



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

**Trabajo Fin de Máster
Máster en Mecánica Aplicada
Programa Oficial de Posgrado en Mecánica Computacional
Curso 2010-2011**

**Modelos de comportamiento para suspensiones
de nanotubos de carbono.
Aplicación a la simulación de procesos
de fabricación.**

Rosa María Monge Prieto

Septiembre de 2011

Director: Elías Cueto Prendes
Co-Director: David González Ibáñez

Departamento de Ingeniería Mecánica
Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Universidad de Zaragoza

Resumen.

Los nanotubos de carbono son estructuras de escala nanométrica formadas a partir de láminas de grafito enrolladas sobre sí mismas. Dependiendo del número de capas, los nanotubos (CNTS por sus siglas en inglés) pueden ser *single-walled* (una sólo capa) o *multi-walled* (multicapa). Tanto unos como otros presentan unas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas que los hacen muy atractivos para el desarrollo de materiales compuestos.

Para el buen aprovechamiento de estas características es necesario conocer la orientación de los CNTS en el seno de la matriz polimérica, ya que el comportamiento mecánico depende de esta orientación y el comportamiento eléctrico y térmico es notablemente mejor cuanto menos aglomeraciones presenten los nanotubos. Para este objetivo es de suma importancia disponer de técnicas numéricas de simulación que permitan una evaluación rápida de condiciones de fabricación de estos compuestos, así como para la validación de hipótesis realizadas a partir de los ensayos experimentales realizados en el laboratorio.

El proceso de fabricación que se ha simulado en el trabajo ha sido el de *spin-coating*, presentando éste unas particularidades (grados de deformaciones, superficie libre, etc.) que hacen que la simulación numérica mediante los métodos tradicionales con malla no sea fácil, siendo más adecuado un método sin malla, más concretamente, el Método de los Elementos Naturales (MEN), ya que este método nos permite la descripción Lagrangiana actualizada de la cinemática del flujo.

Otro de los aspectos que merece la pena ser estudiado en estos compuestos es su particular reología. Para ellos hay que recurrir a modelos microestructurales si se quiere, mediante Dinámica Browniana, simular lo que ocurre a escala macroscópica.

Los nanotubos de carbono (tanto los *single-walled* como los *multi-walled*) pueden ser tratados químicamente, variando de esta manera su comportamiento reológico, por lo que el mismo modelo no sirve para explicar ambos comportamientos (el de los que están tratados y el de los que no). Se tiene así el modelo de *Orientación* (nanotubos tratados químicamente) y el de *Agregación/Orientación* (nanotubos no tratados). Los resultados de las simulaciones correspondientes a ambos modelos son presentados en este trabajo.

Índice general

I	Memoria	1
1.	Introducción	3
1.1.	Reología de las suspensiones de nanotubos de carbono	4
1.1.1.	La formación de bandas helicoidales en suspensiones de CNTS no tratados químicamente.	4
1.1.2.	Reología experimental de las suspensiones de CNTS.	4
2.	Un modelo de tipo FENE	7
2.1.	Introducción.	8
2.2.	Formulación del modelo.	8
2.2.1.	Dinámica del polímero.	8
2.2.2.	Tensor de tensiones.	10
2.3.	Funciones del material para un flujo a cortadura.	10
2.4.	El método numérico.	11
2.4.1.	Resultados de las simulaciones.	12
3.	Proceso de <i>spin-coating</i>	15
4.	Método de los Elementos Naturales	17
4.1.	Interpolación por vecinos naturales.	17
5.	Dos modelos basados en la teoría cinética y la orientación de las fibras	21
5.1.	Modelo de Fokker-Plack	21

5.1.1.	El modelo numérico.	21
5.1.2.	Relación entre modelo y reología	24
5.1.3.	Discretización del problema.	25
5.1.4.	Resultados de las simulaciones.	27
5.2.	El modelo de Agregación/Orientación.	29
5.2.1.	El modelo numérico.	29
5.2.2.	Resultados de las simulaciones.	30
6.	Conclusiones	35
6.1.	Trabajo futuro.	35
II	Anexos	39
A.	Tecnología y compuestos de nanotubos de carbono.	41
A.1.	Subestructura y morfología de los nanotubos de carbono.	42
A.1.1.	Estructura de los nanotubos de carbono.	42
A.1.2.	Morfología de los nanotubos de carbono.	43
A.2.	Procesado de los nanotubos de carbono para materiales compuestos.	43
A.2.1.	Ablación láser.	44
A.2.2.	Descarga de arco.	44
A.2.3.	CVD	45
A.3.	Caracterización de los nanotubos de carbono.	46
A.4.	<i>Composites</i> de nanotubos de carbono	48
A.4.1.	Procesado y caracterización de compuestos poliméricos con nanotubos de carbono.	48
A.4.2.	Compuestos cerámicos y metálicos.	48
B.	Resultados	49

C. <i>Spin-coating</i>	53
C.1. Descripción del proceso	53
C.2. Velocidad de rotación	54
C.3. Aceleración	55
C.4. Secado	55
C.5. Gráficos del proceso	55
C.6. Problemas del proceso de <i>spin-coating</i>	56
D. Formas-α.	61
D.1. Introducción.	61
D.2. Teoría de las formas- α	62
D.2.1. Cómo escoger el valor de α	63
D.2.2. Problemas con la técnica de las formas- α	64
E. Ampliación del modelo de Agregación/Orientación.	67
E.0.3. El modelo numérico.	67
E.0.4. Resultados de las simulaciones.	68

Índice de figuras

1.1.	<i>Nanotubos de carbono single-walled (SWCNTS) y multi-walled (MWCNTS).</i>	3
1.2.	<i>Evolución temporal de la microestructura óptica de una disolución de 0.03% de MWCNT's para distintas distancias de placas y un ritmo de cizalladura constante de 0.5 s^{-1}.</i>	5
1.3.	<i>Viscosidad aparente (η_a) para (a) epoxi, (b) disolución con 0.25% de CNTS tratados y (c) disolución con 0.25% de CNTS no tratados químicamente.</i>	6
1.4.	<i>Viscosidad aparente (η_a) en función de la velocidad de deformación para disoluciones con (a) 0.25 %, (b) 0.1 %, (c) 0.05 %, (d) 0.025 % de CNTS y (e) epoxi.</i>	6
2.1.	<i>Dos modelos de dumbbells: (a) FENE dumbbell con menor movilidad para CNTS agregados y (b) FENE dumbbell con mayor movilidad para CNTS que no presentan agregación.</i>	8
2.2.	<i>Viscosidad aparente (η_a) para (a) epoxi, (b) disolución con 0.25% de CNTS tratados químicamente y (c) el resultado de la simulación.</i>	13
3.1.	<i>Representación esquemática del proceso de spin-coating.</i>	15
4.1.	<i>Triangulación de Delaunay y diagrama de Voronoi de una nube de puntos.</i>	18
4.2.	<i>Definición de las coordenadas de un Vecino Natural de un punto \mathbf{x}.</i>	19
4.3.	<i>Típica función $\phi(\mathbf{x})$</i>	19
5.1.	<i>Representación de una fibra con su vector orientación ρ.</i>	22
5.2.	<i>Ajuste del modelo de orientación para suspensiones con 0.05 %, 0.2 % y 0.33 % de CNTS tratados químicamente en una resina epoxi. N_p y D_r son los parámetros de ajuste.</i>	25
5.3.	<i>Campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano r-z, para distintos pasos de simulación. Pasos $t=1, 10, 20, 30$ y 40.</i>	27
5.4.	<i>Detalle del campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano r-z para el paso de simulación $t=1$.</i>	28

5.5.	<i>Detalle del campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano r-z para el paso de simulación t=30.</i>	28
5.6.	<i>Campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano r-θ, para distintos pasos de simulación. Pasos t=1, 10, 20, 30 y 40.</i>	29
5.7.	<i>Detalle del campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano r-θ para el paso de simulación t=1.</i>	30
5.8.	<i>Detalle del campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano r-θ para el paso de simulación t=30.</i>	30
5.9.	<i>Campo de orientaciones para la suspensión de CNTS con $\lambda=0.1$ en el plano r-z, para distintos pasos de simulación. Pasos t=1, 10, 20, 30 y 40.</i>	31
5.10.	<i>Campo de orientaciones para suspensiones de CNTS en el plano r-z con distinto grado de orientación ($\lambda=0.1, 0.5, 0.7, 0.9$ y 1). Paso de simulación t=30.</i>	32
5.11.	<i>Campo de orientaciones para la suspensión de CNTS con $\lambda=0.1$ en el plano r-θ, para distintos pasos de simulación. Pasos t=1, 10, 20, 30 y 40.</i>	33
A.1.	<i>Estructura de los nanotubos de carbono single-walled (SWCNTS) y multi-walled (MWCNTS).</i> 41	
A.2.	<i>Esquema de cómo una lámina hexagonal de grafito se «enrolla» para forma un nanotubo de carbono.</i>	42
A.3.	<i>Imagen obtenida con un microscopio TEM de la estructura laminada de un nanotubo multi-walled.</i>	43
A.4.	<i>Esquema de un reactor CVD.</i>	46
A.5.	<i>Micrografías del montaje a tracción y la factura de un MWCNT.</i>	47
B.1.	<i>Evolución de la viscosidad adimensionalizada con el tiempo.</i>	49
B.2.	<i>Evolución del primer coeficiente normal de tensiones (Ψ_1) con el tiempo.</i>	50
B.3.	<i>Evolución del segundo coeficiente normal de tensiones (Ψ_2) con el tiempo.</i>	50
B.4.	<i>Comparación de la evolución de la viscosidad adimensionalizada con el tiempo para dos ritmos de cizalladura distintos 10 y $100s^{-1}$.</i>	51
C.1.	<i>Deposición de una gota de resina en el disco.</i>	53
C.2.	<i>Velocidad de rotación del disco.</i>	55
C.3.	<i>Dependencia del espesor con la velocidad de giro.</i>	56
C.4.	<i>Dependencia del espesor con el tiempo de giro.</i>	56

C.5.	<i>Burbujas de aire dispersas en la resina.</i>	57
C.6.	<i>Cometas, rayas o destellos.</i>	57
C.7.	<i>Patrón en espiral.</i>	58
C.8.	<i>Áreas sin cubrir.</i>	58
C.9.	<i>Poros.</i>	58
D.1.	<i>Grado de detalle dependiendo del valor de α.</i>	62
D.2.	<i>Evolución de la forma α de una nube de puntos repartida por la geometría de una mandíbula. Formas $\mathcal{S}_0(a)$, $\mathcal{S}_{1,0}(b)$, $\mathcal{S}_{1,5}(c)$, $\mathcal{S}_{3,5}(d)$ y $\mathcal{S}_\infty(e)$</i>	65
D.3.	<i>Eje medio de una curva bidimensional.</i>	66
D.4.	<i>LFS del punto p.</i>	66
E.1.	<i>Campo de orientaciones para la suspensión de CNTS con dos familias ($\lambda=0.4$ y $\lambda=0.6$) en el plano $r-\theta$, para distintos pasos de simulación. Pasos $t=1, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350$ y 400.</i>	70
E.2.	<i>Detalle del campo de orientaciones para la suspensión de CNTS con dos familias ($\lambda=0.4$ y $\lambda=0.6$) en el plano $r-\theta$ para un paso de simulación intermedio.</i>	71
E.3.	<i>Campo de orientaciones para la suspensión de CNTS con $\lambda=0.5$ en el plano $r-\theta$, para distintos pasos de simulación. Pasos $t=1, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350$ y 400.</i>	72
E.4.	<i>Evolución de la orientación en el plano $r-z$.</i>	73
E.5.	<i>Evolución de la orientación en el plano $r-\theta$.</i>	74
E.6.	<i>Comparación planos $r-z$ y $r-\theta$ para $t=1$.</i>	75
E.7.	<i>Comparación planos $r-z$ y $r-\theta$ para $t=50$.</i>	75
E.8.	<i>Comparación planos $r-z$ y $r-\theta$ para $t=150$.</i>	76

Parte I

Memoria

Capítulo 1

Introducción

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos por el ingeniero japonés Sumio Iijima en el año 1991. Desde entonces han sido ampliamente estudiados debido a las características, tanto físicas como mecánicas, que presentan. Para empezar, muestran una relación longitud/diámetro muy elevada debido a que su diámetro es del orden de los nanómetros y la longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso algunos centímetros. Poseen propiedades mecánicas como dureza, resistencia y resiliencia que exceden a las de cualquier otro material, propiedades electrónicas únicas y conductividad térmica superior a la del diamante. Si a todas estas cualidades le añadimos su baja densidad, se ve claramente el atractivo que los nanotubos de carbono tienen a la hora del desarrollo de nuevos materiales compuestos.

Los nanotubos de carbono (o CNTS, *carbon nanotubes*, por sus siglas en inglés) están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafito. Pueden estar cerrados en los extremos por media esfera de fullereno o estar abiertos. Las propiedades de los nanotubos dependen tanto de la longitud y diámetro de los tubos como de la nanoestructura. Así, los CNTS pueden ser de pared simple (una sola lámina enrollada, *single-walled nanotubes*, SWCNTS por sus siglas en inglés) o de pared múltiple (varias láminas concéntricas enrolladas, *multi-walled nanotubes*, MWCNTS por sus siglas en inglés). Ambas estructuras pueden observarse en la Figura 1.1.

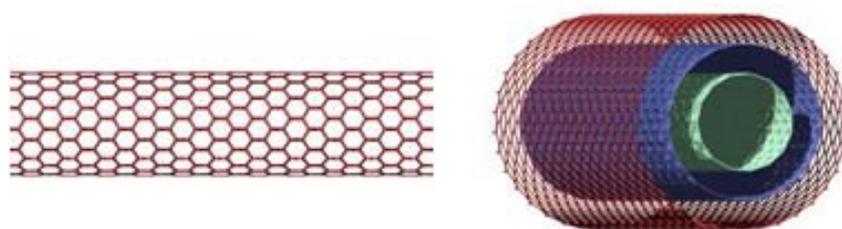


Figura 1.1: *Nanotubos de carbono single-walled (SWCNTS) y multi-walled (MWCNTS).*

Tanto los nanotubos *single-walled* como los *multi-walled* pueden ser tratados químicamente para que exista repulsión electrostática entre ellos. Este hecho es muy importante a la hora del comportamiento reológico que pueden presentar las suspensiones de nanotubos de carbono y que será explicado a continuación.

1.1. Reología de las suspensiones de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (tanto los *single-walled* como los *multi-walled*) pueden ser tratados químicamente con agentes sulfatantes para conseguir una repulsión electrostática entre ellos. Esta repulsión electrostática va a influir a la hora del comportamiento reológico de la suspensión.

1.1.1. La formación de bandas helicoidales en suspensiones de CNTS no tratados químicamente.

En suspensiones de resina epoxi con baja viscosidad con CNTS no tratados químicamente y mediante la aplicación de un flujo a cortadura se ha podido observar un fenómeno mediante el cual los nanotubos forman unas estructuras anisótropas llamadas “*bandas helicoidales*” (“*helical bands*”, HBS en inglés). En la Figura 1.2 se puede observar la evolución de la microestructura de la suspensión para diferentes tiempos y distancia entre placas de un reómetro. El ritmo de cizalladura y la distancia entre placas son los parámetros que más influyen en la formación de las bandas helicoidales.

Los CNTS, que en un primer momento son estructuras isotropas, bajo el flujo a cortadura al que están sometidos poseerán distinto gradiente de velocidades dependiendo de la profundidad a la que se encuentren en el fluido. Esto hará que colisionen entre ellos formando unos agregados. A medida que estos agregados choquen unos con otros, se formarán unos nuevos más grandes que además presentan las características de poseer un diámetro más o menos constante y de mostrar una alineación preferencial en la dirección perpendicular a la velocidad del fluido.

Se ha comprobado que la formación de bandas helicoidales también está presente en otro tipo de suspensiones.

1.1.2. Reología experimental de las suspensiones de CNTS.

Cuando a un resina epoxi se le añade nanotubos, tanto tratados como no tratados químicamente, se observa un comportamiento pseudoplástico del compuesto. Como puede observarse en la Figura 1.3, la matriz de epoxi posee una viscosidad constante de 10 Pa·s. En el caso de los compuestos con CNTS esta viscosidad es mayor cuando los ritmos de

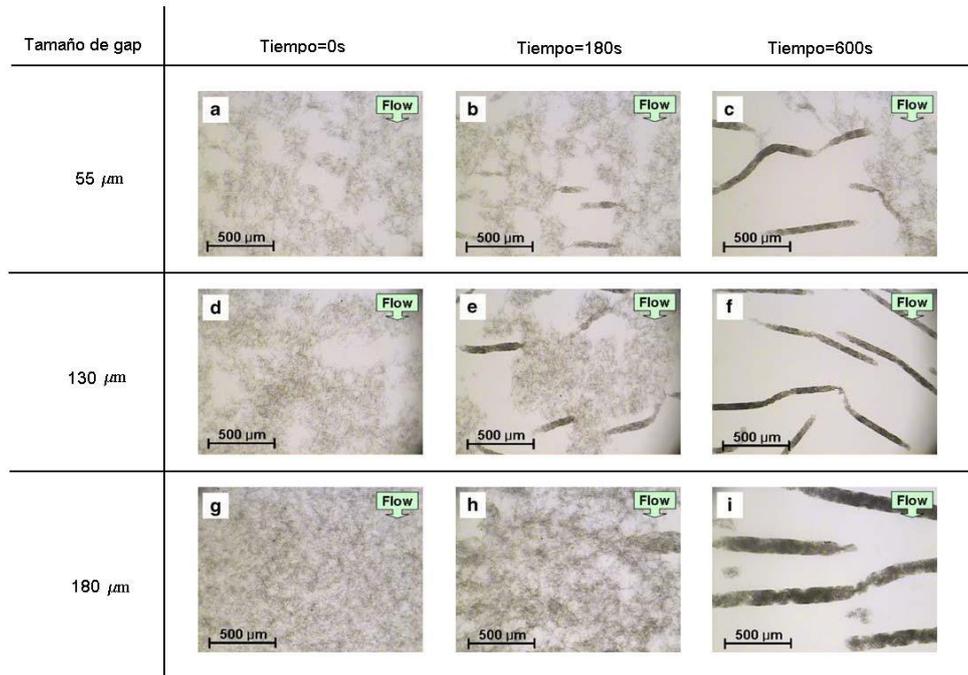


Figura 1.2: Evolución temporal de la microestructura óptica de una disolución de 0.03% de MWCNT's para distintas distancias de placas y un ritmo de cizalladura constante de 0.5 s^{-1} .

cizalladura son bajos, disminuyendo a medida que se aumenta el ritmo. También se observa como para un mismo porcentaje de CNTS disueltos en la suspensión, la viscosidad aparente del compuesto es muy superior para el caso con nanotubos no tratados químicamente que para el caso de CNTS tratados químicamente. Este hecho se debe a la formación de bandas helicoidales.

La reología para las suspensiones con CNTS no tratados químicamente ha sido estudiada más detalladamente y en la Figura 1.4 se muestra la evolución de la viscosidad en función de la velocidad de deformación para cuatro suspensiones con distinta concentración de nanotubos.

Las suspensiones con nanotubos no tratados químicamente muestran un aumento de la viscosidad para bajos ritmos de cizalladura, llegándose a incrementar en un orden de magnitud con la adición de un 0.1 % de CNTS (Figura 1.4 b). Se puede observar como para ritmos de cizalladura muy altos la viscosidad de las suspensiones tiende asintóticamente al valor de la viscosidad de la matriz de epoxi.

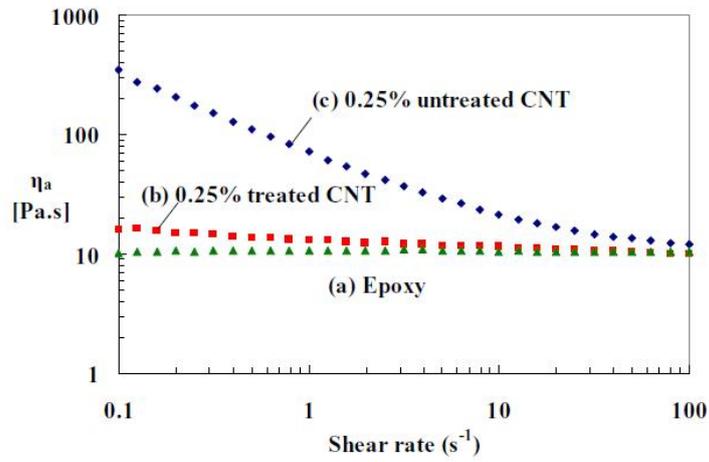


Figura 1.3: Viscosidad aparente (η_a) para (a) epoxi, (b) disolución con 0.25% de CNTS tratados y (c) disolución con 0.25% de CNTS no tratados químicamente.

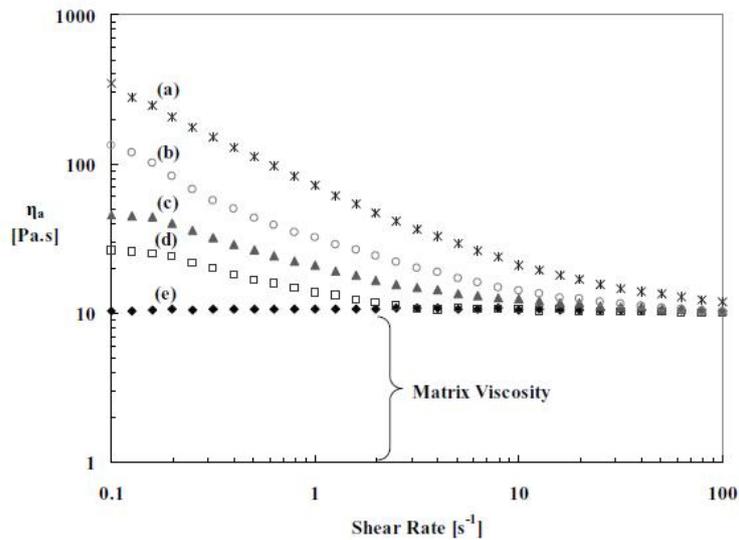


Figura 1.4: Viscosidad aparente (η_a) en función de la velocidad de deformación para disoluciones con (a) 0.25 %, (b) 0.1 %, (c) 0.05 %, (d) 0.025 % de CNTS y (e) epoxi.

Capítulo 2

Un modelo de tipo FENE

Las soluciones poliméricas con CNTS presentan un comportamiento no-Newtoniano, lo que significa que la relación entre el tensor de tensiones y el gradiente de velocidades no puede ser descrito por las ecuaciones de Navier-Stokes. Una alternativa al estudio de estos fluidos a escala macroscópica es el desarrollo de modelos basados en la teoría cinética que describan los movimientos, a nivel molecular, en los fluidos con base polimérica y CNTS. Es habitual que muchos de estos modelos microestructurales lleven a simulaciones de Dinámica Browniana, que no sólo explican la dinámica de las soluciones en estado estacionario sino también en estados transitorios.

El modelo de teoría cinética más simple para una solución diluida de polímeros linealmente flexibles consiste en dos masas unidas por un muelle lineal (que sigue la ley de Hook) suspendido en un fluido Newtoniano incompresible. De ahora en adelante a este conjunto de masas y muelle pasará a denominarse “*dumbbell*” (por su nombre en inglés)[9]. Las masas representan segmentos moleculares de varios monómeros y el muelle los efectos de la entropía. La consideración de que el muelle es lineal (Hookeano) sólo es realista para pequeñas deformaciones cerca del equilibrio (distribución Gaussiana) y no pone restricción en la elongación que la *dumbbell* puede tener.

La idea de introducir un límite en la elongación responde por un lado a la corrección de este comportamiento físicamente imposible y a la importancia que tienen los fenómenos no lineales en la reología. Se ha visto anteriormente que los CNTS pueden presentar distinto grado de agregación lo cual también debe ser tenido en cuenta en el modelo, es por ello que cuanto mayor sea el estado de agregación de los nanotubos, menor será la movilidad que se le confiera a la *dumbbell* (Figura 2.1). En este trabajo se supone que los CNTS no presentan agregación ninguna, es decir, que han sido tratados químicamente.

A continuación se presenta una modificación del modelo FENE clásico (del inglés *Finitely Extensible Non-linear Elastic*) donde esta limitación de la elongación es tenida en cuenta.

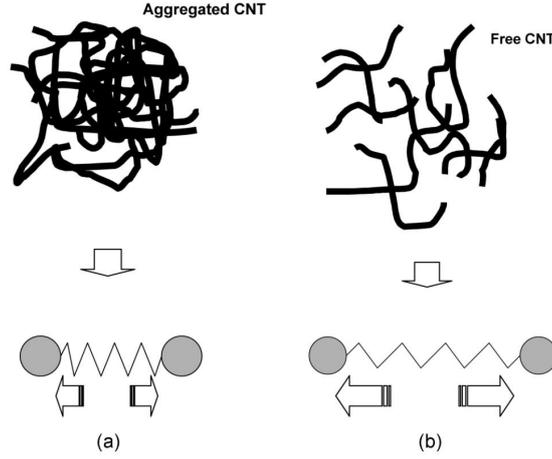


Figura 2.1: *Dos modelos de dumbbells: (a) FENE dumbbell con menor movilidad para CNTS agregados y (b) FENE dumbbell con mayor movilidad para CNTS que no presentan agregación.*

2.1. Introducción.

La fuerza del muelle en el modelo FENE será:

$$\mathbf{F}^c = \frac{H}{1 - \frac{Q^2}{Q_0^2}} \mathbf{Q} \quad (2.1)$$

donde H es la constante del muelle, \mathbf{Q} es el vector tridimensional que une las masas y Q_0 es la elongación máxima permitida del muelle. Se observa en la Ecuación 2.1, que para pequeñas extensiones se mantiene el comportamiento lineal del muelle y que en el límite de elongación obtendríamos una fuerza infinita. El precio a pagar por esta limitación es la no existencia de una ecuación constitutiva cerrada para el tensor de tensiones del polímero y por lo tanto, no es posible una solución analítica.

2.2. Formulación del modelo.

Se va a considerar un flujo homogéneo e incompresible, por lo que el campo de velocidades del fluido puede ser escrito como $\mathbf{v} = \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}$ donde $\boldsymbol{\kappa} = (\nabla \mathbf{v})^T$ (tensor gradiente de velocidades) es independiente del vector posición \mathbf{r} [10][11][12].

2.2.1. Dinámica del polímero.

La ecuación de Fokker-Planck (o ecuación de difusión) para la función de distribución $\psi(\mathbf{Q}, t)$ para el modelo de *dumbbell* mostrado en la Ecuación 2.1 es:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{Q} \psi - \frac{2}{\zeta} \mathbf{F}^c \psi \right) + \frac{2k_B T}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} \psi, \quad (2.2)$$

donde ζ es el coeficiente de fricción, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. El primer término de la derecha de la ecuación proviene de la fuerza de arrastre hidrodinámica (debida al movimiento de las *dumbbells* en el solvente), el segundo se refiere a la fuerza del muelle y el último se debe a las fuerza Brownianas en las masas (causado por las fluctuaciones térmicas en el solvente). El coeficiente de difusión $k_B T / 2\zeta$ se supone constante.

Para una función $B(\mathbf{Q})$ del vector conector, la media de la configuración espacial con dependencia temporal, está dada por:

$$\langle B \rangle = \int B(\mathbf{Q}) \psi(\mathbf{Q}, t) d^3 \mathbf{Q} \quad (2.3)$$

Por lo tanto, de la ecuación de Fokker-Planck (Ecuación 2.2) se obtiene la siguiente ecuación de movimiento:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle - \boldsymbol{\kappa} \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle - \langle \mathbf{Q}\mathbf{Q} \rangle \boldsymbol{\kappa}^T = \frac{4k_B T}{\zeta} \mathbf{I} - \frac{4}{\zeta} \langle \mathbf{Q}\mathbf{F}^c \rangle \quad (2.4)$$

donde \mathbf{I} es la matriz identidad.

En el equilibrio (estado estacionario con $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{0}$), se obtiene:

$$\langle \mathbf{Q}\mathbf{F}^c \rangle_{eq} = k_B T \mathbf{I} \quad (2.5)$$

reflejando que en el equilibrio, la solución de la Ecuación 2.3 es una distribución de Boltzmann $\psi_{eq} \sim e^{\phi^c / k_B T}$, con un potencial ϕ^c definido por $\mathbf{F}^c = \frac{\partial \phi^c}{\partial \mathbf{Q}}$.

Para este modelo de *dumbbell* se pueden definir dos constantes de tiempo. La primera,

$$\lambda_H = \frac{\zeta}{4H},$$

sería la misma que para un modelo con un muelle Hookeano y la segunda,

$$\lambda_Q = \frac{\zeta Q_0^2}{12k_B T},$$

sería análoga a la anterior pero para *dumbbells* completamente rígidas. Se ha trabajado con la primera de las constantes de tiempo y con un parámetro b , adimensional, definido como:

$$b = \frac{3\lambda_Q}{\lambda_H} = \frac{H Q_0^2}{k_B T}.$$

Este parámetro es llamado coeficiente adimensional de extensión del muelle y representa, de manera aproximada, el número de cadenas monoméricas modelado por la *dumbbell* en cuestión. Esto quiere decir que el valor de b no puede ser cualquiera. Habitualmente, se toman $b = 20$ como mínimo (para que tenga significado físico) y $b = 100$ como máximo (equivalente al modelo de Oldroyd-B, que no será explicado aquí, pero que supone un comportamiento lineal del muelle).

2.2.2. Tensor de tensiones.

El tensor de tensiones $\boldsymbol{\tau}$ de la solución polimérica se supone simétrico y resulta de la suma de la contribución del solvente Newtoniano y del polímero,

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_s + \boldsymbol{\tau}_p = \eta_s \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \boldsymbol{\tau}_p,$$

donde η_s es la viscosidad del solvente y $\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \boldsymbol{\kappa} + \boldsymbol{\kappa}^T$ es el tensor velocidad de deformación.

2.3. Funciones del material para un flujo a cortadura.

Para un flujo a cortadura (que es el caso que nos ocupa) el campo de velocidades viene dado por:

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} \dot{\gamma} \cdot y \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

donde $\dot{\gamma}$ es el ritmo de cizalladura y puede ser dependiente del tiempo.

La matriz traspuesta del gradiente de velocidades será:

$$\boldsymbol{\kappa}(t) = \dot{\gamma}(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

y el tensor de tensiones tendrá la forma:

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix}$$

con $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, es decir, que el tensor $\boldsymbol{\tau}$ es simétrico.

Para un flujo a cortadura, las funciones del material que tienen interés de estudio son la viscosidad η , el primer coeficiente normal de tensiones Ψ_1 y el segundo coeficiente normal de tensiones Ψ_2 , definidos (de forma adimensional) como sigue:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_s}{nk_B T \lambda_H} = -\frac{1}{\lambda_H \dot{\gamma}} \frac{\tau_{p,xy}}{nk_B T}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\Psi_1(\dot{\gamma})}{nk_B T \lambda_H^2} = -\frac{1}{(\lambda_H \dot{\gamma})^2} \frac{\tau_{p,xx} - \tau_{p,yy}}{nk_B T}, \quad (2.7)$$

$$\frac{\Psi_2(\dot{\gamma})}{nk_B T \lambda_H^2} = -\frac{1}{(\lambda_H \dot{\gamma})^2} \frac{\tau_{p,yy} - \tau_{p,zz}}{nk_B T}. \quad (2.8)$$

Para $t = 0$, suponemos que el fluido está en equilibrio y que el tensor de tensiones $\boldsymbol{\tau}$ es igual a cero. Para tiempos $t > 0$ se aplica un ritmo de cortadura $\dot{\gamma}$ constante que hace que el valor de las tensiones aumente hasta sus valores estacionarios. Para ritmos de cizalladura suficientemente altos, las funciones del material pueden alcanzar un máximo para después aproximarse a un valor constante.

2.4. El método numérico.

Como se ha visto anteriormente, la ecuación de Fokker-Planck del modelo FENE (Ecuación 2.2) no es lineal, por lo que no puede ser resuelta de manera analítica. La evaluación de las medias en el tensor de tensiones se hará mediante Dinámica Browniana [19].

Mediante la introducción de unidades de longitud $(k_B T/H)^{1/2}$ y de tiempo $\lambda_H = \zeta/4H$, obtenemos la forma adimensional de:

- el vector que une las dos masas de la *dumbbell*:

$$\hat{\mathbf{Q}} = \frac{\mathbf{Q}}{(k_B t/H)^{1/2}},$$

- el tiempo:

$$\hat{t} = \frac{t}{\lambda_H},$$

- el gradiente de velocidades traspuesto:

$$\hat{\boldsymbol{\kappa}} = \boldsymbol{\kappa} \lambda_H.$$

De esta manera, podemos escribir el tensor de tensiones de forma adimensional como:

$$\frac{\boldsymbol{\tau}_p}{nk_B T} = - \left\langle \frac{\hat{\mathbf{Q}}\hat{\mathbf{Q}}}{1 - \hat{\mathbf{Q}}^2/b} \right\rangle + \mathbf{I}.$$

Con todos estos parámetros adimensionales y definiendo una función de distribución, también adimensional, $\hat{\psi}(\hat{\mathbf{Q}}, t) = \psi(\mathbf{Q}, t)(k_B T/H)^{3/2}$, la ecuación de Fokker-Planck (Ecuación 2.2) adimensional sería:

$$\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \hat{t}} = - \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{Q}}} \cdot \left(\hat{\boldsymbol{\kappa}} \cdot \hat{\mathbf{Q}} \hat{\psi} - \frac{1}{2} \frac{1}{1 - \hat{\mathbf{Q}}^2/b} \hat{\mathbf{Q}} \hat{\psi} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{Q}}} \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{Q}}} \hat{\psi}, \quad (2.9)$$

que es equivalente a la ecuación diferencial estocástica de Itô para un proceso de Markov tridimensional $\hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}}$:

$$d\hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}} = \left(\hat{\boldsymbol{\kappa}} \cdot \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}} - \frac{1}{2} \frac{1}{1 - \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}}^2/b} \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}} \right) d\hat{t} + d\mathbf{W}_{\hat{t}}, \quad (2.10)$$

donde $\mathbf{W}_{\hat{t}}$ es un proceso de Wiener tridimensional. Esta equivalencia significa que la evolución de la densidad de probabilidad, que caracteriza la distribución continua del proceso $\hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}}$ (proceso de Markov tridimensional) obtenida resolviendo la Ecuación 2.10, está gobernada por la ecuación diferencial descrita en la Ecuación 2.9. Debido a la no linealidad de la ecuación diferencial estocástica de Itô (Ecuación 2.10) necesitaremos de un método numérico

para su resolución. El elegido es un algoritmo predictor-corrector semi-implícito de segundo orden [13]:

$$\hat{\mathbf{Q}}'_{\hat{t}_{j+1}} = \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}_j} + \left(\hat{\boldsymbol{\kappa}}_{\hat{t}_j} \cdot \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}_j} - \frac{1}{2} \frac{1}{1 - \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}_j}^2/b} \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}_j} \right) \Delta \hat{t} + \Delta \mathbf{W}_j \quad (2.11)$$

y

$$\left(1 + \frac{1}{4} \frac{\Delta \hat{t}}{1 - \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}_{j+1}}^2/b} \right) \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}_{j+1}} = \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}_j} + \frac{1}{2} \left(\hat{\boldsymbol{\kappa}}_{\hat{t}_{j+1}} \cdot \hat{\mathbf{Q}}'_{\hat{t}_{j+1}} + \hat{\boldsymbol{\kappa}}_{\hat{t}_j} \cdot \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}_j} - \frac{1}{2} \frac{1}{1 - \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}_j}^2/b} \hat{\mathbf{Q}}_{\hat{t}_j} \right) \Delta \hat{t} + \Delta \mathbf{W}_j, \quad (2.12)$$

donde $\hat{t}_j = j\Delta\hat{t}$ ($j = 1, 2, 3, \dots$) y $\Delta\mathbf{W}_j = \mathbf{W}_{\hat{t}_{j+1}} - \mathbf{W}_{\hat{t}_j}$, cuyas componentes son variables aleatorias Gaussianas independientes con media cero y varianza $\Delta\hat{t}$.

2.4.1. Resultados de las simulaciones.

A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas mediante la implementación de un código en MATLAB.

Los parámetros elegidos para la obtención de estos resultados han sido:

- número de *dumbbels* = 50000
- número de pasos de simulación = 15000
- incremento de tiempo = 0.001
- $b=20$
- $\lambda=2.5$

En la Figura 2.2 se muestra la aproximación (punteado rojo) de la evolución de la viscosidad aparente de una disolución con 0.25% de nanotubos de carbono tratados químicamente en epoxi.

Se puede observar cómo los resultados se ajustan perfectamente a los datos obtenidos experimentalmente tanto en valores como en tendencia. Para otras proporciones de disoluciones de nanotubos de carbono habría que realizar una nueva búsqueda de los parámetros b y λ que se ajustasen a la correspondiente curva de viscosidad aparente.

En el Anexo B se pueden ver más resultados.

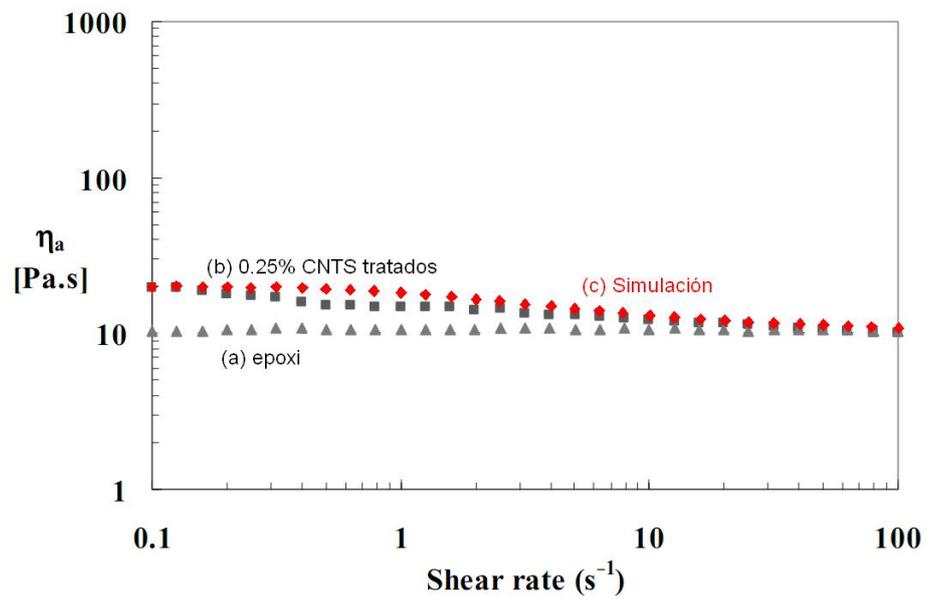


Figura 2.2: Viscosidad aparente (η_a) para (a) epoxi, (b) disolución con 0.25% de CNTS tratados químicamente y (c) el resultado de la simulación.

Capítulo 3

Proceso de *spin-coating*

La técnica de *spin-coating* ha sido utilizada desde hace décadas para la obtención de finas láminas con un espesor incluso por debajo de los 10 nm. Un proceso típico comienza con la deposición de una gota de resina (Figura 3.1) en el centro de una base plana que gira a alta velocidad, ω (normalmente alrededor de las 3000 rpm). La aceleración centrípeta hará que el fluido se extienda sobre la placa formando así una fina capa de resina sobre la superficie. El espesor final, así como otras propiedades, dependerán de la naturaleza de la resina (viscosidad, tensión superficial, porcentaje de fibras, etc.) y los parámetros elegidos para el procesado (velocidad de rotación final, aceleración, ...).

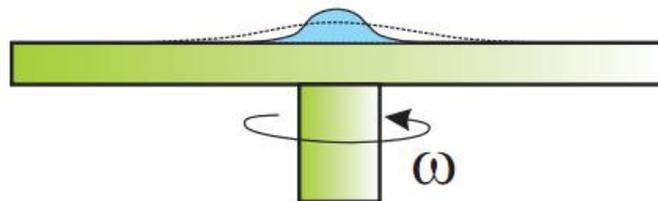


Figura 3.1: Representación esquemática del proceso de *spin-coating*.

Esta técnica presenta grandes dificultades a la hora de su simulación numérica debido a la enorme deformación del dominio y la naturaleza multiescala del problema.

Para realizar las simulaciones que se presentarán más adelante se han tomado las siguientes suposiciones:

- El disco que rota es perfectamente horizontal, por lo que no hay componente radial de la gravedad.
- Las fuerzas de Coriolis son despreciables en comparación con las fuerzas centrífugas.

- Para modelar la geometría de la gota, se asume simetría axial respecto al eje de rotación.
- El sistema de referencia elegido para describir las ecuaciones del movimiento, rota con el disco.

Capítulo 4

Método de los Elementos Naturales

La simulación de suspensiones de nanotubos de carbono presenta principalmente dos problemas que son la gran deformación que sufre el dominio y la superficie libre del fluido. Por estas razones el método más adecuado para realizar la simulación es un método de los llamados sin malla, en este caso el *Método de los Elementos Naturales*, ya que permite una mejor descripción Lagrangiana de la cinética del fluido.

A continuación se presenta una breve descripción de las bases de este método.

4.1. Interpolación por vecinos naturales.

La gran mayoría de los métodos sin malla están basados en el uso de técnicas de aproximación de datos aislados para construir los espacios de aproximación del *método de Galerkin*. Estas técnicas deben presentar una baja sensibilidad a distorsiones de la red, en oposición a los Métodos de Elementos Finitos. De entre estas técnicas, el Método de los Elementos Naturales, utiliza una interpolación de Vecinos Naturales para construir las funciones test.

Antes de entrar en más detalles, lo primero es definir algunos conceptos básicos. El modelo será construido sobre una nube de puntos que, a priori, no tienen ningún tipo de conectividad establecida entre ellos. Se denota a esta nube de puntos como $N = \{n_1, n_2, \dots, n_M\} \subset \mathbb{R}^d$, y existe una descomposición única del espacio en regiones tales que cada punto de esas regiones es el más cercano al nodo a cuya región está asociado que a ningún otro en la nube. Esta clase de descomposición de espacios se denomina *diagrama de Voronoi* de la nube de puntos y cada *celda de Voronoi* es definida como se muestra en la Figura 4.1 centro.

$$T_I = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^d : d(\mathbf{x}, \mathbf{x}_I) < d(\mathbf{x}, \mathbf{x}_J) \forall J \neq I\},$$

donde $d(\cdot, \cdot)$ denota la función distancia Euclídea.

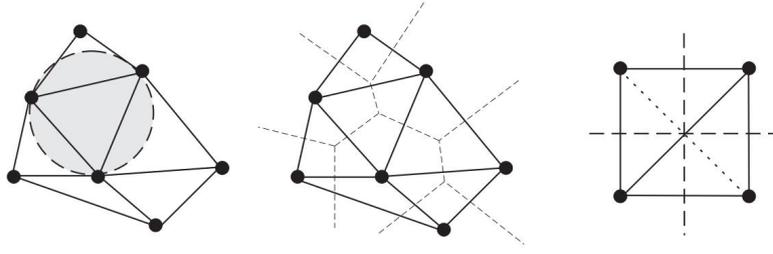


Figura 4.1: *Triangulación de Delaunay y diagrama de Voronoi de una nube de puntos.*

La estructura dual del diagrama de Voronoi es la *triangulación de Delaunay*, obtenida conectando los nodos que comparten una cara (d-1)-dimensional. De esta manera, mientras que la estructura de Voronoi es única, la triangulación de Delaunay no lo es ya que existen algunos casos *degenerados* en los que hay dos o más posibilidades de triangulaciones de Delaunay (como puede observarse en la Figura 4.1, a la derecha). Otra forma de definir la triangulación de Delaunay de un conjunto de puntos es a través de la propiedad del *circumcículo vacío*, que significa que ningún nodo de la nube está situado dentro del círculo que cubre el triángulo de Delaunay. Dos nodos que comparten un lado de su celda de Voronoi se denominan *Vecinos Naturales*, de donde toma el nombre la técnica.

Otro concepto importante es el del diagrama de segundo orden de Voronoi de una nube de puntos, que es definido como

$$T_{IJ} = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^d : d(\mathbf{x}, \mathbf{x}_I) < d(\mathbf{x}, \mathbf{x}_J) < d(\mathbf{x}, \mathbf{x}_K) \forall J \neq I \neq K\}.$$

El método de interpolación de vecinos naturales más común es el *interpolante de Sibson*. Él método considera la inclusión del punto \mathbf{x} en la nube de nodos. Debido a esta introducción, el diagrama de Voronoi se verá alterado, afectando del mismo modo a las celdas de los vecinos naturales de \mathbf{x} . Sibson definió las coordenadas de un vecino natural de un punto \mathbf{x} con respecto a uno de sus vecinos I como proporción de la celda T_I que es transferida a T_x cuando \mathbf{x} es añadido a la nube inicial de puntos del total del volumen de T_x . En otras palabras, si $\kappa(\mathbf{x})$ y $\kappa_I(\mathbf{x})$ son las medidas de Labesgue de T_x y T_I , respectivamente, las coordenadas del vecino natural de \mathbf{x} con respecto al nodo I se define como:

$$\phi_I(\mathbf{x}) = \frac{\kappa_I(\mathbf{x})}{\kappa(\mathbf{x})}.$$

En la Figura 4.2, la función de forma asociada al nodo 1 se expresa como:

$$\phi_1(\mathbf{x}) = \frac{A_{abfe}}{A_{abcd}}.$$

Es directo demostrar que las funciones de forma (Figura 4.3) de los elementos naturales forman una partición de la unidad, así como tienen otras propiedades como positividad (es decir, $0 \leq \phi_I(\mathbf{x}) \leq 1 \forall I, \forall \mathbf{x}$) y estricta interpolación:

$$\phi_I(\mathbf{x}_J) = \delta_{IJ}.$$

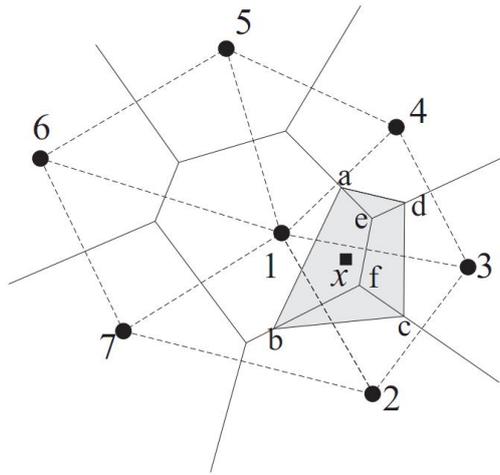


Figura 4.2: Definición de las coordenadas de un Vecino Natural de un punto \mathbf{x} .

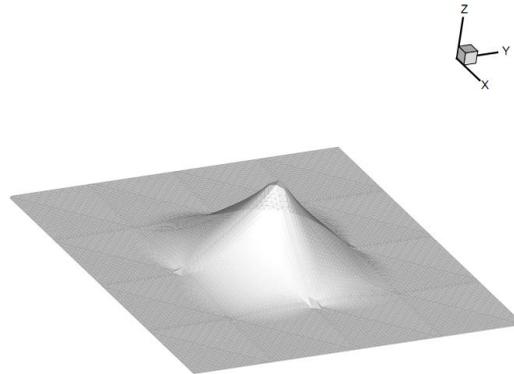


Figura 4.3: Típica función $\phi(\mathbf{x})$

Los interpolantes de Sibson presentan unas propiedades reseñables que ayudan a construir los espacios de las funciones de prueba y test del método de Galerkin. Además de estas propiedades, como continuidad y suavidad (excepto en los nodos para los interpolantes de Sibson), los interpolantes de Sibson son capaces de reproducir exactamente un campo lineal y es realmente significativo el hecho de que presenten condiciones de contorno tipo Dirichlet, condición que no cumplen otros métodos sin malla.

Capítulo 5

Dos modelos basados en la teoría cinética y la orientación de las fibras

El comportamiento de las suspensiones de nanotubos de carbono depende fundamentalmente de si estos han sufrido un tratamiento químico o no, por lo que los modelos numéricos no serán los mismos.

5.1. Modelo de Fokker-Plack

Esta sección se centra en suspensiones con CNTS tratados químicamente, es decir, aquellos que sufren repulsión electrostática y no muestran tendencia a formar agregados (bandas helicoidales) con el tiempo. A continuación se explica un modelo basado en la teoría cinética para polímeros reforzados con fibras cortas.

5.1.1. El modelo numérico.

Para el modelado de una suspensión de nanotubos de carbono (CNTS), se ha considerado que se comporta como una suspensión de fibras elipsoidales (Figura 5.1) en el seno de un fluido newtoniano. El flujo arrastra a las fibras, que se suponen indeformables. Las ecuaciones que describen el modelo son las siguientes:

- **Balance de momentos**, donde sólo se consideran las fuerzas centrífugas:

$$\text{Div}\boldsymbol{\sigma} = -\rho\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = \mathbf{f}_r$$

donde $\boldsymbol{\sigma}$ denota la matriz de tensiones, ρ es la densidad, \times es el producto tensorial y $\boldsymbol{\omega}$ es la velocidad de rotación del plato (*spin-coating*).

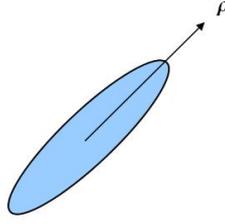


Figura 5.1: Representación de una fibra con su vector orientación ρ .

- **Condición de incompresibilidad:**

$$\text{Div} \mathbf{v} = 0$$

donde \mathbf{v} es el campo de velocidades.

- La **ecuación de comportamiento**, con una relación cuadrática de cierre para la matriz de orientación de cuarto orden:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + 2\eta \{ \mathbf{D} + N_p \text{tr}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{D}) \mathbf{a} \}$$

donde p denota la presión, \mathbf{I} es la matriz identidad, η es la viscosidad equivalente de la suspensión, \mathbf{D} es la matriz de deformación, N_p es un parámetro escalar que depende de la forma y la concentración de los CNTS, tr es la traza y \mathbf{a} es la matriz de orientación de segundo orden, definida por:

$$\mathbf{a} = \oint \boldsymbol{\rho} \otimes \boldsymbol{\rho} \Psi(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho}$$

donde $\boldsymbol{\rho}$ denota el vector unitario de dirección de los CNTS, \otimes es el producto vectorial y $\Psi(\boldsymbol{\rho})$ es la función de distribución de la orientación, que debe satisfacer la condición de normalidad:

$$\oint \Psi(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho} = 1.$$

Si $\Psi(\boldsymbol{\rho}) = \delta(\boldsymbol{\rho} - \hat{\boldsymbol{\rho}})$, con $\delta(\cdot)$ la función Delta de Dirac, toda la probabilidad de orientación se concentra en la dirección definida por $\hat{\boldsymbol{\rho}}$, y la correspondiente matriz de orientación será $\hat{\mathbf{a}} = \hat{\boldsymbol{\rho}} \otimes \hat{\boldsymbol{\rho}}$. En este caso la relación cuadrática de cierre resulta exacta. Cuando los nanotubos no están perfectamente alineados en una cierta dirección, la relación cuadrática de cierre se convierte en una aproximación aunque es ampliamente aceptada según la bibliografía.

Desde un punto de vista físico, los valores propios de la matriz de orientación de segundo orden (\mathbf{a}) representan la probabilidad de encontrar nanotubos de carbono en la dirección correspondiente al vector propio.

- Con una relación cuadrática de cierre, la **ecuación de orientación** se expresa como:

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{a} - \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\Omega} + k(\mathbf{D} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{a} \cdot \mathbf{D} - 2\text{tr}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{D})\mathbf{a}) - 6D_r \left(\mathbf{a} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right)$$

\mathbf{D} y $\boldsymbol{\Omega}$ son, respectivamente, las matrices simétrica y antisimétrica de las componentes del $\text{Grad}\mathbf{v}$, k es una constante que depende de la relación de forma de los nanotubos (longitud y diámetro), siendo $r = l/\rho$, el parámetro k se define como: $k = (r^2 - 1)/(r^2 + 1)$ con $k \approx 1$, en la mayoría de los casos. D_r es un coeficiente rotacional de difusión que tiene en cuenta sucesos como la interacción de las fibras en la suspensión.

El modelo del flujo es definido en el volumen que ocupa el fluido en el tiempo t , $\Omega(t)$. En el contorno, $\Gamma_f(t) \equiv \partial\Omega_f(t)$ o la velocidad o la tensión (presión) son impuestas:

$$\mathbf{v}(\mathbf{x} \in \Gamma_1) = \mathbf{v}_g$$

o bien

$$\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}(\mathbf{x} \in \Gamma_2) = \mathbf{F}_g$$

con $\Gamma_1 \cup \Gamma_2 = \Gamma_f(t)$, $\Gamma_1 \cap \Gamma_2 = \emptyset$, y donde $\mathbf{n}(\mathbf{x})$ es el vector normal unitario, definido en el contorno en el punto \mathbf{x} .

En términos de condiciones iniciales, se asume que los nanotubos se encuentran orientados de manera perfectamente isótropa (es decir, $\mathbf{a}=\mathbf{I}/3$). En este modelo, el vector de orientación utilizado para describir la suspensión de los CNTS es:

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} r \\ \theta \\ z \end{pmatrix}$$

con $\theta \in [0, 2\pi]$. El campo de velocidades es expresado en coordenadas cilíndricas, después la imposición de la condición de simetría axial:

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} v_r \\ \omega \cdot r \\ v_z \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Si se supone que el sistema de referencia rota con el disco, se tendrá que:

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} v_r \\ 0 \\ v_z \end{pmatrix}$$

En este caso la expresión de los tensores \mathbf{D} y $\boldsymbol{\Omega}$ en coordenadas cilíndricas será:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) & \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} & \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix}$$

y siempre que el flujo sea axialmente simétrico ($v_\theta = 0$, $v_r = v_r(r, z)$, $v_z = v_z(r, z)$), y combinándolo con la Ecuación 5.1, la matriz \mathbf{D} queda reducida a lo siguiente:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \\ 0 & \frac{v_r}{r} & 0 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) & 0 & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix}$$

Similarmente, la matriz de vorticidad tiene la siguiente forma:

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \\ 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Como condiciones iniciales en el primer paso de simulación se tomará:

- La orientación isotrópica de las fibras es definida en el modelo mediante la distribución uniforme:

$$\psi(\boldsymbol{\rho}) = \frac{1}{4\pi}$$

- El vector orientación para distribuciones isotrópicas:

$$\mathbf{a} = \frac{1}{3} \mathbf{I}$$

5.1.2. Relación entre modelo y reología

El modelo utilizado para la descripción del comportamiento de las suspensiones de nanotubos de carbono tratados químicamente ha sido el *de Fokker-Planck (FP)*. En este modelo aparecen dos parámetros que son escogidos de manera experimental para que este modelo se ajuste lo mejor posible a los resultados experimentales (D_r y N_p). Así, en la siguiente gráfica (Figura 5.2), podemos observar, para tres concentraciones distintas de nanotubos, la evolución de la viscosidad aparente. Tomando como ejemplo la suspensión con 0.33% de CNTS se comprueba que la pareja de constantes que mejor ajusta la curva es $D_r = 0,005s^{-1}$ y $N_p = 7$.

Para suspensiones con nanotubos que no estén tratados químicamente, este modelo de Fokker-Planck no es capaz de explicar su comportamiento, por lo que se necesita un nuevo modelo llamado de *Agregación/Orientación (AO)*, como una ampliación del modelo de Fokker-Planck. Este modelo será explicado en la siguiente sección del trabajo.

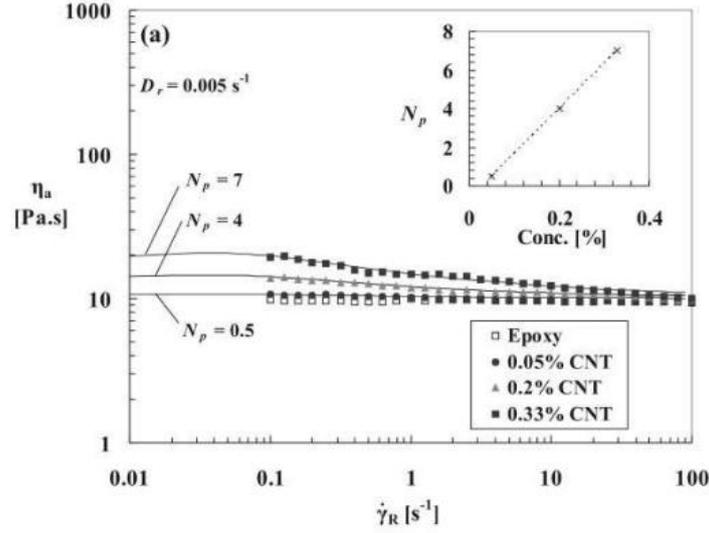


Figura 5.2: Ajuste del modelo de orientación para suspensiones con 0.05%, 0.2% y 0.33% de CNTS tratados químicamente en una resina epoxy. N_p y D_r son los parámetros de ajuste.

5.1.3. Discretización del problema.

Anteriormente se han visto las bases del Método de los Elementos Naturales y se ha comentado cómo, debido a las características del problema, este era el método de interpolación más adecuado. Para la discretización de la forma fuerte del problema, se ha utilizado una interpolación de elementos naturales $\mathcal{C}^0 - \mathcal{C}^{-1}$, más concretamente se ha utilizado una interpolación \mathcal{C}^0 (interpolante de Sibson, suave en todo punto excepto en los nodos, ϕ_I en la Ecuación 5.2) para la aproximación del campo de velocidades, mientras que para el caso de la aproximación de la presión, la interpolación utilizada ha sido una discontinua $\mathcal{C}^{-1}(\psi_I$ en la Ecuación 5.3) :

$$\mathbf{v}^h(\mathbf{x}) = \sum_{I=1}^n \phi_I(\mathbf{x}) \mathbf{v}_I \quad (5.2)$$

$$p^h(\mathbf{x}) = \sum_{I=1}^n \psi_I(\mathbf{x}) p_I = \sum_{I=1}^n \frac{1}{n} p_I \quad (5.3)$$

donde \mathbf{v}_I y p_I son las velocidades y presiones nodales, respectivamente, y n es el número de vecinos naturales del punto \mathbf{x} considerados para la interpolación. Este tipo de aproximación no verifica la condición LBB (*Ladyzhenskaya-Babuška-Brezzi*).

De esta manera tenemos que, con el dominio fluido Ω_f extraído de la nube de nodos mediante el método de las formas α (Anexo D) y la velocidad y presión (definidas por las ecuaciones anteriores), se puede proceder a la discretización estándar de la formulación variacional de las ecuaciones del flujo:

$$\int_{\Omega_f(t)} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}^* d\Omega = \int_{\Omega_f(t)} \mathbf{f}_r \mathbf{v}^* d\Omega \quad (5.4)$$

$$\int_{\Omega_f(t)} \text{Div} \mathbf{v} p^* d\Omega = 0 \quad (5.5)$$

y

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + 2\eta\{\mathbf{D} + N_p \text{Tr}(\mathbf{a}\mathbf{D})\mathbf{a}\} \quad (5.6)$$

donde se asume una tracción nula en el frente del fluido y la velocidad impuesta para los nodos en contacto con el plato rotatorio es cero.

La ecuación de orientación es resuelta para cada incremento de tiempo. Con la cinética conocida en el tiempo t , $\mathbf{v}^t(\mathbf{x})$, la posición de los nodos puede ser actualizada al mismo tiempo que la evolución de la orientación de las fibras. Las ecuaciones de actualización de la posición y de la matriz de orientación de las fibras, de manera explícita, son las siguientes:

$$\mathbf{x}_I^{t+\Delta t} = \mathbf{x}_I^t + \mathbf{v}_I^t \Delta t, \forall I \quad (5.7)$$

y

$$\mathbf{a}_I^{t+\Delta t} = \mathbf{a}_I^t + \left\{ \Omega_I^t \mathbf{a}_I^t - \mathbf{a}_I^t \Omega_I^t + k \mathbf{D}_I^t \mathbf{a}_I^t + k \mathbf{a}_I^t \mathbf{D}_I^t - 2k \text{Tr}(\mathbf{a}_I^t \mathbf{D}_I^t) \mathbf{a}_I^t - 6D_r \left(\mathbf{a}_I^t - \frac{\mathbf{I}}{3} \right) \right\} \Delta t, \forall I \quad (5.8)$$

donde \mathbf{D}_I^t y Ω_I^t son las componentes simétrica y antisimétrica de la matriz del gradiente de velocidades, en el tiempo t en el nodo \mathbf{x}_I , respectivamente.

En la etapa de resolución de la cinemática, la matriz de orientación de las fibras se supone conocida en los nodos, para el tiempo t (\mathbf{a}_I^t). El valor de \mathbf{a} en los puntos de integración para evaluar las Ecuaciones 5.4 y 5.5, se obtiene por interpolación (elementos naturales):

$$\mathbf{a}^t(\mathbf{x}) = \sum_{I=1}^n \phi_I(\mathbf{x}) \mathbf{a}_I^t$$

La única dificultad a la hora de resolver la Ecuación 5.8 para actualizar la orientación es la no derivabilidad de las funciones de forma en sus nodos. Así, el tensor del gradiente de velocidades se puede evaluar mediante la siguiente expresión:

$$\mathbf{v}_{,k}^t(\mathbf{x}) = \sum_{I=1}^n \phi_{I,k}(\mathbf{x}) \mathbf{v}_I^t \quad (5.9)$$

donde la k con la coma denota la derivada espacial con respecto a la coordenada k -ésima. El gradiente de velocidades puede ser calculado en todo punto excepto en los nodos, ya que $\phi_{I,k}(\mathbf{x}_I)$ no está definida. Una posible solución a este problema es el uso de técnicas que realicen una proyección desde los puntos de integración y después se realice un promedio.

5.1.4. Resultados de las simulaciones.

Para la obtención de los resultados numéricos que simulan el comportamiento de suspensiones de nanotubos de carbono tratados químicamente en una resina epoxi, se ha implementado un programa en C basado en el Método de los Elementos Naturales explicado anteriormente y en el modelo de Fokker-Planck. El modelo está compuesto por 977 nodos bajo condiciones de simetría axisimétrica para el flujo (pero no para el campo de orientaciones), condiciones de no deslizamiento en el plano horizontal, simetría en condiciones de contorno respecto del eje de simetría y una distribución de orientaciones inicial isotrópica.

Para entender los resultados que a continuación se presentan hay que tener en cuenta que la orientación de los nanotubos se representa mediante elipses: cuando más alejada de la isotropía sea la distribución de probabilidad de encontrar un CNT en una determinada dirección, más estirada estará la elipse en la dirección de la orientación.

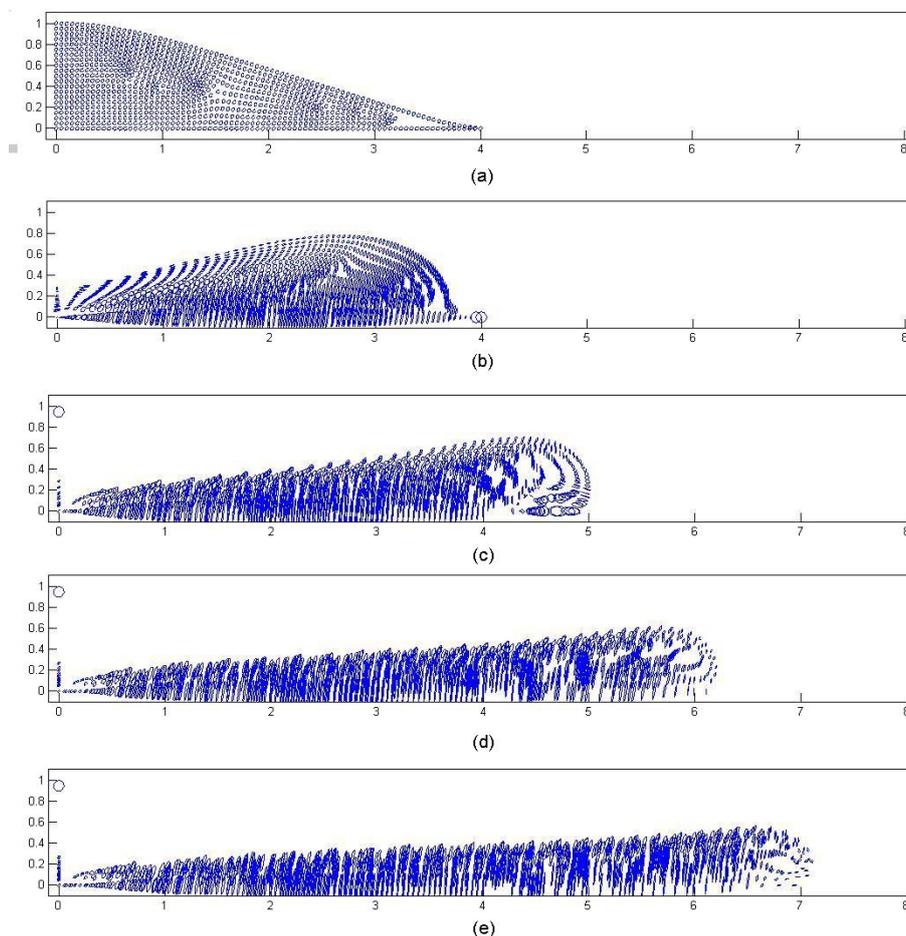


Figura 5.3: *Campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano r-z, para distintos pasos de simulación. Pasos $t=1, 10, 20, 30$ y 40 .*

En la Figura 5.3 se puede ver la evolución tanto del fluido como de la orientación de los nanotubos para los pasos de simulación $t=1, 10, 20, 30$ y 40 . Como se puede observar

para el tiempo $t=1$, la orientación está representada por circunferencias, esto quiere decir que para ese paso de tiempo la orientación es nula, convirtiéndose estas circunferencias en elipses a medida que pasa el tiempo, es decir los nanotubos se van orientando en el plano $r-z$.

En las Figuras 5.4 y 5.5 se pueden ver con más detalle los pasos $t=1$ y $t=30$, respectivamente. La diferencia de orientación que existe entre ambos pasos de tiempo se ve aquí claramente. En el primer caso los nanotubos no tienen ningún tipo de dirección preferente, mientras que tras varios pasos de tiempo, los nanotubos se encuentran fuertemente orientados en la dirección perpendicular al flujo, como nos indicaba la teoría. Esta orientación queda representada por la gran excentricidad que presentan las elipses (cuanta más excentricidad, más orientación).

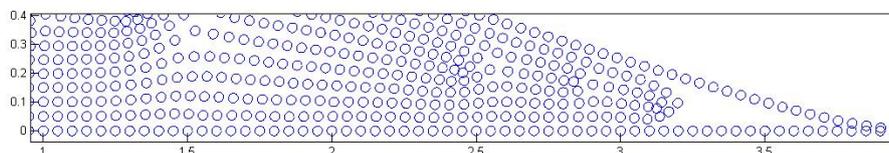


Figura 5.4: *Detalle del campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano $r-z$ para el paso de simulación $t=1$.*

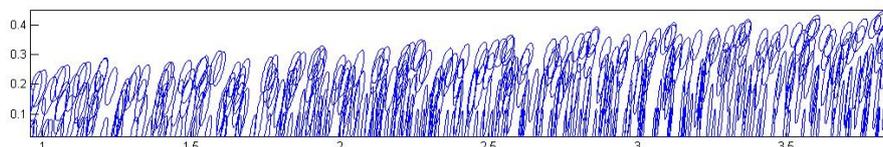


Figura 5.5: *Detalle del campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano $r-z$ para el paso de simulación $t=30$.*

Al igual que se ha representado el plano $r-z$, también se puede obtener una representación de lo que ocurre en el plano $r-\theta$ para distintos pasos de tiempo (Figura 5.6).

Lo que se puede ver en la Figura 5.6, no es el plano $r-\theta$ directamente, si no el abatimiento de este plano, es por eso que, aparentemente, las elipses aparecen orientadas hacia arriba. Como ya se vio en la representación anterior, a medida que pasa el tiempo, la orientación de los nanotubos es más predominante en la dirección perpendicular a la dirección del flujo.

En la Figura 5.7 se observa en más detalle la orientación en los pasos de tiempo $t=1$ y en la Figura 5.8, para $t=30$.

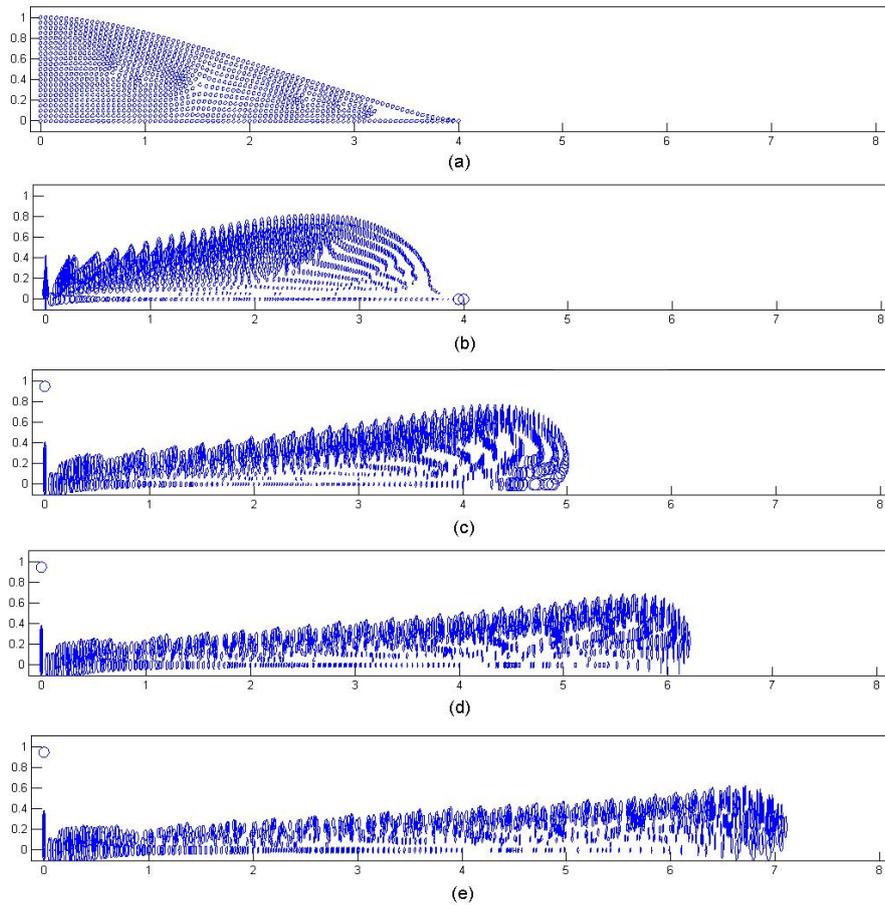


Figura 5.6: *Campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano $r-\theta$, para distintos pasos de simulación. Pasos $t=1, 10, 20, 30$ y 40 .*

5.2. El modelo de Agregación/Orientación.

Debido a la tendencia que presentan los nanotubos no tratados químicamente a formar agregados bajo las condiciones de flujo a cortadura, el modelo de Fokker-Plank no sirve para explicar la cinética de lo que sucede en las suspensiones en este caso. Es por ello que se necesita un nuevo modelo en el cual se incluya un nuevo parámetro que tenga en cuenta el grado de agregación que hay presente en el fluido. De esta manera se presenta el *modelo de Agregación/Orientación* (*A/O, Aggregation/Orientation*, en inglés) como una modificación del modelo de Fokker-Plank en el cual se introduce un parámetro λ que modela el grado de agregación presente en el fluido [2].

5.2.1. El modelo numérico.

Al tratarse este nuevo modelo de una modificación del anterior, las suposiciones presentadas en el apartado anterior no cambian (fibras cortas, flujo incompresible y presencia

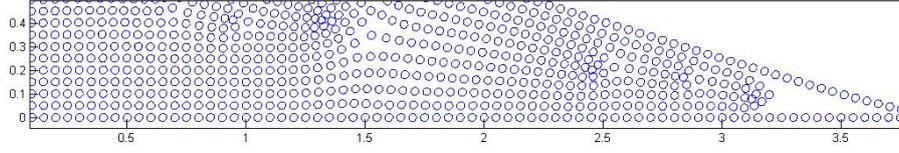


Figura 5.7: Detalle del campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano $r-\theta$ para el paso de simulación $t=1$.

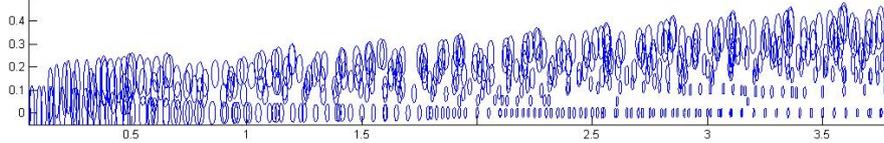


Figura 5.8: Detalle del campo de orientaciones para la suspensión de CNTS en el plano $r-\theta$ para el paso de simulación $t=30$.

de fuerzas centrífugas). En cuanto a la función de distribución de la orientación, en el modelo de Agregación/Orientación se escribe como $\psi(\mathbf{x}, t, \mathbf{p}, \lambda)$, donde $\lambda \in [0, 1]$ describe el estado de agregación de los nanotubos; $\lambda=1$, cuando los nanotubos se encuentran tratados químicamente y no presentan tendencia a formar agregados (caso anterior, se correspondería con el modelo de Fokker-Plank), $\lambda=0$, para el caso en el que los nanotubos presenten el máximo grado de agregación.

Introduciendo en las ecuaciones presentadas en el apartado anterior las correspondientes modificaciones debidas a esta nueva función de distribución de la orientación, se llega a la siguiente ecuación, que modela la variación de la matriz de orientación:

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \boldsymbol{\Omega}\mathbf{a} - \mathbf{a}\boldsymbol{\Omega} + k\lambda(\mathbf{D}\mathbf{a} + \mathbf{a}\mathbf{D} - 2\text{Tr}(\mathbf{a}\mathbf{D})\mathbf{a}) - 6D_r\left(\mathbf{a} - \frac{\mathbf{I}}{3}\right) \quad (5.10)$$

Teniendo, para el caso discreto del problema:

$$\mathbf{a}_I^{t+\Delta t} = \mathbf{a}_I^t + \left\{ \boldsymbol{\Omega}_I^t \mathbf{a}_I^t - \mathbf{a}_I^t \boldsymbol{\Omega}_I^t + k\lambda \mathbf{D}_I^t \mathbf{a}_I^t + k\lambda \mathbf{a}_I^t \mathbf{D}_I^t - 2k\lambda \text{Tr}(\mathbf{a}_I^t \mathbf{D}_I^t) \mathbf{a}_I^t - 6D_r \left(\mathbf{a}_I^t - \frac{\mathbf{I}}{3} \right) \right\} \Delta t, \forall I \quad (5.11)$$

5.2.2. Resultados de las simulaciones.

Para la simulación de las suspensiones con distinto grado de agregación se ha tomado como base la programación del modelo de Orientación y introduciéndose las variaciones necesarias para adaptarlo al modelo de Agregación/Orientación. Al igual que en el caso anterior, la mayor o menor orientación de los nanotubos está representada por la excentricidad de las elipses.

En la Figura 5.9 se puede observar la evolución de la orientación de los nanotubos de carbono para el caso de $\lambda=0.1$, es decir, para unos nanotubos que se encuentran fuertemente agregados, en el plano r - z .

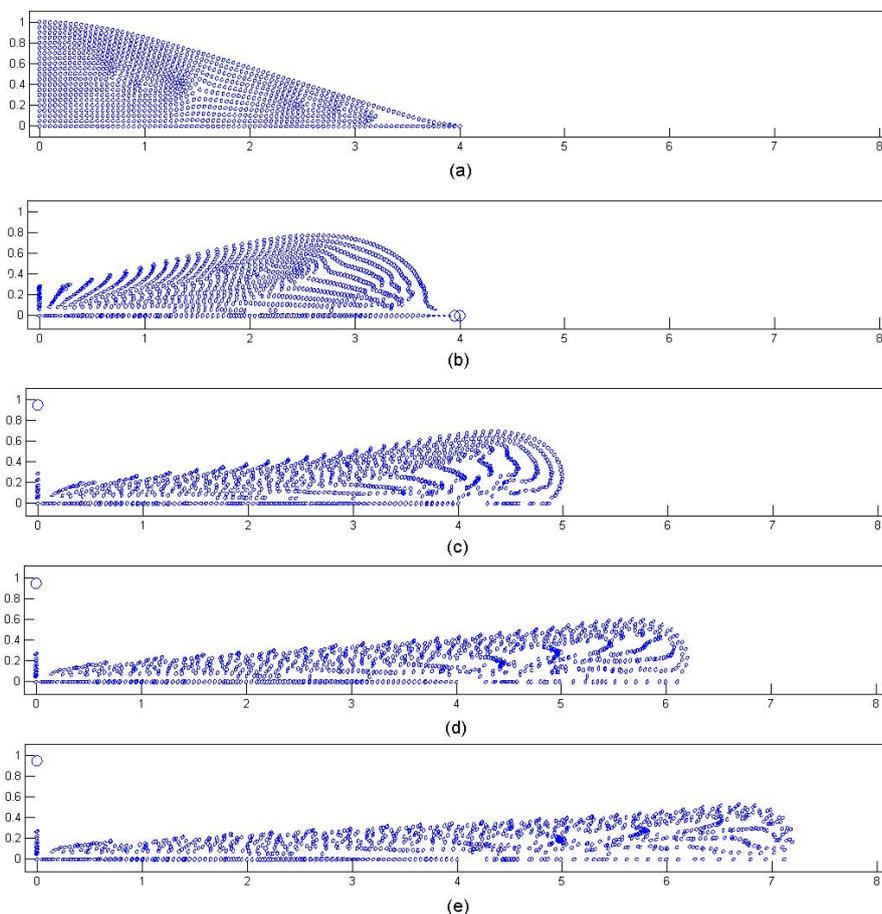


Figura 5.9: *Campo de orientaciones para la suspensión de CNTS con $\lambda=0.1$ en el plano r - z , para distintos pasos de simulación. Pasos $t=1, 10, 20, 30$ y 40 .*

Debido a la fuerte agregación que presentan estos nanotubos, se puede observar que la distribución isotrópica que presentaban en el paso $t=1$ se mantiene prácticamente constante para los sucesivos pasos de tiempo ($t=10, 20, 30$ y 40). Este comportamiento era el esperado, ya que los resultados obtenidos experimentalmente mostraban que cuanto mayor era el grado de agregación que sufrían los nanotubos, menor tendencia mostraban a alinearse en la dirección esperada.

Esta diferencia de tendencia a orientarse dependiendo del grado de agregación para un mismo paso de tiempo ($t=30$) puede observarse en la Figura 5.10. En esta figura puede verse claramente cómo influye el estado de agregación de la suspensión en la mayor o menor orientación de los nanotubos. Para un mismo paso de tiempo ($t=30$), es decir, todas las suspensiones han estado expuestas el mismo tiempo al mismo proceso de *spin-coating*, la orientación para el caso de la suspensión con $\lambda=0.1$ es prácticamente nula (cómo ya se había podido observar en la Figura 5.9): el estado de agregación que tienen los CNTS es

tan fuerte, que se mantiene la isotropía inicial. A medida que este parámetro λ aumenta (existe un menor estado de agregación), la tendencia a la orientación de los nanotubos se pone de manifiesto con la mayor excentricidad que presentan las elipses (véase claramente la diferencia entre los casos (a) y (e), con $\lambda=0.1$ y $\lambda=1$, respectivamente). En el caso de $\lambda=1$, tenemos los mismo resultado que para el modelo de Fokker-Plank, es decir, suspensiones que no presentan ningún tipo de tendencia a formar agregados.

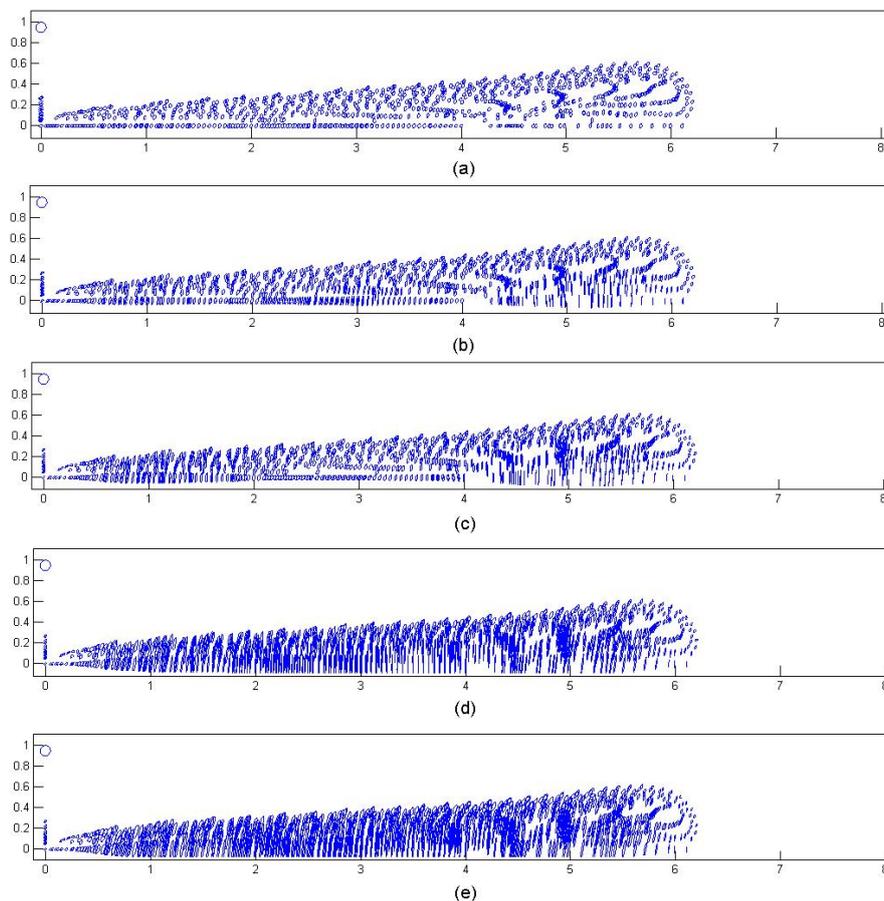


Figura 5.10: Campo de orientaciones para suspensiones de CNTs en el plano $r-z$ con distinto grado de orientación ($\lambda=0.1, 0.5, 0.7, 0.9$ y 1). Paso de simulación $t=30$.

En la Figura 5.11 se tiene una representación de la orientación con el tiempo en el plano $r - \theta$ para una suspensión con $\lambda=0.1$. Al igual que lo que sucedía en el plano $r-z$, en el plano $r - \theta$ la tendencia a la orientación con el tiempo de los nanotubos es prácticamente nula debido al estado de agregación tan fuerte que presentan los CNTs.

Resulta evidente que pensar que todos los nanotubos de carbono de la suspensión se encuentran en un mismo grado de agregación es un caso poco realista. De esta manera, parece interesante una modificación del modelo de Agregación/Orientación en el que se tenga en cuenta la posibilidad de encontrar nanotubos de carbono con distinto grado de agregación. Esta modificación del modelo así como los resultados de las correspondientes a las simulaciones se pueden encontrar en el Anexo E.

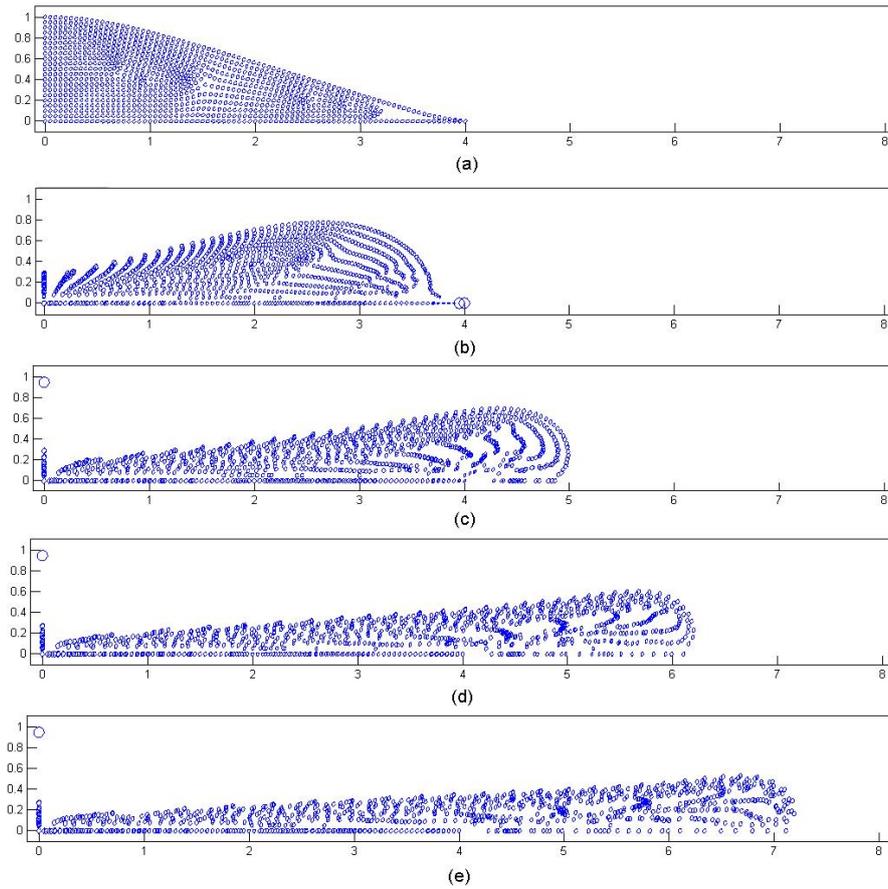


Figura 5.11: *Campo de orientaciones para la suspensión de CNTS con $\lambda=0.1$ en el plano $r-\theta$, para distintos pasos de simulación. Pasos $t=1, 10, 20, 30$ y 40 .*

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente trabajo se ha abordado la simulación de suspensiones de nanotubos de carbono mediante el Método de los Elementos Naturales, debido a las particulares características que presenta el flujo, así como la simulación de la evolución de la viscosidad de estos compuestos con el tiempo, aplicado a la técnica de fabricación de *spin-coating*. El hecho de realizar simulaciones numéricas de técnicas de fabricación resulta de un interés muy alto ya que el tiempo de simulación es mucho menor que el que se necesita en fabricación, resultando también más económico y predictivo, pudiéndose observar los efectos de la variación de los distintos parámetros involucrados en el proceso mucho antes que con sucesivos ensayos de laboratorio.

Como conclusión general del trabajo, se podría decir que los modelos que se han utilizado reproducen con fidelidad los ensayos reológicos vistos en la bibliografía. Esto, unido a que el tiempo de ejecución de la simulación no es alto, lleva a pensar que, para futuras aplicaciones industriales, resulta un buen método predictivo.

La principal limitación y a la vez, la principal característica que presenta es lo innovador de la técnica, ya que, al no tener otros modelos numéricos con lo que compararlo sólo queda sino trabajar en mejorar el presente.

6.1. Trabajo futuro.

En este trabajo, al tratarse de un primer acercamiento a la simulación de suspensiones de nanotubos de carbono, se ha seguido un modelo en el cual se han tomado unas aproximaciones las cuales se pueden irse eliminando en futuros trabajos para ir acercándose más a la realidad. Como ejemplo, se puede tomar el hecho de que se ha supuesto que los nanotubos de carbono tienen una gran rigidez siendo esto no cierto del todo ya que se sabe que pueden presentar pandeo.

Como trabajo más inmediato está la incorporación del modelo FENE al modelo de Fokker-Plank de orientación de las fibras y repetir y compara las simulaciones obtenidas

con las ya existentes.

Otra de las simplificaciones que se ha hecho es la de aceptar que los nanotubos forman agregados desde un primer momento, pero no se ha tenido en cuenta el hecho de que a altas velocidades, estos agregados pueden deshacerse, es decir, llegado el agregado a un tamaño dado, puede irse desprendiendo y formar así agregados más pequeños. Esta modificación podría sumarse a la de establecer una variación de la velocidad a lo largo de la simulación de *spin-coating*, cómo ocurre en los procesos industriales de esta técnica.

Teniendo en cuenta las aplicaciones industriales que podrían tener los nanotubos de carbono, parece interesante también tener en cuenta otras técnicas, como la del *ink-jet* o *roll-casting*. Esto supone un trabajo mucho más amplio y duro, ya que no supondría simplemente una modificación como en los casos anteriores, sino que habría que crear un modelo nuevo, así como nuevos estudios reológicos para conocer el comportamiento que tienen las suspensiones bajo estas técnicas.

Glosario

$\boldsymbol{\sigma}$: matriz de tensiones.

ρ : densidad.

\times : producto tensorial.

ω : velocidad de rotación de la placa (spin-coating).

\mathbf{f}_r : fuerzas centrífugas.

\mathbf{v} : campo de velocidades.

\mathbf{I} : matriz identidad.

\mathbf{D} : matriz de deformación.

N_p : escalar que depende de la forma y la concentración de los nanotubos.

\mathbf{a} : matriz de orientación de segundo orden.

$\boldsymbol{\rho}$: vector unitario de dirección de los nanotubos.

\otimes : producto vectorial.

$\Psi(\boldsymbol{\rho})$: función de distribución de la orientación.

$\delta()$: función Delta de Dirac.

\mathbf{D} : matriz simétrica del Grad \mathbf{v} .

$\boldsymbol{\Omega}$: matriz antisimétrica del Grad \mathbf{v} .

k : constante dependiente de la relación de forma de los nanotubos.

D_r : coeficiente rotacional de difusión.

\mathbf{F}^c : fuerza del muelle en el modelo FENE.

H : constante del muelle en el modelo FENE.

\mathbf{Q} : vector tridimensional que une las masas de la dumbbell.

Q_0 : elongación máxima permitida en el muelle de la dumbbell.

κ : tensor gradiente de velocidades.

\mathbf{r} : vector posición.

$\psi(\mathbf{Q}, t)$: función de distribución para el modelo FENE.

ζ : coeficiente de fricción.

k_B : constante de Boltzmann.

T : temperatura.

λ_H : constante de tiempo.

λ_Q : constante de tiempo.

b : coeficiente adimensional del muelle.

$\boldsymbol{\tau}$: tensor de tensiones.

$\boldsymbol{\tau}_s$: tensor de tensiones del solvente.

$\boldsymbol{\tau}_p$: tensor de tensiones del polímero.

η_s : viscosidad del solvente.

$\dot{\boldsymbol{\gamma}}$: tensor velocidad de deformación.

$\dot{\gamma}(t)$: ritmo de cizalladura.

η : viscosidad.

Ψ_1 : primer coeficiente normal de tensiones.

Ψ_2 : segundo coeficiente normal de tensiones.

$\mathbf{W}_{\hat{t}}$: proceso de Wiener tridimensional.

λ : estado de agregación de los nanotubos de carbono.