $CaSO_4$ είναι το αποτέλεσμα ενδιάμεσων αντιδράσεων που συμβαίνουν στο στρώμα, παράγοντας H_2SO_4 το οποίο τελικά αντιδρά με $CaCO_3$. Το αριστερό μέρος της (4.15) ερμηνεύεται ως ο ρυθμός τροφοδοσίας του στρώματος υγρασίας, όπου το πάχος υποθέτουμε ότι είναι πολύ μικρό και σταθερό. Ο πρώτος όρος του δεξιού μέρους της (4.15) είναι ο ρυθμός κατανάλωσης των μορίων του νερού στην αντίδραση ανά μονάδα επιφάνειας. Ωστόσο αν οι πόροι του μαρμάρου περιέχουν κάποια ποσότητα νερού, θα πρέπει να εισάγεται στην εξίσωση ο όρος $n_m \dot{\sigma} \frac{w_m}{M_w}$ όπου n_m το πορώδες του μαρμάρου, w_m η συγκέντρωση του νερού στους πόρους του μαρμάρου. Αν τυχόν το μάρμαρο διαβρέχεται με νερό σε υγρή μορφή, αυτός ο όρος ίσως να μην είναι αμελητέος. Επίσης το νερό μέσα στο μάρμαρο ίσως συνεισφέρει στη διατήρηση μιας επαρκώς υψηλής σχετικής υγρασίας στη γύψο για κάποιο χρόνο, ακόμα κι όταν η σχετική υγρασία στα σταγονίδια του αέρα είναι κάτω από το όριο της πλήρους ταχύτητας. Σε κάθε περίπτωση, το γεγονός ότι το μάρμαρο είναι υγροσκοπικό, πρόκειται να επηρεάσει τη ροή των υδρατμών μέσα στο μάρμαρο. Ωστόσο στην περίπτωση πετρωμάτων με πολύ περιορισμένο πορώδες, η ποσότητα του νερού που αποθηκεύεται στους πόρους δεν είναι αρκετή να διατηρήσει ένα στρώμα υγρασίας όταν η υγρασία στην ατμόσφαιρα είναι κάτω από ένα όριο (45%).

4.2.2 Θείωση με περιορισμένη ταχύτητα

Τώρα έχουμε το w μεταξύ των ορίων

$$w_1(T, P) \leq w(\sigma(t), t) \leq w_0(T, P). \quad (4.16)$$

Οι διαφορικές εξισώσεις για s και w παραμένουν ίδιες όπως (4.7), (4.13) καθώς και οι συνοριακές συνθήκες παραμένουν ίδιες σαν τις (4.8), (4.14). Μια σημαντική τροποποίηση

συμβαίνει στο κινούμενο σύνορο, αφού η επιφάνεια του CaCO_3 δεν καλύπτεται από ένα συνεχές στρώμα υγρασίας αλλά από κηλίδες υγρασίας. Μπορούμε να ορίσουμε έναν όρο $a(w, T, P)$, (θεωρούμε $a(w) = \frac{1}{w_0 - w} - \frac{1}{w_0 - w_1}$), για την αντίδραση, ο οποίος κυμαίνεται από 0 ως ∞ καθώς το w τείνει από w_1 (όριο μη αντίδρασης) ως w_0 (όριο πλήρους αντίδρασης). Οι δύο συνοριακές συνθήκες (4.9), (4.10) αντικαθίστανται από τις εξής

$$\frac{j_s}{M_s} = \frac{p_m}{M_m} \dot{\sigma} + n_g \frac{s}{M_s} \dot{\sigma} , \quad (4.17)$$

$$\frac{p_m}{M_m} \dot{\sigma} = n_g a(w) \frac{s}{M_s} . \quad (4.18)$$

Η πρώτη συνθήκη εκφράζει την διατήρηση της μάζας του SO_2 περιλαμβάνοντας την απώλεια ρυθμού που οφείλεται στην αντίδραση και την οριζόντια ροή που οφείλεται στη μεταφορά του υπολοιπούμενου SO_2 στο κινούμενο σύνορο. Η δεύτερη συνθήκη περιέχει τον όρο $a(w)$ προσδιορίζοντας την απόδοση της αντίδρασης. Όταν το a τείνει στο $+\infty$, το $s(\sigma(t), t)$ αναγκάζεται να τείνει στο 0 και έτσι πάμε πίσω στην κατάσταση πλήρους ταχύτητας. Όταν το a εκλείπει, η ροή του SO_2 εξαφανίζεται, έτσι $\frac{\partial s}{\partial x} = 0$ [4].

4.3 Lagrangian Αναπαράσταση

Επειδή θέλουμε να περιγράψουμε την κίνηση του συνόρου στο πρόβλημα που μελετάμε, είναι βολικό να υιοθετήσουμε ένα πλαίσιο αναφοράς (ξ, t) κινούμενο με τη γύψο, αντί για το πλαίσιο (x, t) που έχουμε χρησιμοποιήσει ως τώρα, ακολουθώντας την Lagrangian αναπαράσταση.

Στις κλασικές θεωρίες πεδίου, η Lagrangian αναπαράσταση του πεδίου ροής είναι ένας τρόπος εξέτασης της κίνησης ρευστού όπου ο παρατηρητής ακολουθεί ένα μεμονωμένο δέμα σωματιδίων ρευστού καθώς κινείται στο χώρο και στο χρόνο. Η σχεδίαση της θέσης ενός μεμονωμένου δέματος μέσα στο χρόνο δίνει τη γραμμή διαδρομής του δέματος, Αυτό μπορεί να απεικονιστεί σαν να κάθεται σε μια βάρκα και να παρασύρεσαι σε ένα ποτάμι.

Ωστόσο, γενικά ο προσδιορισμός Lagrangian μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε πλαίσιο αναφοράς παρατηρητή και σε οποιοδήποτε σύστημα συντεταγμένων, που χρησιμοποιείται εντός του επιλεγμένου πλαισίου αναφοράς.

Η κίνηση ρευστού σε μία φραγμένη περιοχή Ω του \mathbb{R}^3 με την περιγραφή Lagrangian, προβλέπει όλες τις τροχιές των σωματιδίων του ρευστού της συνάρτησης $\Phi:(a,t) \rightarrow \Phi(a,t)$, όπου $\Phi(a,t) \in \Omega$ είναι η θέση στο χρόνο t , του σωματιδίου του ρευστού όπου ήταν στο σημείο $a \in \Omega$ στο χρόνο 0. Κάθε σωματίδιο μεταφέρει τις ιδιότητές του, όπως πυκνότητα, ορμή κλπ. Η Lagrangian περιγραφή είναι απλή στην κατανόηση, όπου η διατήρηση της μάζας και οι νόμοι του Newton εφαρμόζονται ευθέως σε κάθε σωματίδιο ρευστού. Ωστόσο η υπολογιστική πολυπλοκότητα καταγραφής του ίχνους των τροχιών όλων των σωματιδίων σε μια ροή, καθιστά την αναπαράσταση Lagrangian να χρησιμοποιείται μόνο σε αριθμητικό υπολογισμό της ροής με κινούμενο σύνορο και στη μαθηματική θεωρία των εξισώσεων των Navier-Stokes [7].

Στο πλαίσιο (x,t) , όπου έχουμε χρησιμοποιήσει μέχρι εδώ, στο χωρίο που καταλαμβάνει το μάρμαρο, ας θεωρήσουμε ένα σωματίδιο γύψου το οποίο σχηματίζεται στο σημείο $x=\xi$ σε χρόνο $t(\xi)$. Ακολουθώντας την κίνησή του στο χρόνο t , καταλαμβάνει την περιοχή

$$x = \xi + \int_{t(\xi)}^t \dot{\sigma}_0(\partial) d\partial = \xi - \omega[\sigma(t) - \sigma(t(\xi))] = (1 + \omega)\xi - \omega\sigma(t), \quad (4.19)$$

από τον ορισμό $\sigma(t(\xi)) = \xi$. Έτσι το ξ παίζει το ρόλο της Lagrangian συντεταγμένης.

Αντιστρέφοντας την (4.19) έχουμε

$$\xi = \frac{1}{1 + \omega} x + \frac{\omega}{1 + \omega} \sigma(t) \quad (4.20)$$

και στο ελεύθερο σύνορο έχουμε $x = \xi = \sigma(t)$.

Ορίζουμε

$$s(\xi, t) = s(x, t) \quad (4.21)$$

έτσι ώστε το διάστημα $\sigma_0(t) < x < \sigma(t)$, $t > 0$ μετασχηματίζεται σε $0 < \xi < \sigma(t)$, $t > 0$ και οι εξισώσεις (4.7) - (4.10) μετασχηματίζονται στην ακόλουθη μορφή

$$\frac{\partial s}{\partial t} - \frac{d_s}{(1 + \omega)^2} \frac{\partial^2 s}{\partial \xi^2} = 0, \quad (4.22)$$

$$s(0, t) = s_a(t), \quad (4.23)$$

$$s(\sigma(t), t) = 0, \quad (4.24)$$

$$-n_g \frac{d_s}{M_s} \frac{1}{1 + \omega} \frac{\partial s}{\partial \xi} = \frac{p_m}{M_m} \dot{\sigma}. \quad (4.25)$$

Όμοια εισάγουμε

$$w(\xi, t) = w(x, t), \quad (4.26)$$

και οι εξισώσεις (4.13) – (4.15) μετασχηματίζονται στη μορφή

$$\frac{\partial w}{\partial t} - \frac{d_w}{(1 + \omega)^2} \frac{\partial^2 w}{\partial \xi^2} = 0, \quad (4.27)$$

$$w(0, t) = w_a(t), \quad (4.28)$$

$$-n_g \frac{d_w}{M_w} \frac{1}{1 + \omega} \frac{\partial w}{\partial \xi} = 2 \frac{p_m}{M_m} \dot{\sigma} + n_g (1 + \omega) \frac{w}{M_w} \dot{\sigma}. \quad (4.29)$$

Οι συνοριακές συνθήκες (4.17) και (4.18) στην κατάσταση περιορισμένης ταχύτητας παίρνουν την μορφή

$$-\frac{1}{M_s} \left(\frac{d_s}{1 + \omega} \frac{\partial s}{\partial \xi} + n_g \omega \dot{\sigma} s \right) = \left(\frac{p_m}{M_m} + n_g \frac{s}{M_s} \right) \dot{\sigma}, \quad (4.30)$$

$$\frac{p_m}{M_m} \dot{\sigma} = n_g a(w) \frac{s}{M_s}. \quad (4.31)$$

4.4 Κανονικοποίηση του Προβλήματος

Η κανονικοποίηση αποτελεί μία από τις χρήσιμες διαδικασίες στη μαθηματική μοντελοποίηση διαφόρων φυσικών φαινομένων. Κανονικοποίηση είναι η διαδικασία της επιλογής νέων, συνήθως αδιάστατων μεταβλητών και η επαναδιατύπωση του προβλήματος μέσω αυτών των μεταβλητών. Η διαδικασία αυτή καθίσταται εκτός από χρήσιμη και αναγκαία, καθώς με αυτό τον τρόπο μπορούμε να συγκρίνουμε την τάξη μεγέθους των όρων σε μια εξίσωση και να παραλείψουμε τους μικρούς όρους που εμφανίζονται σε αυτή. Σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της κανονικοποίησης αποτελεί ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών μεγεθών αναφοράς των μεταβλητών του προβλήματος. Ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών μεγεθών αναφοράς γίνεται από συνδυασμό διαφόρων διαστατικών σταθερών του προβλήματος και πρέπει να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μέγεθος που χαρακτηρίζουν [10].

Κανονικοποιούμε αρχικά τη χρονική μεταβλητή με το σχηματισμό $\tau = \frac{t}{t^*}$ όπου τ η αδιάστατη μεταβλητή για το χρόνο και t^* ένα τυπικό διάστημα ενός έτους ($\approx 3,15 \cdot 10^7$ sec). Επίσης τίθεται $\eta = \frac{\xi}{\sigma^*}$ για τη χωρική μεταβλητή, όπου η η αδιάστατη μεταβλητή και σ^* ένα τυπικό μήκος ($= 2 \cdot 10^{-3}$ cm) και επίσης $\delta(\tau) = \frac{\sigma(t)}{\sigma^*}$. Στη συνέχεια κανονικοποιούμε και τις υπόλοιπες μεταβλητές σε αδιάστατη μορφή και ορίζουμε

$$\hat{s}(\eta, \tau) = \frac{s(\xi, t)}{s^*}, \quad \hat{w}(\eta, \tau) = \frac{w(\xi, t)}{w^*}.$$

Παίρνουμε $s^* = 14,3 \cdot 10^{-12}$ gr/cm³ ως τυπικό ετήσιο μέσον όρο της συγκέντρωσης του SO₂ στην ατμόσφαιρα και $w^* = 13 \cdot 10^{-6}$ gr/cm³ καθώς η συγκέντρωση του H₂O συμπίπτει με το όριο w_0 που αντιστοιχεί στο P_0 και σε μια σταθερή θερμοκρασία $T = 20^0$ C.

4.4.1 Κανονικοποίηση του Προβλήματος της Ροής του SO₂

Σύμφωνα με την παραπάνω κανονικοποίηση, επαναδιατυπώνουμε τις εξισώσεις (4,22)-(4.25) ως εξής

$$\frac{\partial \hat{s}}{\partial \tau} - \frac{1}{(1 + \omega)^2} K_s \frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial \eta^2} = 0, \quad (4.32)$$

$$\hat{s}(0, \tau) = \hat{s}_a(\tau), \quad (4.33)$$

$$\hat{s}(\delta(\tau), \tau) = 0, \quad (4.34)$$

$$-n_g K_s \frac{1}{1 + \omega} \frac{s^*}{M_s} \frac{M_m}{p_m} \frac{\partial \hat{s}}{\partial \eta} = \frac{d\delta}{d\tau}, \quad (4.35)$$

όπου $\hat{s}_a(\tau) = s_a(t^*)/s^*$, $K_s = \frac{t^* d_s}{\sigma^2}$ και $d_s = 0,1 \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Με $\omega \approx 2$ έχουμε $\frac{1}{(1+\omega)^2} K_s \approx 9 \cdot 10^{11} \gg 1$ και έτσι η (4.32) απλοποιείται σε $\frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial \eta^2} \approx 0$,

(όπου προκύπτει η σχεδόν στάσιμη προσέγγιση, δηλαδή στην εξίσωση (4.32) η χρονική παράγωγος είναι αμελητέα και η εξάρτηση από το χρόνο δίνεται μόνο από τη συνθήκη Stefan (4.35)).

Ο συντελεστής του $\frac{\partial \hat{s}}{\partial \eta}$ στην (4.35) ορίζεται ως

$$\Omega_s = n_g \frac{1}{1 + \omega} \frac{s^* M_m}{M_s p_m} K_s \approx 0,286, \quad (4.36)$$

με $n_g = 0,3$.

Για κάθε χρόνο το $\hat{s}(\eta, \tau)$ προσεγγίζεται πολύ καλά από τη γραμμική συνάρτηση του η

$$\hat{s}(\eta, \tau) = \hat{s}_a(\tau) - \gamma(\tau)\eta, \quad (4.37)$$

ικανοποιώντας τις συνθήκες $\gamma(\tau)\delta(\tau) = \hat{s}_a(\tau)$, $\Omega_s \gamma(\tau) = \delta'(\tau)$.

Πρόκειται για την περίπτωση της σχεδόν στάσιμης προσέγγισης.

Ως εκ τούτου έχουμε $\delta(\tau) = [2\Omega_s \int_0^\tau \hat{s}_a(\tau) d\tau]^{1/2}$, και επομένως

$$\hat{s}(\eta, \tau) = \hat{s}_a(\tau) \left[1 - \frac{\eta}{\delta(\tau)} \right]. \quad (4.38)$$

Θεωρούμε τώρα την περίπτωση όπου $\hat{s}_a(\tau) = \hat{s}_0 > 0$ και θέτουμε $A = \frac{K_s}{(1+\omega)^2}$. Μία λύση ομοιότητας (βλέπε παρ. 3.4) για τις (4.32) – (4.35) είναι

$$\hat{s}(\eta, \tau) = \frac{A}{\Omega_s} 2\gamma e^{\gamma^2} \int_{\frac{\eta}{2\sqrt{A\tau}}}^{\gamma} e^{-\xi^2} d\xi, \quad \delta(\tau) = 2\gamma\sqrt{A\tau}. \quad (4.39)$$

Όπου γ είναι η μοναδική λύση της μη γραμμικής εξίσωσης

$$\frac{\Omega_s}{A} \hat{s}_0 = 2\gamma e^{\gamma^2} \int_0^{\gamma} e^{-\xi^2} d\xi. \quad (4.40)$$

Τώρα παρατηρούμε ότι $\Omega_s/A \approx 3 \cdot 10^{-11}$ θεωρώντας ότι $\gamma \ll 1$. Θέτοντας $F(\gamma) = 2\gamma e^{\gamma^2} \int_0^{\gamma} e^{-\xi^2} d\xi$, αφού $F(0) = \partial_\gamma F(0) = 0$, μπορούμε να προσεγγίσουμε το δεξιό όρο της (4.40) ως $F(\gamma) \approx 2\gamma^2$ και ως εκ τούτου $\gamma \approx (\hat{s}_0 \frac{\Omega_s}{2A})^{1/2}$ και καταλήγοντας ότι $\delta(\tau) \approx \sqrt{2\Omega_s \hat{s}_0 \tau}$. Αυτό είναι ακριβώς η διατύπωση $\delta(\tau) = [2\Omega_s \int_0^\tau \hat{s}_a(\tau) d\tau]^{1/2}$, η οποία επιβεβαιώνεται ακόμη και για μικρό τ . Συγχρόνως συμπεραίνουμε ότι ισχύει

$$\hat{s}(\eta, \tau) = \hat{s}_0 \left(1 - \frac{\eta}{\sqrt{2\Omega_s \hat{s}_0 \tau}} \right), \quad 0 < \eta < \sqrt{2\Omega_s \hat{s}_0 \tau}. \quad (4.41)$$

4.4.2 Κανονικοποίηση του Προβλήματος της Ροής του H₂O

Χρησιμοποιώντας τις ίδιες κανονικοποιημένες μεταβλητές οι εξισώσεις (4.27) – (4.29) επαναδιατυπώνονται ως εξής

$$\frac{\partial \hat{w}}{\partial \tau} - \frac{1}{(1+\omega)^2} K_w \frac{\partial^2 \hat{w}}{\partial \eta^2} = 0, \quad (4.42)$$

$$\hat{w}(0, \tau) = \hat{w}_a(\tau) = \frac{w_a(t^* \tau)}{w^*}, \quad (4.43)$$

$$-\Omega_w \frac{\partial \hat{w}}{\partial \eta} = \left[1 + \frac{1}{2} n_g (1 + \omega) \frac{w^* M_m \hat{w}}{M_w p_m} \right] \frac{d\delta}{d\tau}. \quad (4.44)$$

Όπου $K_w = \frac{t^* dw}{\sigma^{*2}} = \frac{K_s dw}{ds} \gg 1$ και $\Omega_w = \frac{1}{2} \frac{n_g}{1+\omega} \frac{d_w w^* t^* M_m}{M_w \sigma^{*2} p_m} = \frac{1}{2} \frac{n_g}{1+\omega} \frac{w^* M_m}{M_w p_m} K_w = \frac{1}{2} \frac{w^* M_s}{s^* M_w} \frac{dw}{ds} \Omega_s$

Λόγω του ότι η αναλογία $\frac{w^*}{p_m}$ είναι πολύ μικρή, η συνθήκη (4.44) μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής

$$-\Omega_w \frac{\partial \hat{w}}{\partial \eta} = \frac{d\delta}{d\tau}. \quad (4.45)$$

Ακόμη, σύμφωνα με την προσέγγιση $\hat{w}_{\eta\eta} = 0$ έχουμε

$$\hat{w}(\eta, \tau) = \hat{w}_a(\tau) - \beta(\tau)\eta, \quad (4.46)$$

όπου $\beta = -\hat{w}_{\eta} = \frac{\delta}{\Omega_w} = \frac{\Omega_s}{\Omega_w} \frac{\hat{s}_a(\tau)}{\delta(\tau)}$. Οπότε

$$\hat{w}(\eta, \tau) = \hat{w}_a(\tau) - \frac{\Omega_s}{\Omega_w} \frac{\hat{s}_a(\tau)}{\delta(\tau)} \eta. \quad (4.47)$$

(Είναι χρήσιμο να παρατηρήσουμε ότι η διαφορά τάξης μεγέθους του $\Omega_s = 0,286$ και του $\Omega_w = 3 \cdot 10^6$, σχετιζόμενη με το λόγο w^*/s^* , δίνει μια ποιοτική διαφορά μεταξύ μεταφοράς του SO_2 και του H_2O μέσα στη γύψο, με το SO_2 να κινείται πιο γρήγορα.)

4.4.3 Κανονικοποίηση της Ροής του SO_2 και του H_2O σε Κατάσταση Περιορισμένης Ταχύτητας

Η κανονικοποιημένη εκδοχή των (4.30), (4.31) είναι

$$-\Omega_s \frac{\partial \hat{s}}{\partial \eta} = \frac{d\delta}{d\tau} \left[1 + n_g \frac{s^* M_m \hat{s}}{p_m M_s} (1 + \omega) \right], \quad (4.48)$$

$$\frac{d\delta}{d\tau} = n_g \frac{s^* M_m}{M_s p_m} \hat{a}(\hat{w}) \hat{s} = \lambda_1 \hat{a}(\hat{w}) \hat{s}, \quad \hat{a} = \frac{a}{v^*}. \quad (4.49)$$

Απλοποιούμε την (4.48) σε

$$-\Omega_s \frac{\partial \hat{s}}{\partial \eta} = \frac{d\delta}{d\tau}. \quad (4.50)$$

Η (4.37) στο σύνορο $\eta=\delta(\tau)$ γίνεται

$$\hat{s}(\delta, \tau) = \hat{s}_a(\tau) - \frac{d\delta}{d\tau} \frac{\delta(\tau)}{\Omega_s}. \quad (4.51)$$

Αντικαθιστώντας την (4.49) στην (4.51) έχουμε

$$\hat{s}(\delta, \tau) = \frac{\hat{s}_a(\tau)}{\left(1 + \frac{\lambda_1}{\Omega_s} \hat{a}(\delta(\tau))\right)}. \quad (4.52)$$

Επίσης την (4.52) στην (4.49) προκύπτει

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \lambda_1 \hat{a} \frac{\hat{s}_a(\tau)}{\left(1 + \frac{\lambda_1}{\Omega_s} \hat{a}(\delta(\tau))\right)}. \quad (4.53)$$

Και τέλος από τις (4.37) και (4.46) παίρνουμε

$$\hat{s}(\eta, \tau) = \hat{s}_a(\tau) - \frac{d\delta}{d\tau} \frac{\eta}{\Omega_s}, \quad (4.54)$$

$$\hat{w}(\eta, \tau) = \hat{w}_a(\tau) - \frac{d\delta}{d\tau} \frac{\eta}{\Omega_w}. \quad (4.55)$$

Παρατήρηση: Μία πιθανή μεταβολή στο πάχος του στρώματος υγρασίας συνεπάγεται έναν πρόσθετο όρο. Υποθέτουμε για παράδειγμα, ότι το πάχος είναι $\varepsilon(w)$ με $\varepsilon=0$ το κάτω χαμηλό όριο, $\varepsilon=\varepsilon_{\max}$ το υψηλό όριο και $d\varepsilon/dt > 0$ μεταξύ των ορίων. Όταν το ε μεταβάλλεται, η πρόσθετη ροή νερού μεταβάλλει το πάχος του στρώματος υγρασίας

όπου εκφράζεται από τον όρο $n_g \frac{d\varepsilon p_w}{dt M_w}$, όπου p_w είναι η πυκνότητα του νερού σε υγρή μορφή. Αυτό σημαίνει ότι ο όρος που πρέπει να προστεθεί στο δεξιό μέλος της (4.15) είναι

$$n_g \frac{p_w}{M_w} \frac{d\varepsilon}{dt} \left(\frac{\partial w}{\partial t} + \sigma \frac{\partial w}{\partial x} \right),$$

όπου κάνει το πρόβλημα εύρεσης του w πολύ δύσκολο. Ωστόσο πρέπει να επισημάνουμε ότι πραγματοποιώντας κανονικοποίηση, η ροή αυτή μπορεί να αγνοηθεί, αφού η τάξη μεγέθους του όρου $n_g \frac{d\varepsilon p_w}{dt M_w}$ είναι πολύ μικρή.

4.5 Μετασχηματισμός σε Σταθερό Χωρίο

Το βήμα που απαιτείται για τη διευκόλυνση της αριθμητικής επίλυσης του προβλήματος, είναι η μεταφορά του προβλήματός μας σε ένα σταθερό χωρίο. Θεωρούμε τις εξισώσεις (4.32), (4.33), (4.34), (4.35), (4.42), (4.43), (4.44) και (4.49). Αυτό είναι ένα πρόβλημα με κινούμενο σύνορο το $\delta(\tau)$ (κινούμενη διεπιφάνεια). Έτσι προχωρούμε στη σταθεροποίηση της κινούμενης διεπιφάνειας, χρησιμοποιώντας ένα σταθερό σύστημα αξόνων στο χώρο, δηλαδή η μεταφορά του προβλήματος σε σταθερό πλέον χωρίο. Για αυτό το σκοπό εισάγουμε συντεταγμένες (y, τ) , έτσι ώστε $y = \frac{\eta}{\delta(\tau)}$ και έπεται ότι $0 \leq y \leq 1$ με την υπόθεση $\delta(0) > 0$. Επαναδιατυπώνουμε τις εξισώσεις

$$\frac{\partial \hat{s}}{\partial \tau} - \frac{y \delta(\tau)}{\delta(\tau)} \frac{\partial \hat{s}}{\partial y} - \frac{K_s}{(1 + \omega)^2 (\delta(\tau))^2} \frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial y^2} = 0, \quad (4.56)$$

$$\hat{s}(0, \tau) = \hat{s}_\alpha(\tau), \quad (4.57)$$

$$\hat{s}(1, \tau) = 0, \quad (4.58)$$

$$-\Omega_s \frac{1}{\delta(\tau)} \frac{\partial \hat{s}}{\partial y} = \frac{d\delta}{d\tau} \quad \text{για } y = 1, \quad (4.59)$$

$$\frac{\partial \hat{w}}{\partial \tau} - \frac{y \delta(\tau)}{\delta(\tau)} \frac{\partial \hat{w}}{\partial y} - \frac{K_w}{(1 + \omega)^2 (\delta(\tau))^2} \frac{\partial^2 \hat{w}}{\partial y^2} = 0, \quad (4.60)$$

$$\hat{w}(0, \tau) = \hat{w}_a(\tau), \quad (4.61)$$

$$-\frac{\Omega_w}{\delta(\tau)} \frac{\partial \hat{w}}{\partial y} = \left[1 + \frac{1}{2} n_g (1 + \omega) \frac{w^* M_m \hat{w}}{M_w p_m} \right] \frac{d\delta}{d\tau} \approx \frac{d\delta}{d\tau}, \quad (4.62)$$

$$\frac{d\delta}{d\tau} = n_g \frac{s^* M_m}{M_s p_m} \hat{a}(\hat{w}) \hat{s}, \quad \hat{a} = \frac{a}{v^*} \quad (\text{μειωμένη ταχύτητα}). \quad (4.63)$$

Για λόγους απλούστευσης, στη συνέχεια θα αναφερόμαστε στο αδιάστατο σύστημα χωρίς την ένδειξη $\hat{}$ για τις κανονικοποιημένες μεταβλητές. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις (4.56) και (4.60), να σημειώσουμε ότι οι συντελεστές διάχυσης είναι $K_i / (1 + \omega)^2 \approx 10^{11}$, όπου $i = s, w$ και $\delta \approx 1$. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούμε ένα πεπλεγμένο αριθμητικό σχήμα, που παρουσιάζουμε στο επόμενο κεφάλαιο και το οποίο είναι ευσταθές, μονότονο και μας δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιούνται μεγάλα βήματα χρόνου.

Κεφάλαιο 5: Αριθμητική Επίλυση του Μοντέλου

Οι εξισώσεις που περιγράφουν ένα φυσικό φαινόμενο, συνήθως είναι αδύνατον να λυθούν με αναλυτικές μεθόδους, οπότε κρίνεται απαραίτητη η χρήση προσεγγιστικών ή αριθμητικών μεθόδων. Η μέθοδος που θα επιλεγθεί να εφαρμοστεί για την αριθμητική επίλυση του μοντέλου στην περίπτωση μας, είναι η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών.

5.1 Μέθοδος των Πεπερασμένων Διαφορών

Η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών είναι μία μέθοδος, που χρησιμοποιείται για την προσέγγιση των παραγώγων μιας μερικής διαφορικής εξίσωσης, με διαφορές και αθροίσματα των τιμών της συνάρτησης, σε ένα σύνολο διακριτών σημείων του επιπέδου συναρτήσει κάποιων ανεξάρτητων μεταβλητών.

Κάνοντας μια εισαγωγή στο αντικείμενο των πεπερασμένων διαφορών, θα εισάγουμε ποσότητες που προκύπτουν από διαφορές τιμών μιας πραγματικής διαφορίσιμης συνάρτησης f , μιας μεταβλητής για την προσέγγιση παραγώγων της f . Επίσης θα εκτιμήσουμε το σφάλμα από αυτή την προσέγγιση.

Ας θεωρήσουμε την παράγωγο μιας συνάρτησης $f: [a, b] \rightarrow R$ στο σημείο $x_0 \in (a, b)$:

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} = f'(x_0).$$

Άρα για μικρό h

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} = \delta_h^+ f(x_0).$$

Αυτόν το λόγο τον καλούμε διαφορά προς τα εμπρός. Αν αντικαταστήσουμε το h με το $-h$ παίρνουμε:

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 - h) - f(x_0)}{-h} = \frac{f(x_0) - f(x_0 - h)}{h} = \delta_h^- f(x_0)$$

Αυτόν τον καλούμε διαφορά προς τα πίσω. Προσθέτοντας βρίσκουμε

$$f'(x_0) \approx \frac{f(x_0 + h) - f(x_0 - h)}{2h} = \delta_h^c f(x_0).$$

Αυτή καλείται κεντρική διαφορά. Με το παρακάτω λήμμα θα δείξουμε την εκτίμηση σφάλματος της $f'(x_0)$.

Λήμμα 5.1.1 Έστω $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$, $f \in C^2[a, b]$; $x_0 \in (a, b)$ & $h > 0$ τέτοιο ώστε $x_0 \pm h \in [a, b]$, τότε ισχύουν οι ακόλουθες εκτιμήσεις:

$$\begin{aligned} |\delta_h^+ f(x_0) - f'(x_0)| &\leq \frac{h}{2} \max_{x \in [a, b]} |f''(x)|, \\ |\delta_h^- f(x_0) - f'(x_0)| &\leq \frac{h}{2} \max_{x \in [a, b]} |f''(x)|. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Αν επιπλέον $f \in C^3[a, b]$ τότε:

$$|\delta_h^c f(x_0) - f'(x_0)| \leq \frac{h^2}{6} \max_{x \in [a, b]} |f'''(x)|. \quad (5.2)$$

Απόδειξη: Αναπτύσσοντας κατά Taylor ως προς το σημείο x_0 έχουμε

$$f(x_0 + h) = f(x_0) + hf'(x_0) + \frac{h^2}{2} f''(\xi_1), \quad \xi_1 \in (x_0, x_0 + h). \quad (5.3)$$

Επίσης

$$f(x_0 - h) = f(x_0) - hf'(x_0) + \frac{h^2}{2} f''(\xi_2), \quad \xi_2 \in (x_0 - h, x_0). \quad (5.4)$$

Από τις σχέσεις (5.3), (5.4) προκύπτουν οι ζητούμενες (5.1).

Αν η $f \in C^3[a, b]$, μπορούμε να αναπτύξουμε κατά Taylor και να οδηγηθούμε στις παρακάτω σχέσεις:

$$f(x_0 + h) = f(x_0) + hf'(x_0) + \frac{h^2}{2} f''(x_0) + \frac{h^3}{6} f'''(\zeta_1), \quad \zeta_1 \in (x_0, x_0 + h),$$

$$f(x_0 - h) = f(x_0) - hf'(x_0) + \frac{h^2}{2}f''(x_0) - \frac{h^3}{6}f'''(\zeta_2), \quad \zeta_2 \in (x_0 - h, x_0). \quad (5.5)$$

Αφαιρώντας κατά μέλη τις δύο σχέσεις έχουμε:

$$f(x_0 + h) - f(x_0 - h) = 2hf'(x_0) + \frac{h^3}{6}(f'''(\zeta_1) + f'''(\zeta_2)),$$

όπου εύκολα προκύπτει η ζητούμενη (5.2). Από το Λήμμα 5.1.1 φαίνεται ότι το σφάλμα της προσέγγισης $\delta_h^c f(x_0)$ είναι μικρότερο για αρκετό μικρό h από τα αντίστοιχα των προσεγγίσεων $\delta_h^+ f(x_0)$ και $\delta_h^- f(x_0)$. Η συμμετρία που υπάρχει στον ορισμό της προσέγγισης $\delta_h^c f(x_0)$ είναι ο λόγος που το φράγμα (5.2) είναι μικρότερο των αντίστοιχων για τις $\delta_h^+ f(x_0)$ και $\delta_h^- f(x_0)$. Αυτό φαίνεται στην (5.5) όπου οι όροι $\frac{h^2}{2}f''(x_0)$ αλληλο-αναιρούνται αφαιρώντας τις δύο σχέσεις.

Για την προσέγγιση της δεύτερης παραγώγου, θα θεωρήσουμε μια πεπερασμένη διαφορά. Από τον ορισμό της δεύτερης παραγώγου της f σε ένα σημείο x_0 έχουμε:

$$f''(x_0) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f'(x_0 + h) - f'(x_0)}{h}.$$

Μπορούμε να προσεγγίσουμε την $f''(x_0)$ χρησιμοποιώντας μία από τις προσεγγίσεις $\delta_h^+ f(x_0)$, $\delta_h^- f(x_0)$ ή $\delta_h^c f(x_0)$. Έτσι ένας τρόπος είναι:

$$\begin{aligned} f''(x_0) &\approx \delta_h^+ f'(x_0) = \frac{f'(x_0 + h) - f'(x_0)}{h} \approx \frac{\delta_h^+ f(x_0 + h) - \delta_h^- f(x_0)}{h} \\ &= \frac{1}{h} \left(\frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} - \frac{f(x_0) - f(x_0 - h)}{h} \right) \\ &= \frac{f(x_0 + h) - 2f(x_0) + f(x_0 - h)}{h^2}. \end{aligned}$$

Επίσης και οι άλλες δύο προσεγγίσεις $\delta_h^+ f(x_0)$ και $\delta_h^- f(x_0)$ οδηγούν στην ίδια πεπερασμένη διαφορά για την προσέγγιση της f'' . Με το παρακάτω Λήμμα μπορούμε να δείξουμε την εκτίμηση σφάλματος της προσέγγισης $f''(x_0)$.

Λήμμα 5.1.2 Έστω $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$, $f \in C^4[a, b]$; $x_0 \in (a, b)$ & $h > 0$ τέτοιο ώστε $x_0 \pm h \in [a, b]$, τότε:

$$|\delta_{h,2}^c f(x_0) - f''(x_0)| \leq \frac{h^2}{12} \max_{x \in [a,b]} |f''''(x)|.$$

Η απόδειξη είναι όμοια με την απόδειξη του Λήμματος 5.1.1. [12].

Τη μέθοδο θα την χρησιμοποιήσουμε σε ένα παράδειγμα ροής της θερμότητας σε ομογενές στερεό σώμα. Θεωρούμε το ακόλουθο πρόβλημα:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} & 0 < x < 1, \quad t > 0, \\ u(x, 0) &= g(x) & 0 \leq x \leq 1, \quad t = 0, \\ u(0, t) &= u(1, t) = 0 & t > 0. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Για να λύσουμε το πρόβλημα (5.6) με τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών, διαιρούμε κατ' αρχάς το διάστημα $[0,1]$ σε N ίσα υποδιαστήματα μήκους h και το διάστημα $[0,t]$ σε M ίσα υποδιαστήματα μήκους $k = 1/M$. Κατόπιν δημιουργούμε ένα πλέγμα ευθύγραμμων τμημάτων φέρνοντας καθέτους στα σημεία x_i και παράλληλους στα t_j . Αν $u(x_i, t_j)$ είναι η λύση σε κάθε κόμβο του πλέγματος, τότε προσεγγίζουμε τις μερικές παραγώγους της u με τις σχέσεις:

$$\begin{aligned} u_t &= \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{k}, \\ u_{xx} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{h^2}, \end{aligned} \quad (5.7)$$

όπου $u_{i,j} = u(x_i, t_j)$.

Αντικαθιστούμε τις εξισώσεις της (5.7) στην πρώτη εξίσωση του προβλήματος (5.6) και έχουμε:

$$\frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{k} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{h^2}, \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \text{ και } j = 0, 1, \dots, M$$

και για τις συνοριακές συνθήκες

$$u_{i,0} = g(x_i), \quad i = 0, 1, \dots, N,$$

$$u_{0,j} = u_{N,j}, \quad j = 0, 1, \dots, M.$$

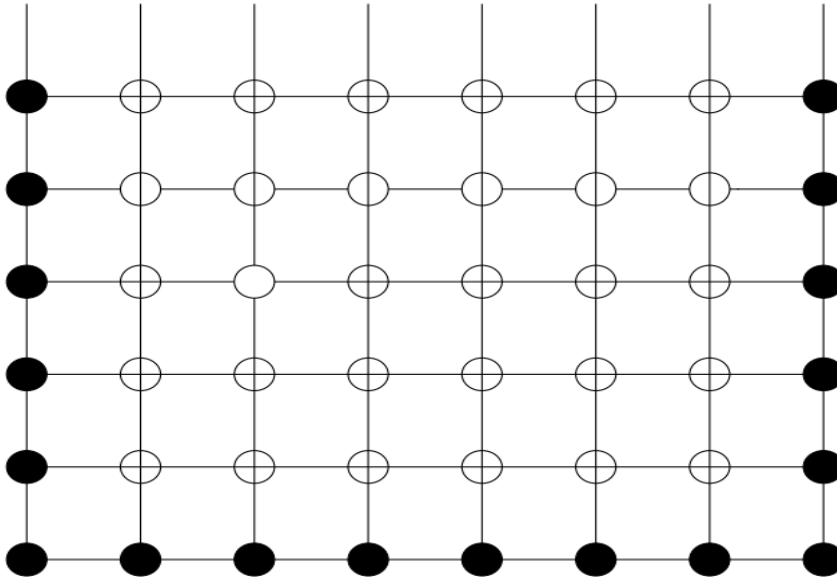
Οι εξισώσεις αυτές του προβλήματος δίνουν την αριθμητική προσέγγιση της ακριβούς λύσης και μπορούν να γραφούν ως εξής: [11]

$$u_{i,j+1} = u_{i,j} + r(u_{i-1,j} - 2u_{i,j} + u_{i+1,j}), \quad i = 1, 2, \dots, N-1, \quad j = 0, 1, \dots, M, \quad (5.8)$$

$$u_{i,0} = g(x_i), \quad i = 0, 1, \dots, N,$$

$$u_{0,j} = u_{N,j} = 0, \quad j = 0, 1, \dots, M,$$

όπου $r = k/h^2$.



Σχήμα 5.1: Τα σημεία (x_i, t_j) του χωρίου $[0,1] \times [0, t]$, όπου σημειώνουμε με άσπρο κύκλο τα σημεία στα οποία αναζητούμε τις τιμές $u_{i,j}$ και με έντονο μαύρο τα σημεία που αντιστοιχούν στις γνωστές συνοριακές τιμές.

5.2 Ανάλυση Ευστάθειας

Στην προηγούμενη παράγραφο περιγράψαμε την εξίσωση θερμότητας με τη χρήση ενός απλού σχήματος πεπερασμένων διαφορών. Θα μελετήσουμε τώρα την ευστάθεια αυτού του σχήματος. Για σταθερές τιμές των h και k το σχήμα θα είναι ευσταθές, όταν το σφάλμα θα παραμένει φραγμένο καθώς το $j \rightarrow \infty$, ενώ θα είναι ασταθές όταν είναι μη φραγμένο. Επειδή η εξίσωση θερμότητας έχει ακριβή λύση, η οποία είναι φραγμένη καθώς το $t \rightarrow \infty$, θα πρέπει και η αριθμητική λύση να είναι φραγμένη, έτσι ώστε και το σφάλμα να είναι φραγμένο. Για την ανάλυση της ευστάθειας θα χρησιμοποιήσουμε την άμεση μέθοδο του Euler von Neumann.

Από τη σχέση (5.8) έχουμε

$$\begin{aligned} u_{i,j+1} &= u_{i,j} + r(u_{i-1,j} - 2u_{i,j} + u_{i+1,j}), \\ u_{i,j+1} &= u_{i,j} + ru_{i-1,j} - 2ru_{i,j} + ru_{i+1,j}, \\ u_{i,j+1} &= ru_{i+1,j} + (1 - 2r)u_{i,j} + ru_{i-1,j}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Αν συμβολίσουμε με $u_j \in R^N$ το διάνυσμα με συνιστώσες $u_{1,j}, \dots, u_{N,j}$, $u_j = (u_{1,j}, \dots, u_{N,j})^T$ μπορούμε να γράψουμε:

$$u_{j+1} = Au_j, \quad j = 0, 1, \dots, M-1, \quad u_0 = G, \quad (5.10)$$

όπου A είναι $N \times N$ πίνακας

$$A = \begin{pmatrix} 1 - 2r & r & 0 & \dots & 0 \\ r & 1 - 2r & r & 0 & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & 0 & r & 1 - 2r & r \\ 0 & \dots & 0 & r & 1 - 2r \end{pmatrix}$$

και $G = (g(x_1), \dots, g(x_N))^T$.

Επομένως για να υπολογίσουμε την προσέγγιση στο χρονικό επίπεδο t_{j+1} απλώς πολλαπλασιάζουμε τον πίνακα A με την γνωστή από το προηγούμενο βήμα u_j . Επειδή για να υπολογίσουμε την προσέγγιση σε κάθε βήμα, δεν χρειάζεται να αντιστρέψουμε κάποιον πίνακα, δηλαδή να λύσουμε κάποιο γραμμικό σύστημα με αριθμητικές μεθόδους, η μέθοδος καλείται άμεση μέθοδος του Euler. Η ύπαρξη και η μοναδικότητα της προσεγγιστικής λύσης σε κάθε χρονικό βήμα είναι δεδομένη, διότι για να την υπολογίσουμε αρκεί να πολλαπλασιάσουμε έναν γνωστό πίνακα με τη γνωστή από το προηγούμενο χρονικό βήμα προσεγγιστική λύση. Για την ευστάθεια αυτής της μεθόδου θα δείξουμε το ακόλουθο θεώρημα.

Θεώρημα 5.2.1 Έστω $u_j \in R^N, j = 0, 1, \dots, M$ τα διανύσματα που προκύπτουν από την (5.10) με $u_{0,j} = u_{N+1,j} = 0, j = 0, 1, \dots, M$ τότε αν $r = \frac{k}{h^2} \leq \frac{1}{2}$ ισχύει η ακόλουθη ανισότητα:

$$\max_{0 \leq i \leq N+1} |u_{i,j}| \leq \max_{0 \leq i \leq N+1} |u_{i,0}|, \quad j = 0, 1, \dots, M$$

Απόδειξη: Από τη σχέση (5.9) και το $r \leq \frac{1}{2}$ παίρνουμε

$$|u_{i,j+1}| \leq r(|u_{i+1,j}| + |u_{i-1,j}|) + (1 - 2r)|u_{i,j}|$$

Αν θέσουμε $\bar{u}_j = \max_{0 \leq i \leq N+1} |u_{i,j}|, j = 0, 1, \dots, M$ έχουμε

$$\bar{u}_{j+1} \leq \bar{u}_j \leq \dots \leq \bar{u}_0,$$

όπου προκύπτει η ζητούμενη ανισότητα. Για να αποδείξουμε την ευστάθεια της μεθόδου στο θεώρημα 5.2.1 υποθέσαμε ότι $r \leq \frac{1}{2}$. Λόγω της ύπαρξης μιας συνθήκης ανάμεσα στις παραμέτρους διακριτοποίησης k και h , λέμε ότι η μέθοδος είναι ευσταθής υπό συνθήκες. Το γεγονός ότι αυτή η συνθήκη είναι αναγκαία φαίνεται από τα παρακάτω.

Θεωρούμαι ότι $u_{i,j} = w_j e^{\lambda x_i l}, \lambda \in R, l = \sqrt{-1}$ τη φανταστική μονάδα, ικανοποιούν την εξίσωση (5.9). Αν οι τιμές $|u_{i,j}|$ παραμένουν φραγμένες για κάθε $\lambda \in R$, θα καλούμε αυτή την ιδιότητα ευστάθεια von Neumann. Είναι φανερό ότι για να είναι φραγμένες οι

$|u_{i,j}|$ αρκεί να φράσσονται οι $|w_j|$ για κάθε j [8]. Στη συνέχεια θα δείξουμε ότι για να είναι η άμεση μέθοδος του Euler von Neumann ευσταθής πρέπει και πάλι να ισχύει $r \leq \frac{1}{2}$.

Από την $u_{i,j} = w_j e^{\lambda x_i l}$ έχουμε

$$w_{j+1} e^{\lambda x_i l} = r w_j e^{\lambda x_{i+1} l} + (1 - 2r) w_j e^{\lambda x_i l} + r w_j e^{\lambda x_{i-1} l} =$$

$$(r e^{\lambda h l} + 1 - 2r + r e^{-\lambda h l}) w_j e^{\lambda x_i l}. \quad (5.11)$$

Λόγω της ταυτότητας

$$e^{\theta l} = \cos(\theta) + l \sin(\theta),$$

έχουμε

$$\cos(\theta) = \frac{1}{2}(e^{\theta l} + e^{-\theta l}), \quad \theta \in [0, 2\pi].$$

Επίσης έχουμε

$$2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = 1 - \cos(\theta), \quad \theta \in [0, 2\pi].$$

Λόγω των παραπάνω, η (5.11) γίνεται

$$w_{j+1} = (1 - 2r + 2r \cos(\lambda h)) w_j = (1 - 4r \sin^2\left(\frac{\lambda h}{2}\right)) w_j.$$

Συνεπώς $w_j = \kappa_j w_0$ με $\kappa = 1 - 4r \sin^2\left(\frac{\lambda h}{2}\right)$. Για να παραμείνει η λύση $u_{i,j}$ φραγμένη κατά απόλυτη τιμή θα πρέπει $|\kappa| \leq 1$ για κάθε $\lambda \in R$. Πρέπει λοιπόν

$$-1 \leq \left(1 - 4r \sin^2\left(\frac{\lambda h}{2}\right)\right) \leq 1 \quad \text{ή} \quad 2r \sin^2\left(\frac{\lambda h}{2}\right) \leq 1.$$

Επειδή $\left|\sin\left(\frac{\lambda h}{2}\right)\right| \leq 1$ καταλήγουμε τελικά στο ζητούμενο $r \leq \frac{1}{2}$.

5.3 Κατασκευή Αριθμητικού Σχήματος για το Μοντέλο μας

Επιστρέφοντας τώρα στο πρόβλημά μας, θα δώσουμε μία προσέγγιση της λύσης με τη χρήση της μεθόδου των πεπερασμένων διαφορών. Για την προσέγγιση των χωρικών παραγώγων θα χρησιμοποιήσουμε τις κεντρικές διαφορές ενώ για την προσέγγιση των χρονικών παραγώγων θα χρησιμοποιήσουμε τη διαφορά προς τα εμπρός. Επίσης για τις συνοριακές συνθήκες χρησιμοποιείται ο τύπος της δεξιάς παραγώγου.

Υποθέτουμε ότι $i = 0, 1, \dots, N$ χωρικός δείκτης και $j = 0, 1, 2, \dots$ χρονικός δείκτης και ακόμη $s(x, t)$, $w(x, t)$ στην αριθμητική προσέγγιση είναι $S_{i,j}$, $W_{i,j}$. Παίρνουμε μια διαμέριση πλάτους h στον άξονα y και πλάτους k στον άξονα τ , όπου $y_i = ih$ και $\tau_j = \tau_0 + nj$. Τότε στο σημείο (y_i, τ_j) για την προσέγγιση των χωρικών παραγώγων του SO_2 έχουμε

$$\frac{\partial^2 S}{\partial y^2} = \frac{S_{i+1,j} - 2S_{i,j} + S_{i-1,j}}{h^2},$$

$$\frac{\partial S}{\partial y} = \frac{S_{i+1,j} - S_{i-1,j}}{2h}$$

και για τις συνοριακές συνθήκες

$$\frac{\partial S}{\partial y} = \frac{3S_{i,j} - 4S_{i-1,j} + S_{i-2,j}}{2h},$$

ενώ για την προσέγγιση της χρονικής παραγώγου έχουμε

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = \frac{S_{i,j+1} - S_{i,j}}{k}.$$

Επιπλέον για την προσέγγιση της χρονικής παραγώγου του συνόρου $\delta(\tau)$ προκύπτει

$$\delta = \frac{\delta_{j+1} - \delta_j}{k},$$

θεωρώντας τα σφάλματα διακριτοποίησης $O(k)$, $O(h^2)$ αμελητέα.

5.3.1 Περίπτωση πλήρους ταχύτητας

Θα ξεκινήσουμε με την παρουσίαση του αριθμητικού σχήματος, που θα χρησιμοποιήσουμε στην περίπτωση όπου η αντίδραση είναι πλήρους ταχύτητας. Θα διακριτοποιήσουμε τις εξισώσεις (4.56) – (4.61).

Διακριτοποιούμε την (4.56)

$$\frac{S_{i,j+1} - S_{i,j}}{k} = y_i \frac{\delta_j}{\delta_j} \frac{S_{i+1,j} - S_{i-1,j}}{2h} + \frac{K_s}{(1 + \omega)^2 \delta_{j+1}^2} \frac{S_{i+1,j+1} - 2S_{i,j+1} + S_{i-1,j+1}}{h^2}, \quad (5.12)$$

όπου $y_i = h(i - 1)$.

Επίσης διακριτοποιούμε τη σχέση (4.59), τη συνθήκη Stefan, στο σύνορο δ και έχουμε

$$\frac{\delta_{j+1} - \delta_j}{k} = -\frac{\Omega_s}{\delta_j} \frac{3S_{i,j} - 4S_{i-1,j} + S_{i-2,j}}{2h}. \quad (5.13)$$

Οι υπόλοιπες συνοριακές συνθήκες δίνονται από τις σχέσεις

$$S_{1,j} = S_{a,j}, \quad S_{i,j} = 0.$$

Ομοίως διακριτοποιούμε την εξίσωση (4.60)

$$\frac{W_{i,j+1} - W_{i,j}}{k} = y_i \frac{\delta_j}{\delta_j} \frac{W_{i+1,j} - W_{i-1,j}}{2h} + \frac{K_w}{(1 + \omega)^2 \delta_{j+1}^2} \frac{W_{i+1,j+1} - 2W_{i,j+1} + W_{i-1,j+1}}{h^2}.$$

Με συνοριακές συνθήκες $W_{1,j+1} = W_{a,j}$, και από τις εξισώσεις (4.59) και (4.62) παίρνουμε

$$W_{i,j+1} = \frac{4}{3}W_{i-1,j+1} - \frac{1}{3}W_{i-2,j+1} + \frac{\Omega_s}{\Omega_w} (3S_{i,j+1} - 4S_{i-1,j+1} + S_{i-2,j+1}).$$

5.3.2 Περίπτωση περιορισμένης ταχύτητας

Στην περίπτωση τώρα που η αντίδραση είναι περιορισμένης ταχύτητας, έχουμε διαφορετικές συνοριακές συνθήκες. Θέτουμε

$$a = \frac{t^*}{\sigma^*} \left(\frac{1}{W_0 - W_{i,j}} - \frac{1}{W_0 - W_1} \right). \quad (5.14)$$

Από την (4.63) παίρνουμε

$$\frac{\delta_{j+1} - \delta_j}{k} = n_g \frac{M_m s^*}{M_s p_m} a S_{i,j}. \quad (5.15)$$

Έτσι πρέπει να λύσουμε ένα σύστημα σαν το (5.12). Ωστόσο, για να βρούμε τον όρο $S_{i,j+1}$, πρώτα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι από τις σχέσεις (4.59) και (4.63) προκύπτει η εξίσωση

$$-\Omega_s \frac{1}{\delta(\tau)} \frac{\partial s}{\partial y} = n_g \frac{M_m s^*}{M_s p_m} a(w) s. \quad (5.16)$$

Διακριτοποιούμε την (5.16) για τη χωρική παράγωγο $S_{i,j}$ και προκύπτει η εξίσωση

$$-\Omega_s \frac{1}{\delta_{j+1}} \frac{(3S_{i,j+1} - 4S_{i-1,j+1} + S_{i-2,j+1})}{2h} = n_g \frac{M_m s^*}{M_s p_m} a S_{i,j+1}. \quad (5.17)$$

5.4 Προσομοίωση του Μοντέλου

Μελετάμε τη διάβρωση μαρμάρου το οποίο έχει εκτεθεί σε περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης ρύπων δηλαδή συγκεντρώσεις πολύ υψηλότερες από αυτές που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, σε θερμοκρασία 20⁰ C και 100% σχετικής υγρασίας

Στον πίνακα 5.1 περιέχονται ενδεικτικές τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για την αριθμητική επίλυση του μοντέλου [3], με το λογισμικό MatLab.

Παράμετρος	Χαρακτηρισμός	Διάσταση	Τιμή
n_g	Πορώδες γύψου	Αδιάστατο	0,3
n_m	Πορώδες μαρμάρου	Αδιάστατο	0,005-0,015
M_w	Μοριακό βάρος νερού	gr/mol	18,0153
M_m	Μοριακό βάρος μαρμάρου	gr/mol	100,087
M_g	Μοριακό βάρος γύψου	gr/mol	172,166
M_s	Μοριακό βάρος SO ₂	gr/mol	64,07
d_s	Συντελεστής διάχυσης SO ₂ στη γύψο	cm ² /sec	0,1
d_w	Συντελεστής διάχυσης H ₂ O στη γύψο	cm ² /sec	0,2178
ρ_m	Πυκνότητα μαρμάρου	gr/cm ³	2,83
ρ_w	Πυκνότητα νερού	gr/cm ³	1
ρ_g	Πυκνότητα γύψου	gr/cm ³	1,6
ω	Λόγος μοριακής πυκνότητας	Αδιάστατο	≈ 2
σ^*	Στρώμα αναφοράς σε ένα χρόνο	cm	$2 \cdot 10^{-3}$
t^*	Χρόνος αναφοράς (ένα έτος)	sec	$3,15 \cdot 10^7$

s^*	Πυκνότητα αναφοράς SO_2	gr/cm^3	$14,3 \cdot 10^{-12}$
w^*	Πυκνότητα αναφοράς H_2O	gr/cm^3	$17,3 \cdot 10^{-6}$

Πίνακας 5.1: Πίνακας Παραμέτρων

Επίσης στον επόμενο πίνακα 5.2 ανακεφαλαιώνουμε τους συντελεστές κανονικοποίησης.

$K_s = \frac{t^* d_s}{\sigma^{*2}}$
$K_w = K_s \frac{d_w}{d_s}$
$\Omega_s = \frac{n_g}{1 + \omega} \frac{s^* M_m}{M_s p_m} K_s$
$\Omega_w = \frac{1}{2} \frac{n_g}{1 + \omega} \frac{d_w M_m w^* t^*}{M_w p_m \sigma^{*2}}$

Πίνακας 5.2

Συγκεκριμένα επιλύουμε το σύνολο των εξισώσεων:

$$\frac{S_{i,j+1} - S_{i,j}}{k} = y_i \frac{\delta_j}{\delta_j} \frac{S_{i+1,j} - S_{i-1,j}}{2h} + \frac{K_s}{(1 + \omega)^2 \delta_j^2} \frac{S_{i+1,j+1} - 2S_{i,j+1} + S_{i-1,j+1}}{h^2},$$

$$\frac{\delta_{j+1} - \delta_j}{k} = -\frac{\Omega_s}{\delta_j} \frac{3S_{i,j} - 4S_{i-1,j} + S_{i-2,j}}{2h},$$

$$\frac{W_{i,j+1} - W_{i,j}}{k} = y_i \frac{\delta_j}{\delta_j} \frac{W_{i+1,j} - W_{i-1,j}}{2h} + \frac{K_w}{(1 + \omega)^2 \delta_j^2} \frac{W_{i+1,j+1} - 2W_{i,j+1} + W_{i-1,j+1}}{h^2},$$

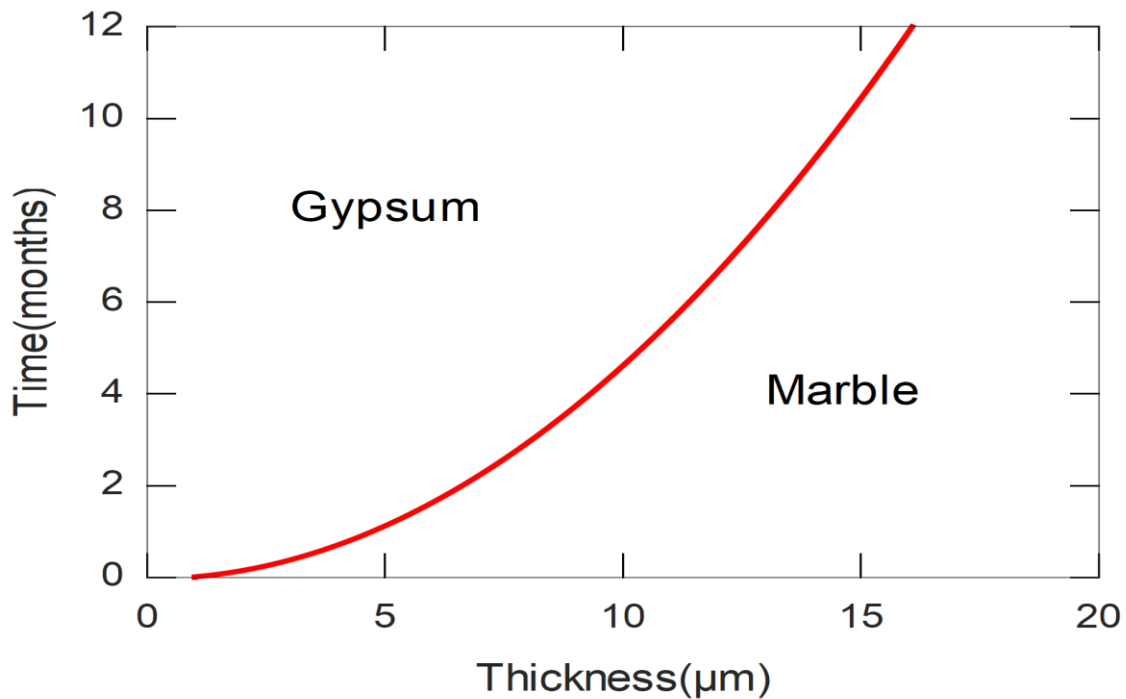
$$S_{1,j} = S_{a,j}, \quad S_{i,j} = 0,$$

$$W_{1,j+1} = W_{a,j},$$

$$W_{i,j+1} = \frac{4}{3}W_{i-1,j+1} - \frac{1}{3}W_{i-2,j+1} + \frac{\Omega_s}{\Omega_w} (3S_{i,j+1} - 4S_{i-1,j+1} + S_{i-2,j+1}),$$

με $h=0,1$, $k=0,001$ και διάστημα προσομοίωσης ενός έτους.

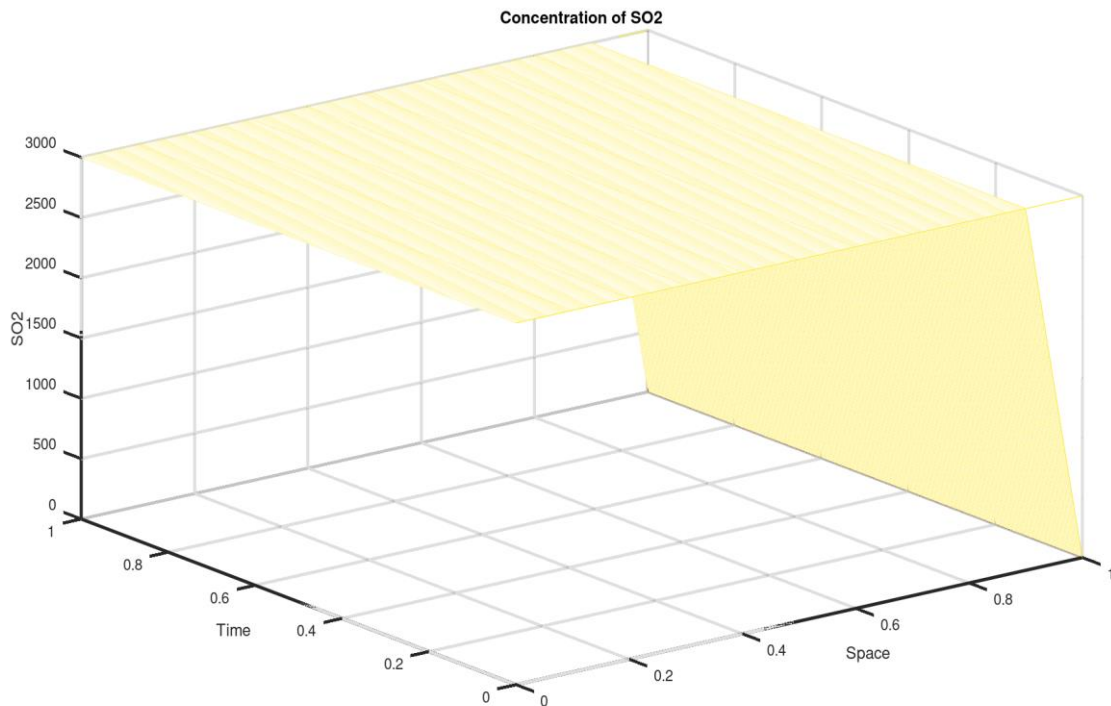
Όταν η συγκέντρωση του SO_2 είναι 0,3% (3000 ppm), όπου η αρχική κατανομή είναι μηδενική, $S(x,0)=0$, τότε η πορεία της διάβρωσης φαίνεται στο Σχήμα 5.2.



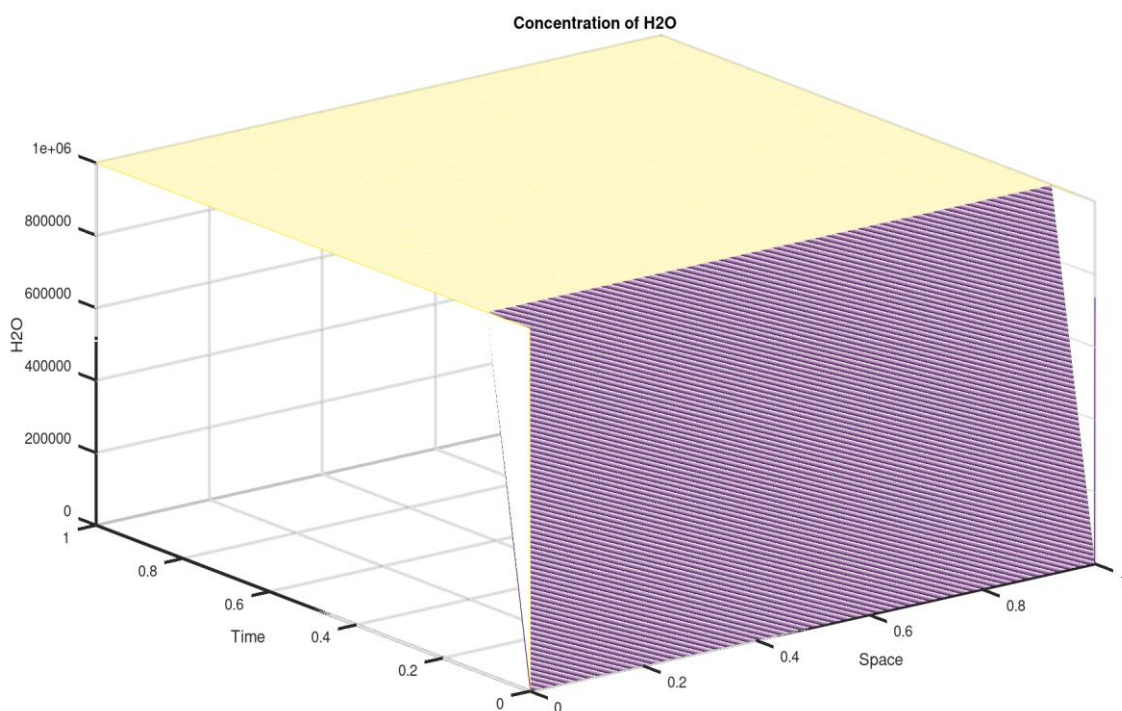
Σχήμα 5.2: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου

Η καμπύλη με το κόκκινο χρώμα παριστάνει το κινούμενο σύνορο $\delta(t)$, δηλαδή την επέκταση της γύψου πάνω στο μάρμαρο το οποίο έχει τιμή $\delta=16 \mu\text{m}$ μετά από διάστημα προσομοίωσης ενός έτους.

Στη συνέχεια στα Σχήματα 5.3 και 5.4 βλέπουμε τη μεταβολή των συγκεντρώσεων για το SO_2 και το H_2O σε σχέση με το μήκος και το χρόνο.



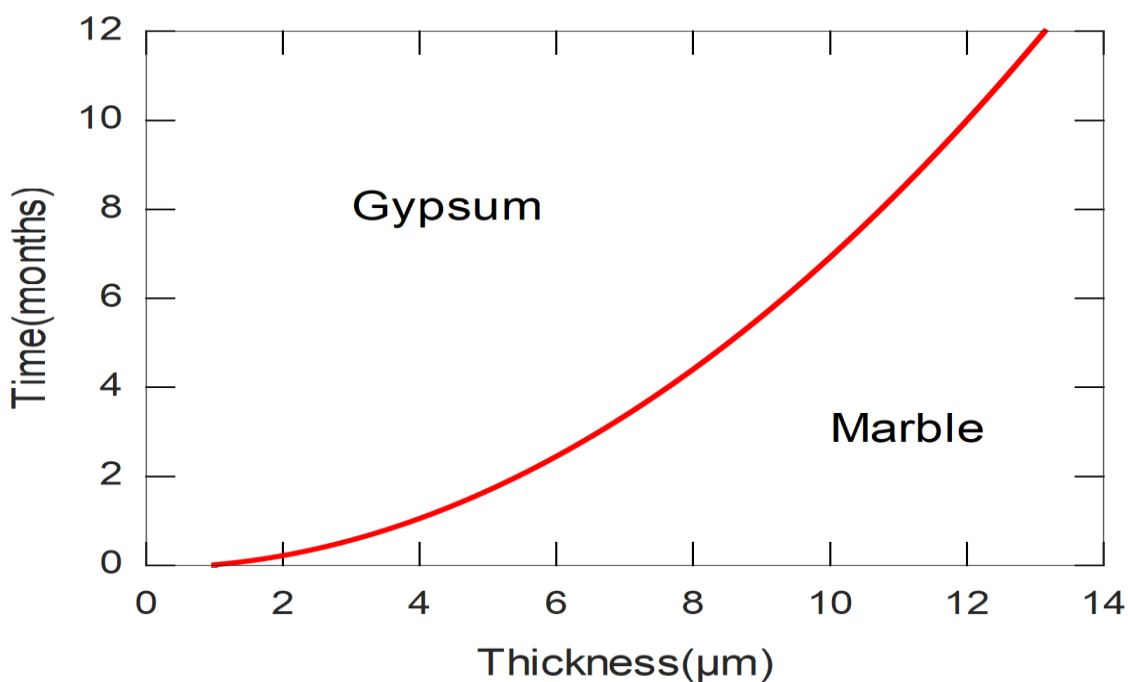
Σχήμα 5.3: Τρισδιάστατη γραφική παράσταση για την μεταβολή της συγκέντρωσης του SO_2



Σχήμα 5.4: Τρισδιάστατη γραφική παράσταση για την μεταβολή της υγρασίας

Παρατηρούμε ότι το SO_2 καταναλώνεται πλήρως λόγω των αντίστοιχων συνθηκών στο κινούμενο σύνορο δ , ενώ το H_2O ρέει από την εξωτερική στην εσωτερική χωρίς να μεταβληθεί ιδιαίτερα η συγκέντρωσή του.

Στη συνέχεια, μειώνοντας τη συγκέντρωση του SO_2 σε 0,2% (2000 ppm), η εξέλιξη της διάβρωσης αποτυπώνεται στο Σχήμα 5.5.

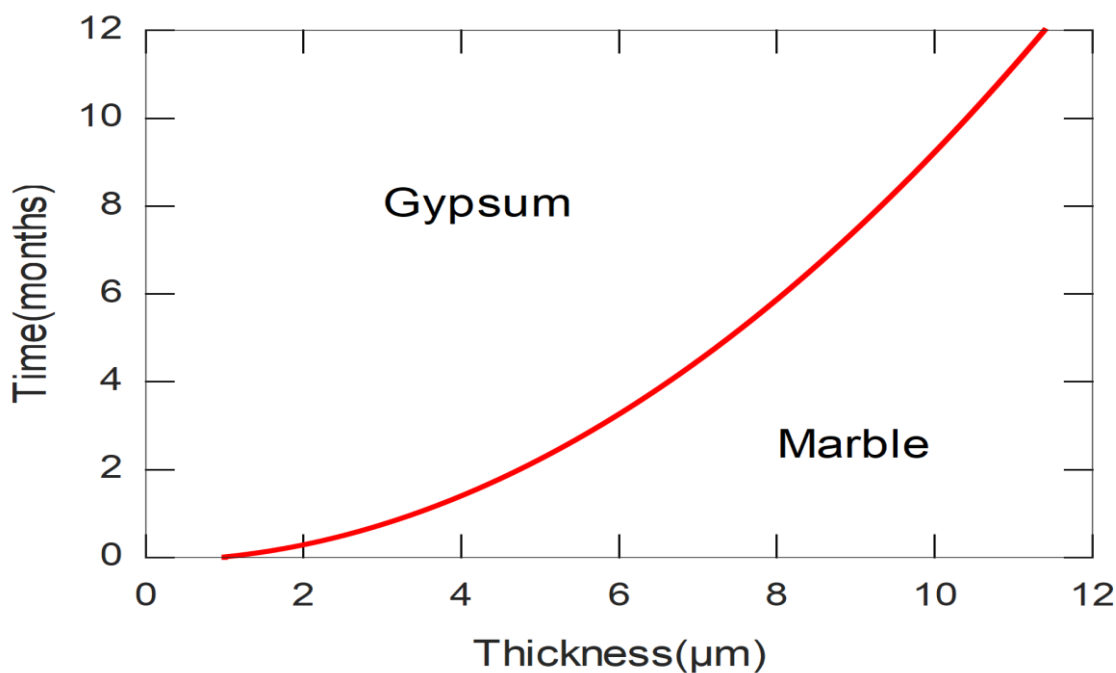


Σχήμα 5.5: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου

Η καμπύλη παριστάνει το κινούμενο σύνορο $\delta(t)$, δηλαδή την επέκταση της γύψου πάνω στο μάρμαρο το οποίο έχει τιμή $\delta=13 \mu\text{m}$ μετά από διάστημα προσομοίωσης ενός έτους. Παρατηρούμε λοιπόν ότι ελαττώνοντας ελαφρώς την συγκέντρωση για το SO_2 , όπως ήταν αναμενόμενο η εξέλιξη της διάβρωσης ήταν μικρότερη αναλογικά με την μείωση της τιμής του.

Η μεταβολή των συγκεντρώσεων για το SO_2 και το H_2O έχουν ποιοτικά την ίδια συμπεριφορά με τα γραφήματα 5.3 και 5.4.

Μειώνοντας περαιτέρω τη συγκέντρωση του SO_2 σε 0,15% (1500 ppm), η εξέλιξη της διάβρωσης αποτυπώνεται στο Σχήμα 5.6, παρατηρώντας, όπως ήταν αναμενόμενο μικρότερη διάβρωση με $\delta=11 \mu\text{m}$.

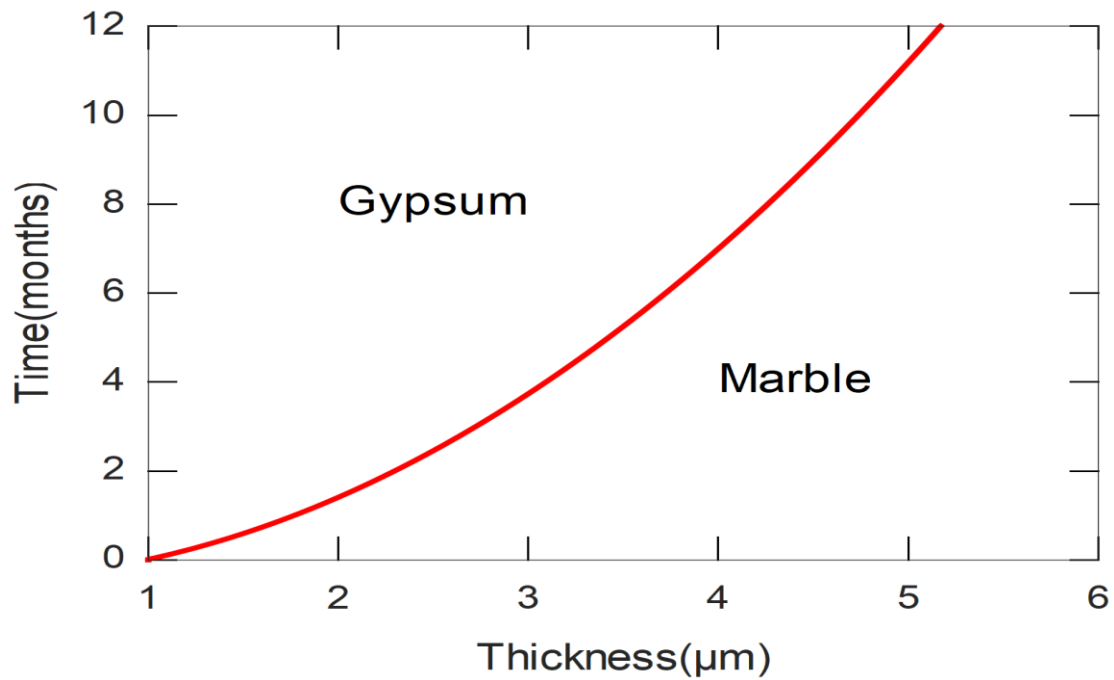


Σχήμα 5.6: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου

Η μεταβολή των συγκεντρώσεων για το SO_2 και το H_2O έχουν ποιοτικά την ίδια συμπεριφορά με τα γραφήματα 5.3 και 5.4.

Με βάση τα αριθμητικά αποτελέσματα που προέκυψαν παραπάνω, αποτυπώθηκε η πορεία της διάβρωσης σε υψηλές ως προς τους ρύπους συνθήκες περιβάλλοντος, καθώς και η διαφοροποίηση στην εξέλιξή της για διαφορετικές συγκεντρώσεις του S σε διάστημα ενός έτους. Στη συνέχεια θα εξάγουμε κάποια αποτελέσματα μεταβάλλοντας την τιμή για τον συντελεστή διάχυσης d_s , διατηρώντας όμως σταθερή την περιεκτικότητα στη συγκέντρωση του SO_2 , καθώς και της αρχικής του κατανομής.

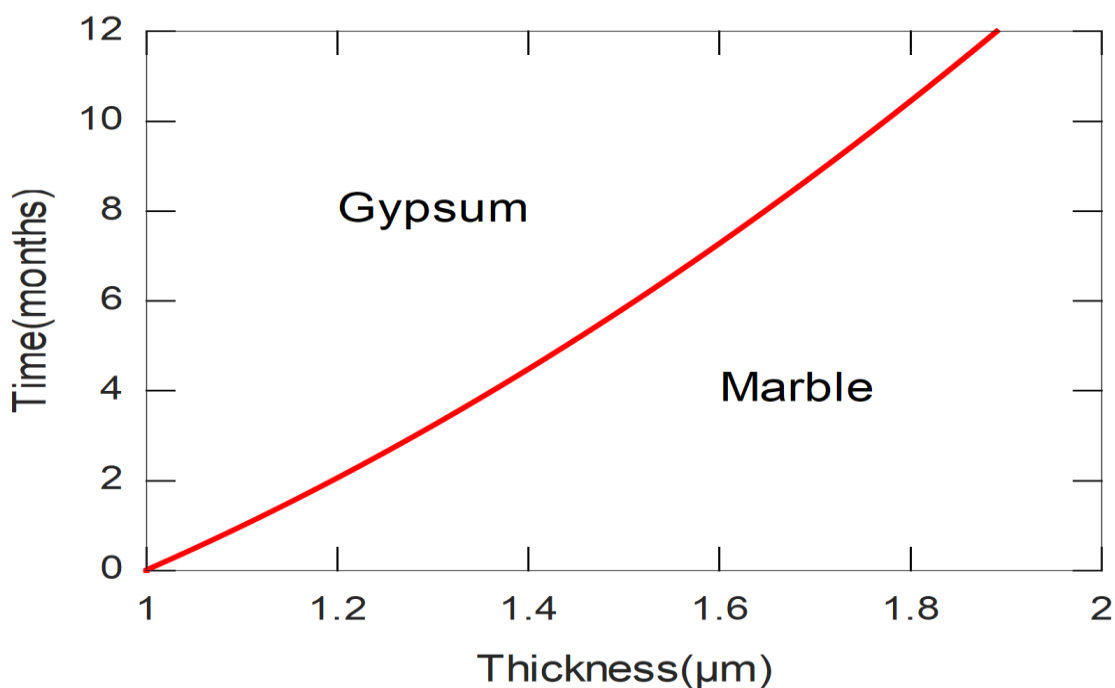
Με την υπόθεση ότι ο συντελεστής διάχυσης του S είναι $d_s=0,01$ (δηλαδή μειώνεται κατά 10^{-1} από την αντίστοιχη τιμή του πίνακα 5.1) και η συγκέντρωση για το SO_2 στο σύνορο $x=0$ είναι 0,3% (3000 ppm) με $S(x,0)=0$, η πορεία της διάβρωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 5.7.



Σχήμα 5.7: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου

Η καμπύλη παριστάνει το κινούμενο σύνορο $\delta(t)$, δηλαδή την επέκταση της γύψου πάνω στο μάρμαρο το οποίο έχει τιμή $\delta=5,2 \mu\text{m}$ μετά από διάστημα προσομοίωσης ενός έτους.

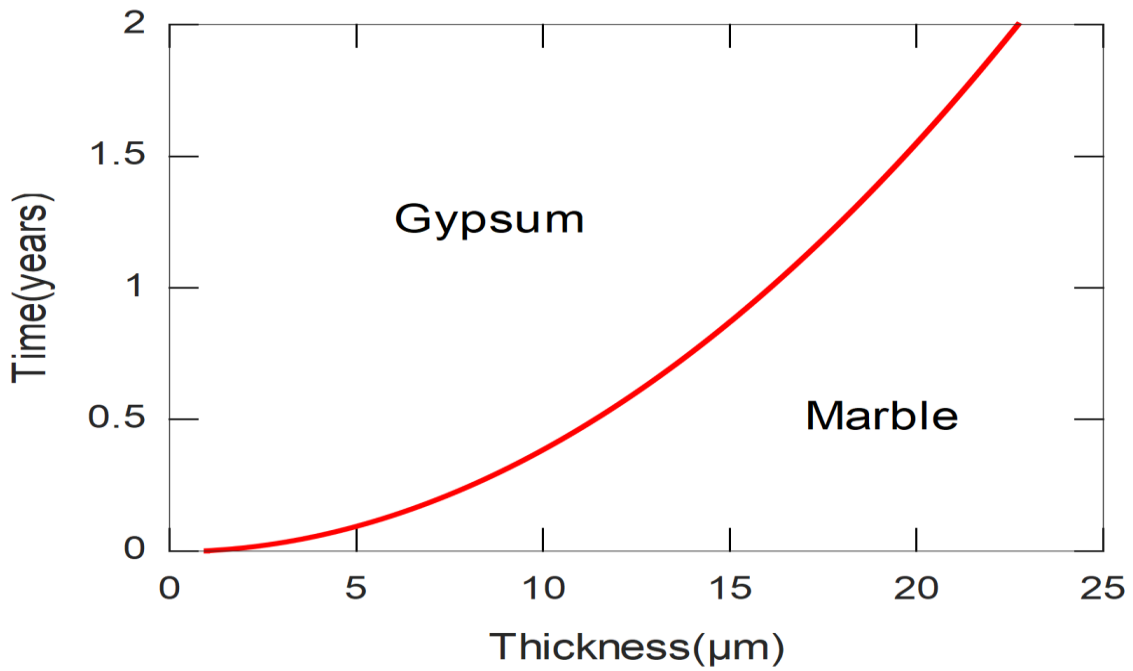
Θεωρώντας τέλος ότι $d_s=0,001$ (δηλαδή μείωση κατά 10^{-2} από την αντίστοιχη τιμή του πίνακα 5.1) και τη συγκέντρωση για το SO_2 να είναι στο 0,3%, η πορεία της διάβρωσης φαίνεται στο επόμενο σχήμα 5.8.



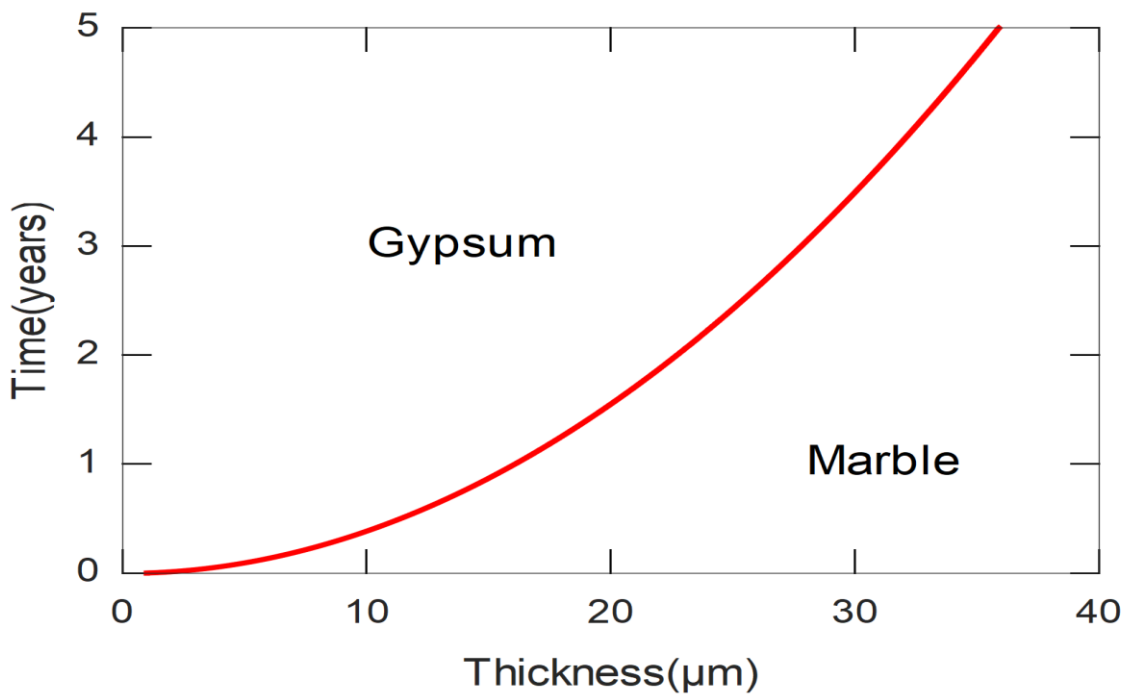
Σχήμα 5.8: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου

Η καμπύλη παριστάνει το κινούμενο σύνορο $\delta(t)$, δηλαδή την επέκταση της γύψου πάνω στο μάρμαρο το οποίο έχει τιμή $\delta=1,9$ μm μετά από διάστημα προσομοίωσης ενός έτους.

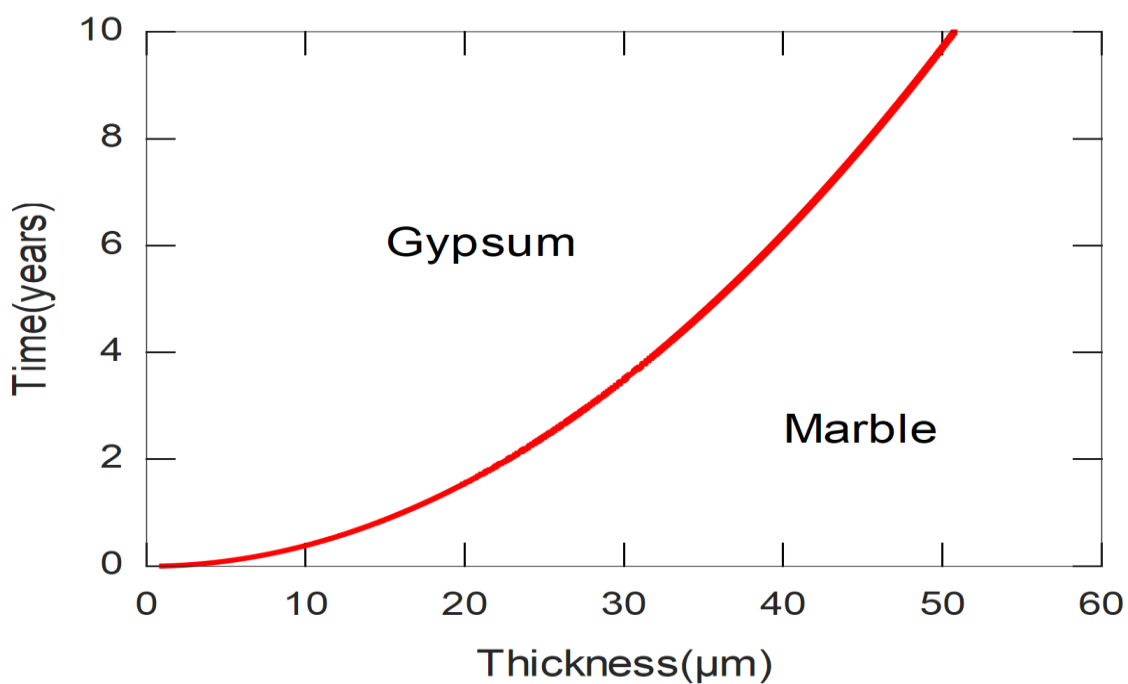
Παρατηρώντας τα παραπάνω αριθμητικά αποτελέσματα για το δείγμα μαρμάρου εκτεθειμένο σε περιβάλλον υψηλής περιεκτικότητας ρύπων και σχετικής υγρασίας 100%, φαίνεται ότι η πορεία διάβρωσης μετά το πέρας ενός έτους εξελίσσεται με αργό ρυθμό μειώνοντας τις αρχικές συνθήκες του SO_2 και του συντελεστή διάχυσης d_s . Στη συνέχεια, θα εξετάσουμε την εξέλιξη αυτής της διαδικασίας μακροπρόθεσμα. Δηλαδή, θεωρώντας τη συγκέντρωση για το SO_2 να είναι στο 0,3% (3000 ppm), παραθέτουμε γραφήματα που απεικονίζουν την πορεία της διάβρωσης σε ορίζοντα πενήνταετίας.



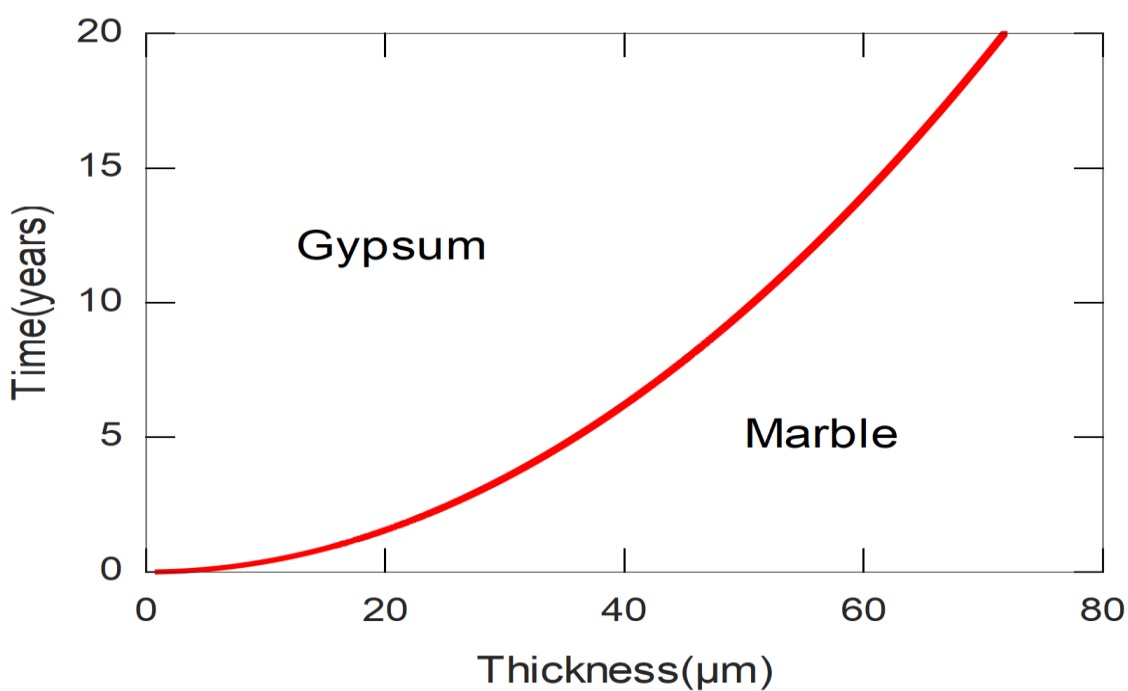
Σχήμα 5.9: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 2 έτη



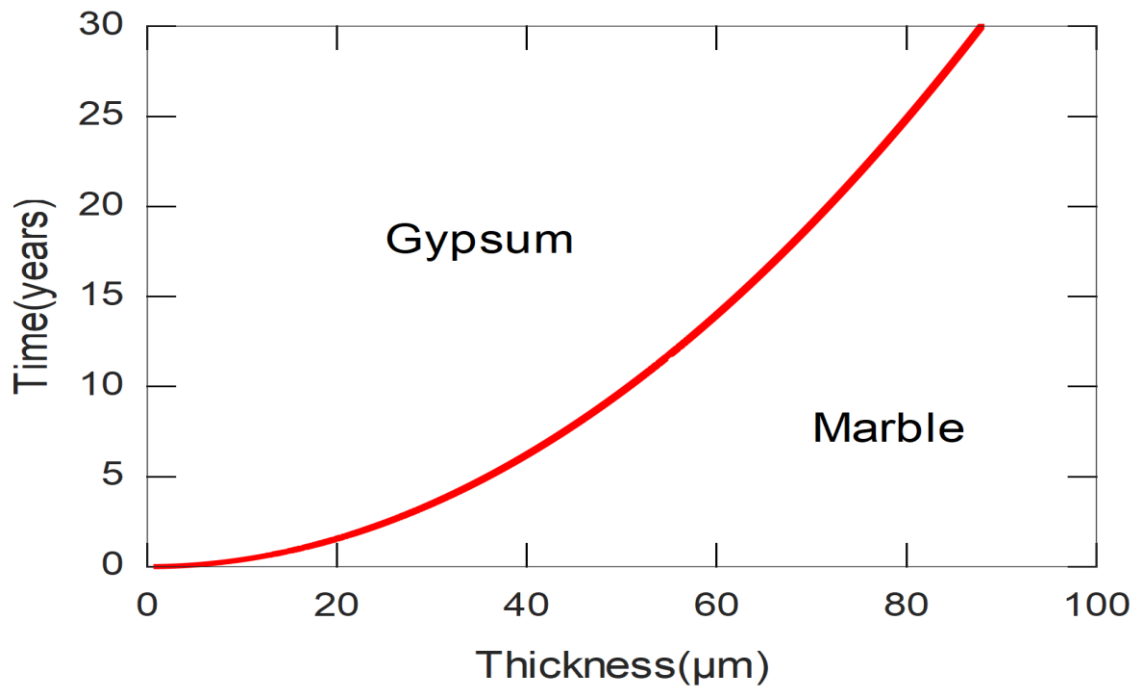
Σχήμα 5.10: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 5 έτη



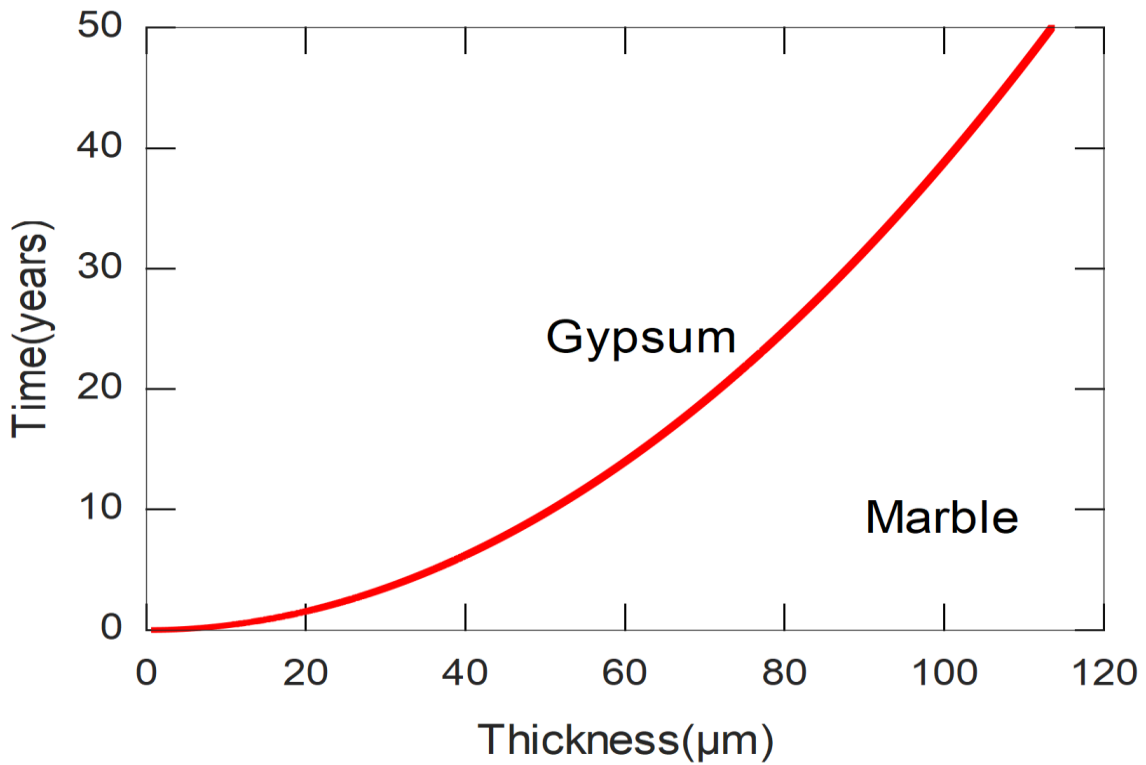
Σχήμα 5.11: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 10 έτη



Σχήμα 5.12: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 20 έτη



Σχήμα 5.13: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 30 έτη



Σχήμα 5.14: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου μετά από 50 έτη

Παρατηρούμε ότι το κινούμενο σύνορο δ ακολουθεί μια πολύ συνηθισμένη συμπεριφορά για προβλήματα τύπου Stefan. Το στρώμα διάβρωσης της γύψου που σχηματίζεται, δημιουργεί ένα είδος μόνωσης το οποίο επιβραδύνει το ρυθμό διάβρωσης με το χρόνο. Τυπικό για προβλήματα τέτοιου τύπου είναι ότι το δ είναι ανάλογο του \sqrt{t} .

Στη συνέχεια, εξετάζουμε την εξέλιξη της διαδικασίας στην περίπτωση περιορισμένης αντίδρασης. Σε αυτή την περίπτωση όπου το ποσοστό της σχετικής υγρασίας κυμαίνεται από 75% έως 45%, η αντίδραση είναι αργή. Κάτω από 45% η αντίδραση σταματά εντελώς.

Συγκεκριμένα επιλύουμε το σύνολο των εξισώσεων:

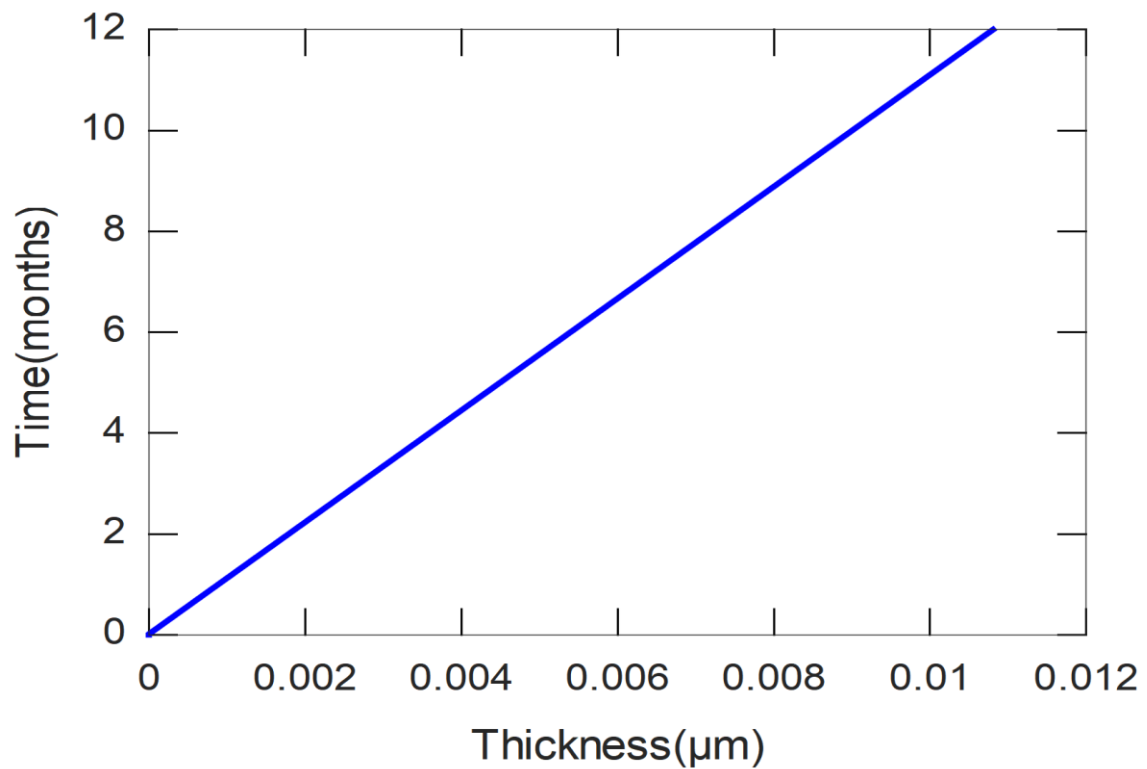
$$a = \frac{t^*}{\sigma^*} \left(\frac{1}{W_0 - W_{i,j}} - \frac{1}{W_0 - W_1} \right),$$

$$\frac{\delta_{j+1} - \delta_j}{k} = n_g \frac{M_m s^*}{M_s p_m} a S_{i,j},$$

$$-\Omega_s \frac{1}{\delta_{j+1}} \frac{(3S_{i,j+1} - 4S_{i-1,j+1} + S_{i-2,j+1})}{2h} = n_g \frac{M_m s^*}{M_s p_m} a S_{i,j+1},$$

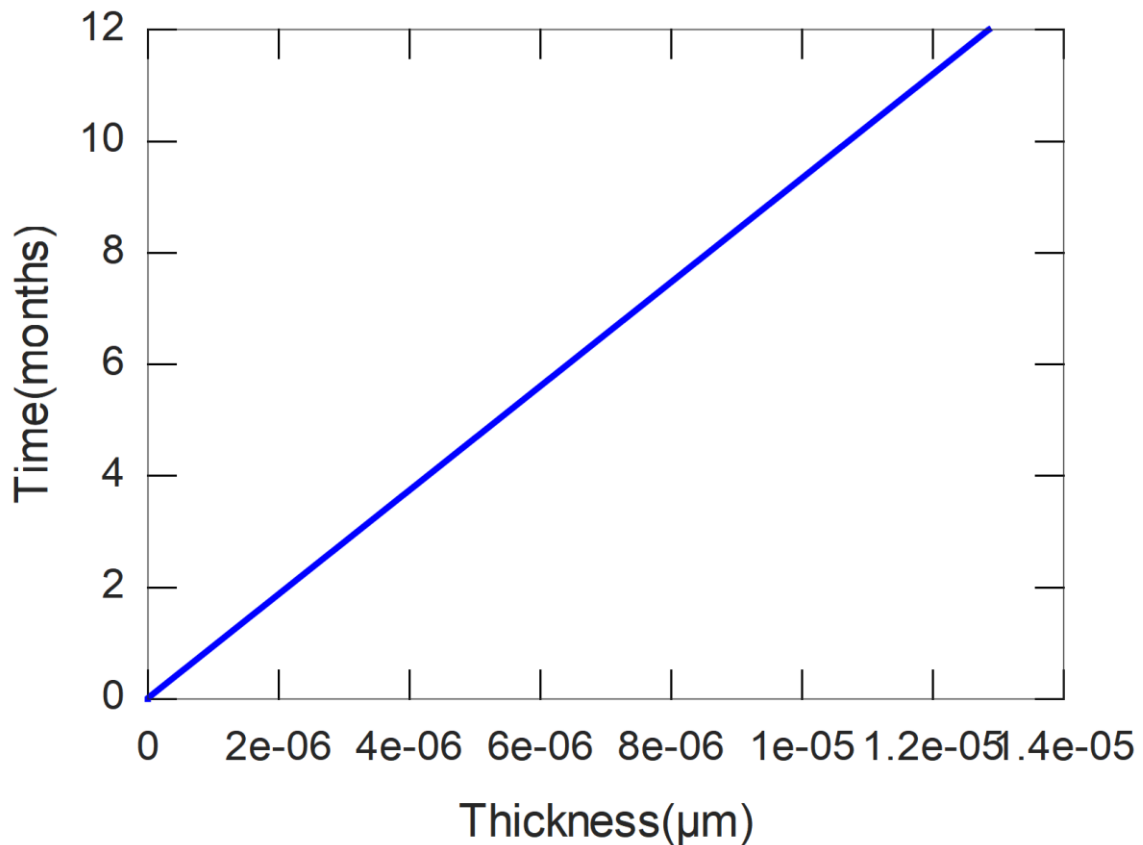
με $h=0,1$, $k=0,001$ και διάστημα προσομοίωσης ενός έτους.

Θεωρώντας τη συγκέντρωση για το SO_2 να είναι στο 0,3% (3000 ppm), παραθέτουμε γραφήματα που απεικονίζουν την πορεία της διάβρωσης στην περίπτωση περιορισμένης ταχύτητας.



Σχήμα 5.15: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου στην Περίπτωση Περιορισμένης Ταχύτητας με ποσοστό σχετικής υγρασίας 74%

Η καμπύλη παριστάνει το κινούμενο σύνορο $\delta(t)$, δηλαδή την επέκταση της γύψου πάνω στο μάρμαρο το οποίο έχει τιμή $\delta=0,0108 \mu\text{m}$ μετά από διάστημα προσομοίωσης ενός έτους. Παρατηρούμε μία σχεδόν γραμμική συμπεριφορά.



Σχήμα 5.16: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου στην Περίπτωση Περιορισμένης Ταχύτητας με ποσοστό σχετικής υγρασίας 46%

Η καμπύλη παριστάνει το κινούμενο σύνορο $\delta(t)$, δηλαδή την επέκταση της γύψου πάνω στο μάρμαρο το οποίο έχει τιμή $\delta=1,3 \cdot 10^{-5}$ μm μετά από διάστημα προσομοίωσης ενός έτους.

Παρατηρούμε, ότι λίγο πριν σταματήσει η αντίδραση, δηλαδή σε ποσοστό σχετικής υγρασίας 46%, η τιμή για το δ είναι αμελητέα.

5.4.1 Σύγκριση με τις Σχεδόν Στάσιμες Λύσεις

Στη συνέχεια, θέλουμε να δούμε τι συμβαίνει χρησιμοποιώντας τις σχεδόν στάσιμες λύσεις, παρακινούμενοι από το γεγονός ότι οι συντελεστές K_s , K_w είναι πολύ μεγάλοι. Εάν υποθέσουμε ότι έχουμε $s(0,t)=s_a$ =σταθερό και $w(0,t)=w_a$ =σταθερό, μπορούν να προσεγγιστούν πολύ καλά από μία γραμμική συνάρτηση του x . Για αυτό το λόγο, αν η διακύμανση των συνοριακών τιμών είναι επαρκώς αργή, τότε μπορούμε να προσεγγίσουμε το μοντέλο μας με τις σχεδόν στάσιμες λύσεις. Εδώ θέλουμε να υπολογίσουμε το σφάλμα μεταξύ των αριθμητικών λύσεων του πλήρους μοντέλου και των σχεδόν στάσιμων προσεγγίσεων.

Στην περίπτωση της πλήρους ταχύτητας, το σύστημα δίνεται από τις εξισώσεις

$$\hat{s}(0, \tau) = \hat{s}_a(\tau), \quad \hat{s}(\eta, \tau) = \hat{s}_a(\tau) \left[1 - \frac{\eta}{\delta(\tau)} \right], \quad -\Omega_w \frac{\partial \hat{w}}{\partial \eta} = \frac{d\hat{s}}{d\tau}, \quad \text{και}$$

$$\hat{w}(\eta, \tau) = \hat{w}_a(\tau) - \frac{\Omega_s}{\Omega_w} \frac{\hat{s}_a(\tau)}{\delta(\tau)} \eta .$$

Οι εξισώσεις αυτές προκύπτουν προσεγγιστικά επειδή τα K_s , K_w είναι πολύ μεγάλα, π.χ. το $\hat{s}(\eta, \tau)$ προσεγγίζεται πολύ καλά από τη γραμμική συνάρτηση του η

$$\hat{s}(\eta, \tau) = \hat{s}_a(\tau) - \gamma(\tau)\eta ,$$

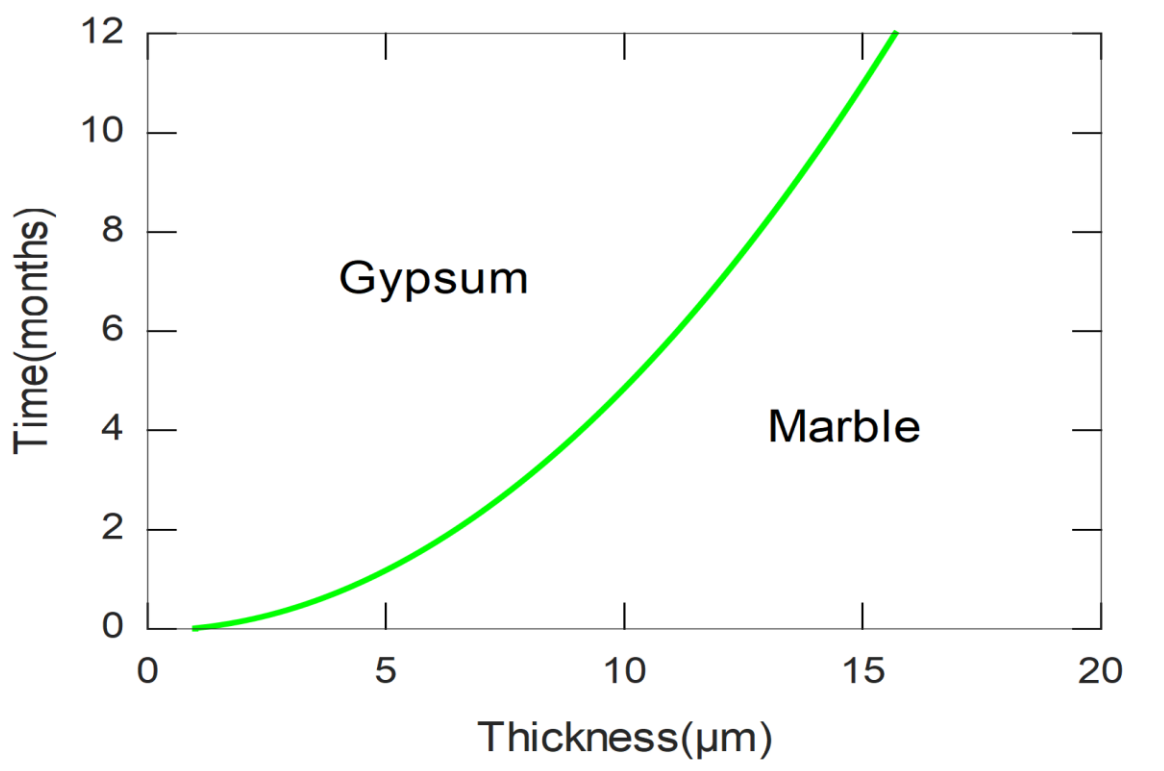
ικανοποιώντας τις συνθήκες $\gamma(\tau)\delta(\tau) = \hat{s}_a(\tau)$, $\Omega_s\gamma(\tau) = \dot{\delta}(\tau)$, και επομένως

$$\hat{s}(\eta, \tau) = \hat{s}_a(\tau) \left[1 - \frac{\eta}{\delta(\tau)} \right] .$$

Επιλέγουμε μία νέα χωρική μεταβλητή $y=\eta/\delta$ όπου $y \in [0,1]$, έτσι ώστε να μετασχηματίσουμε το πρόβλημα σε σταθερού χωρίου και παίρνουμε

$$\dot{\delta} = s_a(\tau) \frac{\Omega_s}{\delta(\tau)}, \quad s(\eta, \tau) = s_a(\tau)(1 - y), \quad w(\eta, \tau) = w_a(\tau) - \frac{\Omega_s}{\Omega_w} s_a(\tau)y$$

Για να έχουμε μία ποσοτική ιδέα της διαφοράς μεταξύ των σχεδόν στάσιμων λύσεων και αριθμητικών λύσεων χρησιμοποιούμε τα πειραματικά δεδομένα μας. Παίρνουμε τη συμπεριφορά από το μέτωπο της εξέλιξης για τις σχεδόν στάσιμες λύσεις στο σχήμα 5.17.



Σχήμα 5.17: Εξέλιξη της γύψου πάνω στο δείγμα μαρμάρου στην Προσέγγιση των Σχεδόν Στάσιμων Λύσεων

Παρατηρούμε ότι επέκταση της γύψου πάνω στο μάρμαρο έχει τιμή $\delta=15,681 \mu\text{m}$ μετά από διάστημα προσομοίωσης ενός έτους και έτσι το maximum σχετικό σφάλμα είναι περίπου 2,2%.

5.4.2 Το Θερμικό Πρόβλημα

Για να μελετήσουμε την πορεία της διάβρωσης ενός μνημείου τοποθετημένο σε εξωτερικό χώρο, η υπόθεση της σταθερής θερμοκρασίας δεν υφίσταται κατά τη διάρκεια διάφορων χρονικών στιγμών ενός έτους. Η κύρια επιρροή της κατανομής της θερμοκρασίας μέσα στο μνημείο είναι ο καθορισμός της σχετικής υγρασίας στην επιφάνεια θείωσης, η οποία πιθανόν να διαφέρει σημαντικά από την τιμή της στον αέρα. Για ένα μνημείο που δεν είναι εκτεθειμένο στο ήλιο, οι υποθέσεις ότι η σχετική υγρασία στο μάρμαρο μπορεί να ταυτίζεται με την τιμή στον αέρα είναι πρακτικά αποδεκτές, ωστόσο, για χάρη της πληρότητας, προσθέτουμε μερικές παρατηρήσεις στις δυσκολίες που ίσως προκύψουν όταν η θερμική αδράνεια του μνημείου λαμβάνεται υπ'όψιν. Φυσικά το πρόβλημα της διάδοσης της θερμότητας μπορεί να περιπλέκεται από αρκετούς παράγοντες.

Πρώτα από όλα η γεωμετρία. Το ότι έχουμε πάρει ένα μονοδιάστατο σύνολο για το μοντέλο, είναι δικαιολογημένο από το γεγονός ότι μόνο ένα υπερβολικά λεπτό στρώμα επηρεάζεται από τη διαδικασία διάβρωσης. Το πραγματικό σχήμα του μνημείου είναι σημαντικό για την κατανομή της επιφανειακής θερμοκρασίας. Επιπλέον οι συνοριακές συνθήκες δεν είναι ασήμαντες όταν αγνοήσουμε τη δράση του ανέμου. Έχουμε αρκετές διαφορετικές καταστάσεις, για παράδειγμα:

- Η γειτνίαση με άλλες επιφάνειες που ακτινοβολούν θερμότητα.
- Άμεση έκθεση στον ήλιο.
- Οι Συνοριακές συνθήκες τη νύκτα είναι διαφορετικές σε εκείνα τα μέρη της επιφάνειας που κοιτούν τον ουρανό.
- Η βροχή μπορεί να έχει σημαντική προσωρινή επιρροή από την απορρόφηση της λανθάνουσας θερμότητας της εξάτμισης της υγρής επιφάνειας του μνημείου. Η βροχή μπορεί να παράγει μια προσωρινή αύξηση της συγκέντρωσης του SO_2 στην επιφάνεια, ενώ από την άλλη μεριά μπορεί να είναι χαμηλότερη η συγκέντρωση του SO_2 στον αέρα.
- Η συσσώρευση πάγου.

- Στο εξωτερικό σύνορο, όταν η θερμοκρασία στη γύψο δεν είναι ίση με τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας, αντί της συνέχειας των συγκεντρώσεων, περνώντας από τους πόρους της γύψου στην ατμόσφαιρα, πρέπει να επιβάλλουμε τη συνέχεια των μερικών πιέσεων.

Όλα αυτά τα φαινόμενα ίσως να λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του εξεταζόμενου χρόνου. Επομένως, χρειαζόμαστε τη γνώση των μετεωρολογικών δεδομένων και όσο το δυνατόν των τοπικών κλιματικών συνθηκών.

Έτσι η εξίσωση θερμότητας

$$\rho_m c_m \frac{\partial T}{\partial t} - k_m \nabla^2 T = 0,$$

πρέπει να λυθεί στο χωρίο που καταλαμβάνεται από το μνημείο με συνοριακές συνθήκες οι οποίες μπορεί να είναι διαφορετικές. (c_m = ειδική θερμότητα, k_m = θερμική αγωγιμότητα του μαρμάρου). Για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια της ημέρας μπορεί να έχουμε

$$-k_m \frac{\partial T}{\partial n} = h(T_{air} - T) + q_{sol}(\vec{x}, t) + q_{env}(\vec{x}, t),$$

όπου $\frac{\partial}{\partial n}$ είναι η παράγωγος ως προς το μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα στην εξωτερική διεύθυνση, h είναι ο συντελεστής που ρυθμίζει το λόγο της θερμικής μετάδοσης στον αέρα, q_{sol} είναι το κλάσμα απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, q_{env} είναι η ανταλλασσόμενη θερμότητα από την μετάδοση ακτινοβολίας με τα περιβάλλοντα σώματα. Μετά τη δύση του ηλίου το q_{sol} πρέπει να αντικατασταθεί από το $-q_{sky}$, ο λόγος της απώλειας ακτινοβολίας, ο οποίος εξαρτάται από την έκθεση στον ουρανό. Φυσικά με την παρουσία των συννέφων τροποποιούνται και το q_{sol} και το q_{sky} .

Το θερμικό πρόβλημα δεν μπορεί να λυθεί χρησιμοποιώντας κλίμακα με το χρόνο και το μήκος όπως το πρόβλημα της θείωσης. Η θερμοκρασία της επιφάνειας πρέπει να χρησιμοποιείται για τον αριθμητικό υπολογισμό σε κάθε χρονικό βήμα του προβλήματος της θείωσης για να ενημερώνεται η τιμή της σχετικής υγρασίας και των συνοριακών συνθηκών.

Λόγω της πολυπλοκότητας, δε θα προχωρήσουμε περαιτέρω την παρουσίαση αυτού του μοντέλου σε αυτή την εργασία.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Παρουσιάζουμε [3], ένα ποσοτικό μοντέλο για να προβλέψουμε την ανάπτυξη κρούστας γύψου σε πετρώματα μαρμάρου χρησιμοποιώντας περιβαλλοντικά δεδομένα όπως η συγκέντρωση ρύπων και η σχετική υγρασία. Συγκεκριμένα σε αυτή την εργασία μελετήθηκε το μάρμαρο και η πορεία της διάβρωσής του, χωρίς την ανάγκη εκτεταμένων και πολύχρονων εργαστηριακών δοκιμών. Το μοντέλο που δημιουργήθηκε βασίστηκε στις κύριες χημικές αντιδράσεις που συντελούν στην θείωση του μαρμάρου και την παραγωγή του βασικού προϊόντος της διάβρωσής του, που είναι η γύψος. Με την υλοποίηση του μοντέλου προέκυψαν αποτελέσματα που συμφωνούν με την πορεία της διάβρωσης όπως απεικονίζεται και σε αντίστοιχα ερευνητικά ευρήματα. Έγιναν προσομοιώσεις του μοντέλου για διάστημα ενός έτους και για διαφορετικές περιεκτικότητες συγκέντρωσης SO_2 στην ατμόσφαιρα. Όπως ήταν αναμενόμενο ο ρυθμός της διάβρωσης ήταν ανάλογος της συγκέντρωσης του SO_2 . Στη συνέχεια, διατηρώντας σταθερά τα επίπεδα του SO_2 αλλά μεταβάλλοντας το συντελεστή διάχυσης ds για το SO_2 στο μάρμαρο εξήχθησαν αποτελέσματα στην ίδια χρονική περίοδο. Παρατηρήθηκε, ότι μειώνοντας την τιμή του ds , έφθινε ο ρυθμός της διάβρωσης. Κατόπιν, παίρνοντας σταθερές τιμές για τη συγκέντρωση του SO_2 και του ds , έγινε προσομοίωση του μοντέλου για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Τα αποτελέσματα και σε αυτή την περίπτωση ήταν τα αναμενόμενα. Τέλος έγινε προσομοίωση στην περίπτωση περιορισμένης αντίδρασης, όπου η σχετική υγρασία είναι κάτω του 75% και παρατηρήθηκε μειωμένη τιμή στη διάβρωση.

Χάρη σε αυτό το μοντέλο, είμαστε τώρα σε θέση να ποσοτικοποιήσουμε πως η επιρροή της εξέλιξης των τοπικών συνθηκών μπορεί να αλλάξει το πάχος της κρούστας και έτσι τη συνολική διάβρωση του μαρμάρου. Αυτά τα αποτελέσματα θα είναι χρήσιμα στο βέλτιστο σχεδιασμό της μελλοντικής στρατηγικής για τη συντήρηση των μνημείων. Βέβαια το μοντέλο θα μπορούσε να εμπλουτιστεί λαμβάνοντας υπ' όψιν και άλλους παράγοντες που συντελούν σε αυτή την διαδικασία όπως οι εναλλαγές στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος ή η επίδραση άλλων ρύπων όπως π.χ. το CO_2 και το NO_2 , ή ο καθαρισμός της επιφάνειας των πετρωμάτων.

Βιβλιογραφία

- [1] J. Crank, Free and Moving Boundary Problems, Oxford (1984).
- [2] Lost Beauties of the Acropolis: What Mathematics Can Say by Antonio Fasano and Roberto Natalini. SIAM News, Volume 39, Number 6, July/August 2006.
- [3] A Mathematical Model for the Sulphur Dioxide Aggression to Calcium Carbonate Stones: Numerical Approximation and Asymptotic Analysis, by D. Aregba - Driollet, F. Diele and R. Natalini SIAM J. Appl. Math. 64 (2004), 1636-1667.
- [4] Mathematics and Monument Conservation: Free Boundary Models of Marble Sulfation by Fabrizio Clarelli, Antonio Fasano and Roberto Natalini SIAM J. Appl. Math. Vol 69, No 1, pp. 149-168.
- [5] Gwyneth Howells, Acid Rain and Acid Water, Second Edition, New York. E. Horwood
- [6] Th. Skoulikidis, D. Charalambous, P. Papakonstantinou-Ziotis, Mechanism of Sulphation by Atmosphere SO₂ of the Limestones and Marbles of the Ancient Monuments and Statues, Published 1981, British Corrosion Journal 63-69, 200-202.
- [7] Lagrangian Representation of a Flow by C. Foias, C. Guillope and R. Temam, Journal of Differential Equations 57, 440-449 (1985).
- [8] K. W. Morton and D. Mayers, Numerical Solution of Partial Differential Equations, Second Edition, Cambridge University Press 2005.
- [9] Καλαφατίδου Ελευθερία (1990 ΕΜΠ) Διατριβή: Μηχανισμός Θείωσης Μαρμάρου σε Χαμηλές Θερμοκρασίες και Χαμηλές Συγκεντρώσεις σε Διοξείδιο του Θείου και Προστασία από τη Θείωση.

- [10] Logan. J. D. Εφαρμοσμένα Μαθηματικά, Μετάφραση Β. Δούγαλης, Δ. Μητσούδης, Ι. Στρατής, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2019.
- [11] Γ. Σιοφανός – Ε. Τυχόπουλος: Αριθμητική Ανάλυση, Εκδόσεις Σταμούλη 2005, 337-339.
- [12] Χατζηπαντελίδης Π., Πλεξουσάκης Μ. (2015). Αριθμητική Επίλυση Μερικών Διαφορικών Εξισώσεων, Εκδόσεις Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις.
- [13] Th. Skoulikidis, D. Charalambous, P. Parakonstantinou : Attaque atmospherique (marbres) et mesures a prendre, 327-342.

Παράρτημα Α: «κώδικας MATLAB για μοντελοποίηση του προβλήματος με πλήρη ταχύτητα»

```
clc;  
  
close all;  
  
clear;  
  
graphics_toolkit('qt');  
  
% Χώρος  
  
dx = 0.1;  
  
j = 0:dx:1;  
  
J = length(j);  
  
  
  
% Χρόνος  
  
T = 1;  
  
dt = 0.001;  
  
n = 0:dt:T;
```

$N = \text{length}(n);$

% Παράμετροι και Σταθερές

$ng = 0.3;$

$nm = 0.005;$

$Mw = 18.0153;$

$Mm = 100.087;$

$Mg = 172.166;$

$ds = 0.1;$

$dw = 0.2178;$

$Pm = 2.83;$

$Pw = 1;$

$Pg = 1.6;$

$Ms = 64.07;$

$\omega = 2;$

$\sigma_N = 2 \cdot (10^{-3});$

$\text{taf}_N = 3.15 \cdot 10^7;$

$s_N = 14.3 \cdot 10^{-12};$

$w_N = 17.3 \cdot 10^{-6};$

$K_s = \text{taf}_N \cdot ds / \sigma_N^2;$

$K_w = K_s \cdot (dw / ds);$

$\omega_S = 0.286; \% (ng / (1 + \omega)) \cdot ((\sigma_N \cdot M_m \cdot K_s) / (M_s \cdot P_m));$

$\omega_W = 3 \cdot 10^6; \% (1/2) \cdot ((ng \cdot dw \cdot M_m \cdot w_N \cdot \text{taf}_N) / ((1 + \omega) \cdot M_w \cdot P_m \cdot \sigma_N^2));$

$S(1:J, 1:N) = 3000;$

```

W(1:J, 1:N) = 1000000;

delta(1:N) = 1;

for ni = 2:N-1

    for ji = 2:J-1

        S(ji, ni+1) = S(ji,ni) + dt * (dx * (ji-1) * (((delta(ni+1)-delta(ni))/dt)/delta(ni)) *
        ((S(ji+1,ni)-S(ji-1,ni))/2*dx) + (Ks/((1+omega)^2)*((delta(ni+1))^2)) * (S(ji+1,ni+1)-
        2*S(ji,ni+1)+S(ji-1,ni+1))/dx^2);

        W(ji, ni+1) = W(ji,ni) + dt * (dx * (ji-1) * (((delta(ni+1)-delta(ni))/dt)/delta(ni)) *
        ((W(ji+1,ni)-W(ji-1,ni))/2*dx) + (Kw/((1+omega)^2)*((delta(ni+1))^2)) * (W(ji+1,ni+1)-
        2*W(ji,ni+1)+W(ji-1,ni+1))/dx^2);

    endfor

    S(1,ni) = 3000;

    S(J,ni) = 0;

    W(1,ni) = 0;

    W(J, ni+1) = (4/3) * W(J-1,ni+1) - (1/3)*W(J-2,ni+1)+(omegaS/omegaW)*(3*S(J,ni+1)-
    4*S(J-1,ni+1)+S(J-2,ni+1));

    delta(ni+1) = delta(ni) + dt * (-(omegaS/delta(ni)) * (3*S(J,ni)-4*S(J-1,ni)+S(J-
    2,ni))/2*dx);

endfor

figure(1);

mesh(n, j, S);

title('Concentration of SO2','FontSize',32);

set(gca,'Linewidth',2,'FontSize',24);

xlabel('Space');

ylabel('Time');

```

```
zlabel('SO2');
```

```
figure(2);
```

```
mesh(n, j, W);
```

```
title('Concentration of H2O','FontSize',32);
```

```
set(gca,'Linewidth',2,'FontSize',24);
```

```
xlabel('Space');
```

```
ylabel('Time');
```

```
zlabel('H2O');
```

```
n_f=n.*12;
```

```
graphics_toolkit('gnuplot');
```

```
figure(3);
```

```
plot(delta,n_f,'r','Linewidth',3);
```

```
xlabel('Thickness(μm)');
```

```
ylabel('Time(months)');
```

```
text(13,4,'Marble','FontSize',12);
```

```
text(4,7,'Gypsum','FontSize',12);
```

Παράρτημα Β: «κώδικας MATLAB για μοντελοποίηση του προβλήματος με περιορισμένη ταχύτητα»

```
clc;  
  
close all;  
  
clear;  
  
graphics_toolkit('qt');  
  
% Χώρος  
  
dx = 0.1;  
  
j = 0:dx:1;  
  
J = length(j);  
  
% Χρόνος  
  
T = 1;  
  
dt = 0.001;  
  
n = 0:dt:T;  
  
N = length(n);  
  
% Παράμετροι και Σταθερές  
  
ng = 0.3;  
  
nm = 0.015;  
  
Mw = 18.0153;  
  
Mm = 100.087;  
  
Mg = 172.166;
```

$$ds = 0.1;$$

$$dw = 0.2178;$$

$$Pm = 2.83;$$

$$Pw = 1;$$

$$Pg = 1.6;$$

$$Ms=64.07;$$

$$\omega = 2;$$

$$\sigma_N = 2 \cdot (10^{-3});$$

$$taf_N = 3.15 \cdot 10^7;$$

$$s_N = 14.3 \cdot 10^{-12};$$

$$w_N = 17.3 \cdot 10^{-6};$$

$$K_s = taf_N \cdot ds / \sigma_N^2;$$

$$K_w = K_s \cdot (dw / ds);$$

$$\omega_S = 0.286; \quad \% (ng / (1+\omega)) \cdot ((\sigma_N \cdot M_m \cdot K_s) / (M_s \cdot P_m));$$

$$\omega_W = 3 \cdot 10^6; \quad \% (1/2) \cdot ((ng \cdot dw \cdot M_m \cdot w_N \cdot taf_N) / ((1+\omega) \cdot M_w \cdot P_m \cdot \sigma_N^2));$$

$$S(1:J, 1:N) = 3000;$$

$$W(1:J, 1:N) = 740000;$$

$$W_0 = 750000;$$

$$W_1 = 450000;$$

$$\delta(1:N) = 0;$$

$$\text{for } ni = 2:N-1$$

$$\quad \text{for } ji = 2:J-1$$

$$\quad S(1, ni+1) = 0;$$

$S(J,ni+1)= 0;$

$W(1,ni+1)= 0;$

$alpha=(tafN/sigmaN)*((1/(W0-W(J,ni)))-(1/(W0-W1)));$

$delta(ni+1)=delta(ni)+(dt*ng*Mm*sN*alpha*S(J,ni))/(Pm*Ms);$

endfor

$S(J,ni+1)=omegaS*Pm*Ms*(4*S(J-1,ni+1)-S(J-2,ni+1))/((3*omegaS*Pm*Ms)+(2*delta(ni+1)*dx*ng*Mm*sN*alpha));$

$W(J, ni+1) = (4/3) * W(J-1,ni+1) - (1/3)*W(J-2,ni+1)+(omegaS/omegaW)*(3*S(J,ni+1)-4*S(J-1,ni+1)+S(J-2,ni+1));$

endfor

$n_f=n.*12;$

graphics_toolkit('gnuplot');

figure(1);

plot(delta,n_f,'b','Linewidth',3);

xlabel('Thickness(μm)');

ylabel('Time(months)');

text(0.12,4,'Marble','FontSize',12);

text(0.04,8,'Gypsum','FontSize',12);

Παράρτημα Γ: «κώδικας MATLAB για την Προσέγγιση των Σχεδόν Στάσιμων Λύσεων»

```
clc;  
close all;  
clear;  
graphics_toolkit('qt');  
  
% Χώρος  
dx = 0.1;  
j = 0:dx:1;  
J = length(j);  
  
% Χρόνος  
T = 1;  
dt = 0.001;  
n = 0:dt:T;  
N = length(n);  
  
% Παράμετροι και Σταθερές  
ng = 0.3;  
nm = 0.005;  
Mw = 18.0153;  
Mm = 100.087;  
Mg = 172.166;  
ds = 0.1;
```

$$dw = 0.2178;$$

$$Pm = 2.83;$$

$$Pg = 1.6;$$

$$Ms=64.07;$$

$$\omega = 2;$$

$$\sigma_N = 2 \cdot (10^{-3});$$

$$taf_N = 3.15 \cdot 10^7;$$

$$s_N = 14.3 \cdot 10^{-12};$$

$$w_N = 17.3 \cdot 10^{-6};$$

$$K_s = taf_N \cdot ds / \sigma_N^2;$$

$$K_w = K_s \cdot (dw / ds);$$

$$\omega_S = 0.286; \% (ng / (1+\omega)) \cdot ((\sigma_N \cdot M_m \cdot K_s) / (M_s \cdot P_m));$$

$$\omega_W = 3 \cdot 10^6; \% (1/2) \cdot ((ng \cdot dw \cdot M_m \cdot w_N \cdot taf_N) / ((1+\omega) \cdot M_w \cdot P_m \cdot \sigma_N^2));$$

$$S(1:J, 1:N) = 3000;$$

$$W(1:J, 1:N) = 1000000;$$

$$\delta(1:N) = 1;$$

$$\text{for } ni = 2:N-1$$

$$\text{for } ji = 2:J-1$$

$$S(ji, ni+1) = S(1,ni) \cdot (1-dx \cdot (ji-1));$$

$$W(ji, ni+1) = W(1,ni) - (\omega_S / \omega_W) \cdot S(1,ni) \cdot dx \cdot (ji-1);$$

endfor

```
S(1,ni) = 3000;  
S(J,ni) = 0;  
W(1,ni) = 0;  
delta(ni+1) = delta(ni) + (dt * omegaS * S(ji,ni))/delta(ni);  
endfor
```

```
figure(1);  
mesh(n, j, S);  
title('Concentration of SO2','FontSize',32);  
set(gca,'Linewidth',2,'FontSize',24);  
ylabel('Space');  
xlabel('Time');  
zlabel('SO2');
```

```
figure(2);  
mesh(n, j, W);  
title('Concentration of H2O','FontSize',32);  
set(gca,'Linewidth',2,'FontSize',24);  
xlabel('Space');  
ylabel('Time');  
zlabel('H2O');
```

```
n_f=n.*12;  
graphics_toolkit('gnuplot');
```

```
figure(3);  
plot(delta,n_f,'g','Linewidth',3);  
xlabel('Thickness(μm)');  
ylabel('Time(months)');  
text(13,4,'Marble','FontSize',12);  
text(4,7,'Gypsum','FontSize',12);
```

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν. 1599/1986 και τα άρθρα 2,4,6 παρ. 3 του Ν. 1256/1982, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής εργασίας και δεν προσβάλλει κάθε μορφής πνευματικά δικαιώματα τρίτων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον.