

MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES COMPUESTOS CON NANOTUBOS DE CARBONO CONTINUOS

Antonio Miravete, Agustín Chiminelli

Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Zaragoza

1. INTRODUCCIÓN

En 1991, Ijima [1] obtuvo los primeros nanotubos en laboratorio, tras el descubrimiento de los fullerenos en 1985. A día de hoy numerosas publicaciones indican que este tipo de estructura puede representar un papel importante en el área de materiales compuestos altamente estructurales. Es más, se ha llegado a considerar que las propiedades mecánicas obtenidas por los nanotubos de carbono no pueden ser rebasadas por cualquier otro material conocido dada la morfología de la estructura de carbono y el nivel de propiedades obtenido.

De entre los nanomateriales compuestos, los nanotubos son los sistemas más prometedores si bien se está trabajando también en otras líneas como los nanomateriales compuestos laminados. El común denominador de los nanomateriales compuestos radica en el aumento significativo de propiedades mecánicas respecto a los materiales compuestos reforzados con fibras convencionales. Ahora bien, el aumento de propiedades más espectacular se obtiene en el área de nanotubos. Estos se han desarrollado fundamentalmente con dos sistemas de materiales: carbono y nitruro de boro.

Este trabajo está centrado en nanotubos de carbono. En la primera parte del trabajo se expondrán los principios de los nanotubos. En la actualidad se está trabajando en numerosas líneas de investigaciones en las cuales basándose en las propiedades de estos materiales desde el punto de vista mecánico, eléctrico, térmico, dureza, fractura, etc. se prevén una larga lista de aplicaciones en el futuro.

Una de las líneas de investigación que más interés ha despertado en la ingeniería de materiales ha sido el desarrollo de fibras continuas para aplicaciones altamente estructurales. Muy recientemente, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan de Tsinghua University en Beijing y Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, en New York han presentado un nuevo método para fabricar nanotubos de varios centímetros de longitud basándose en el procedimiento de pirólisis catalítica de n-hexano y una nueva técnica de flotación vertical. Parece probable que en un futuro próximo continúe el desarrollo de este tipo de tecnologías y podamos disponer de hilos

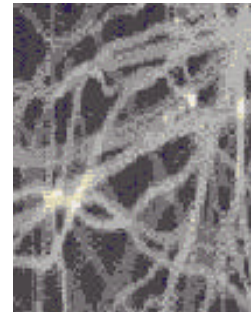


Figura 1. Fotografía de nanotubos de carbono.

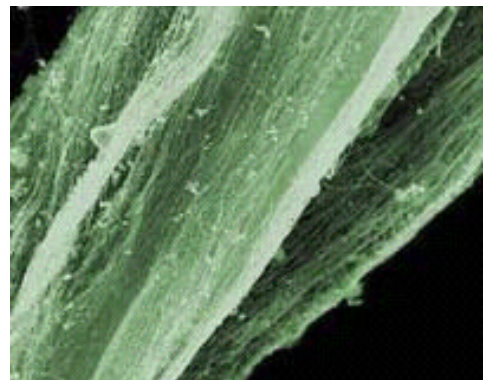


Figura 2. Nanotubos de carbono largos (un nanómetro de diámetro y varios centímetros de longitud).

continuos de nanotubos, igualmente que hoy disponemos de bobinas de fibras de carbono. La diferencia entre ambas tipologías es que los nanotubos de carbono exhiben unas propiedades de rigidez y resistencia un orden de magnitud superior que las fibras de carbono, lo cual puede suponer un hito en las áreas de altas propiedades estructurales.

Este trabajo se centra en la modelización del comportamiento numérico de materiales compuestos con nanotubos de carbono continuos.

Primeramente se expondrán los modelos numéricos utilizados para evaluar las propiedades de los naotubos, haciendo énfasis en los módulos de elasticidad y en la influencia que tienen las fuerzas de van der Waals en la resistencia a pandeo.

En el siguiente apartado se expondrán los modelos nanomecánicos de sistemas de materiales compuestos formados por nanotubos de carbono y matrices orgánicas. Se estudiarán las láminas con nanotubos orientados en una única dirección (unidireccionales) y aquellos con los nanotubos aleatoriamente dispuestos.

A continuación, se presentaran modelos de elementos finitos donde se han representado los nanotubos y matrices orgánicas, analizándose la influencia que tiene la geometría del nanotubo así como las propiedades de éstos.

Finalmente se analizará el caso práctico de un panel rectangular sometido a cargas transversales, estudiando los resultados obtenidos mediante nanotubos de carbono así como de materiales compuestos convencionales reforzados con fibras.

2. MATERIALES COMPUESTOS DE NANOTUBOS

Los nanotubos de carbono son básicamente bandas de láminas de carbono enrolladas en forma de tubo con dos semi cápsulas de fullereno en cada extremo. Como ocurre en el grafito, los nanotubos presentan electrones que pueden moverse libremente a lo largo de los anillos de carbono. Presentan diámetros del orden del nanómetro y una configuración unidireccional (Figura 3).

Es esencial para el funcionamiento de los nanotunos, hacer énfasis en la estabilidad de la citada estructura. Existe un equilibrio energético entre los enlaces libres y la energía de deformación. Una capa simple de grafito tridimensional presenta muchos átomos en sus bordes con enlaces libres y éstos corresponden a estados de energía superiores.

La energía total de un numero reducido de atomos de carbono (30 a 100) puede reducirse eliminando enlaces libres, incluso a expensas de aumentar la energía de deformación, llegando a formar moléculas de carbono cerradas o fullerenos (descubiertos en 1985 por Curl, Kroto y Smalley) y nanotubos de carbono.

Los nanotubos pueden ser de pared simple o múltiple.

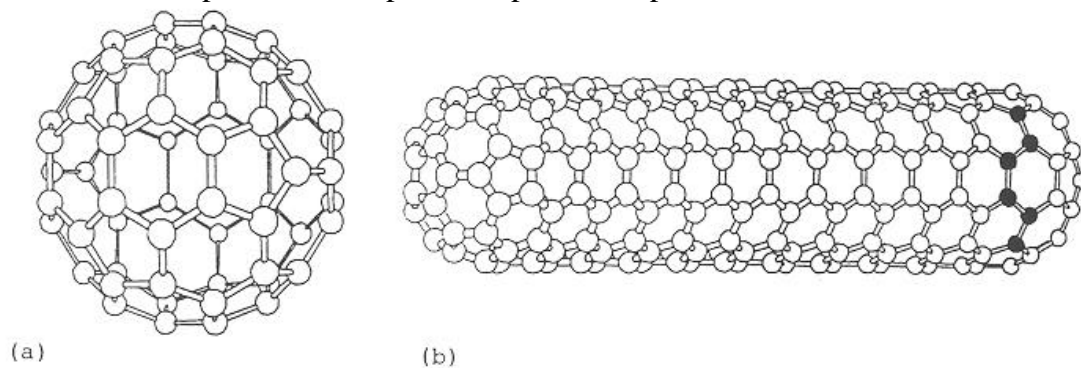


Figura 3. Formas estables de agrupaciones de carbono en forma de fullereno C₆₀ (a) y de nanotubo de carbono (b).

En términos de geometrías, se pueden distinguir los siguientes tipos:

- ‘armchair’
- ‘zigzag’
- quiral

Los tres tipos se representan en la Figura 4.

En lo que se refiere a procedimientos de fabricación se pueden citar los siguientes:

- Scanning Probe Microscope (SPM)
- Deposición por vapor química (CVD)
- Crecimiento de una muestra o patrón
- Irradiación a través de una barra de iones

En términos de comportamiento mecánico, las propiedades de estos materiales deberán ser obtenidas mediante modelos numéricos con objeto de encontrar expresiones generales que permitan determinar las propiedades para cada caso.

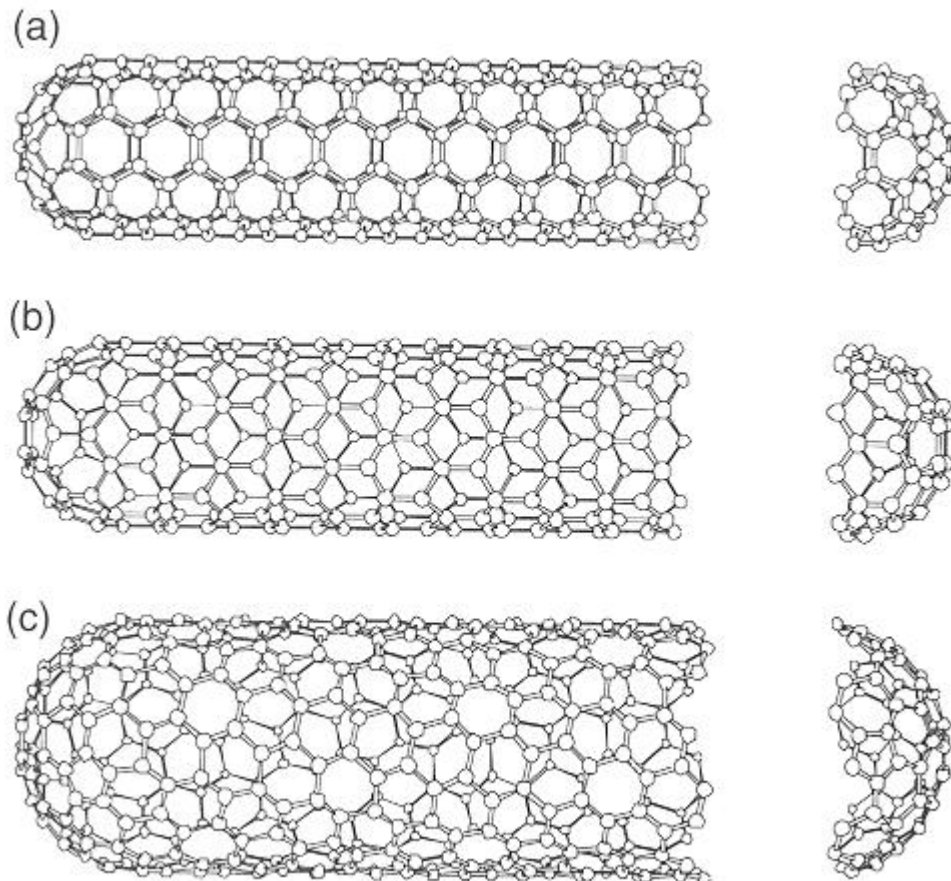


Figura 4. Tipologías de ‘armchair’ (a), ‘zigzag’ (b) y quiral (c)

Existen cambios sustanciales con respecto a los materiales compuestos convencionales reforzados con fibras. En este último caso, la interfase en una zona cuyo comportamiento es conocido. Esencialmente, mediante las teorías de homogeneización es posible conocer el comportamiento con exactitud una vez determinados experimentalmente los parámetros que definen la interfase a la fibra y a la matriz.

En el caso de los nanotubos, el tratamiento de la interfase presenta otras dificultades. Por ejemplo, las mediciones experimentales se hacen especialmente complicadas por cuestiones dimensionales. El hecho de estar configurados los refuerzos por sistemas estructurales de aproximadamente un nanómetro hace preciso el estudio de sollicitaciones a nivel molecular como es el caso de las fuerzas de van der Waals.

El hecho de que los módulos elásticos de los nanotubos sean muy superiores a los de los materiales compuestos convencionales reforzados con fibras también hace que aparezcan aspectos relevantes debido a la elevada anisotropía del material, por ejemplo, el aumento del fenómenos de concentración de tensiones y del efecto borde libre.

Los nanotubos de carbono pueden formar hetero-uniones mediante la introducción de pares de defectos de tipo pentágono-hexágono en su estructura hexagonal convencional. De este modo puede cambiar su geometría tubular y alterar su estructura electrónica. (Figura 5).

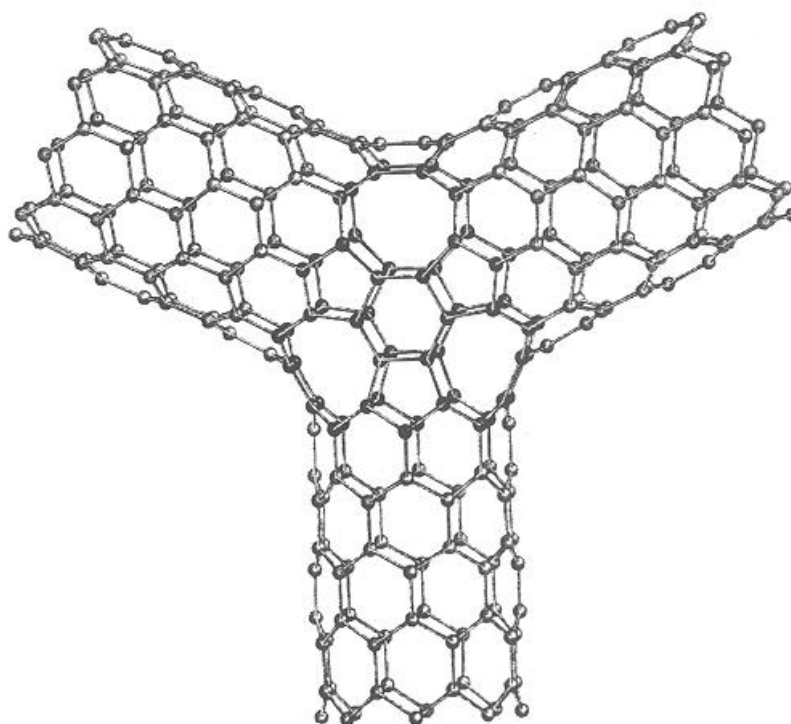


Figura 5. Uniones de nanotubos por las propias moléculas de carbono.

3. MODELOS DE EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE NANOTUBOS

Los ensayos realizados hasta ahora reflejan que los nanotubos de carbono presentan módulos de elasticidad y resistencias muy superiores a las fibras convencionales.

Mientras que la fibra de carbono es frágil, los nanotubos de este material pueden presentar un comportamiento dúctil o frágil dependiendo de las condiciones exteriores y de la simetría del tubo. Los mecanismos de liberación de tensiones bajo carga son los responsables de que el comportamiento sea de un modo u otro.

3.1 Modulo de Elasticidad Longitudinal de Tracción (E_x)

A pesar de que este parámetro toma la expresión tradicional para materiales compuestos convencionales, tomando el volumen como unidad de referencia, para el estudio de nanotubos se tomará la superficie utilizándose la siguiente fórmula[2] :

$$Y_s = \frac{1}{S_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial e^2} \right)_{e=0} \quad (1)$$

donde S_0 es la superficie de equilibrio del nanotubo.

El módulo de elasticidad longitudinal presenta una ligera dependencia del diámetro del tubo. Para nanotubos de pared simple, los valores obtenidos del modelo de “tight-binding” corresponden a un valor medio de 1260 GPa, que está en buena aproximación con los resultados experimentales [3] de 1250 GPa y con [4] de 1280 GPa, aunque este último valor corresponde a un nanotubo de pared múltiple.

Cuando hablamos de nanotubos de pared múltiple, hay que distinguir entre los de pared múltiple propiamente dicha y los nanocables donde los tubos se orientan formando una red cerrada hexagonal. Los valores obtenidos para nanocables son menores que para los de simple o doble pared, en torno a 500 GPa. Este valor es inferior a los citados anteriormente, no por la presencia de defectos sino por la sección transversal, menos eficiente en términos del cómputo del módulo de elasticidad.

Tabla 1. Módulo de Elasticidad a Tracción Longitudinal (GPa)

Nanotubo de pared simple	Nanotubo de pared múltiple	Nanocable	Fibra de alto módulo (precursor brea)	Fibra de alto módulo (precursor PAN)	Fibra (precursor RAYON)
1260	1280	500	725	320	41

3.2 Modulo de Elasticidad Longitudinal a Flexión (E_f) y Modulo de Elasticidad de Cortadura (G_{xy})

A partir de [5] se pueden adoptar las siguientes expresiones:

$$C_T = \frac{pY}{4(1+s)} \left[\left(R + \frac{h}{2} \right)^4 - \left(R - \frac{h}{2} \right)^4 \right] \quad (2)$$

$$C_B = \frac{pY}{4} \left[\left(R + \frac{h}{2} \right)^4 - \left(R - \frac{h}{2} \right)^4 \right]$$

donde C_T y C_B son los módulos de torsión y flexión respectivamente, R es el radio del tubo, h es el espesor que se va a considerar igual a la distancia interlaminar en el grafito: 0.34 nm.

3.3 Efecto de las fuerzas de van der Waals en nanotubos de pared doble sometidos a cargas de compresión (pandeo)

En el nivel dimensional que nos encontramos, es obligado estudiar el posible efecto que podrían tener las fuerzas de van der Waals en nanotubos de pared doble. La cuestión a investigar es si un tubo de pared doble aumentará su resistencia ante cargas de compresión (pandeo) por la inclusión de un segundo nanotubo concéntrico y la actuación de las fuerzas de van der Waals. Se va a seguir la referencia [6]:

El esquema es el siguiente:

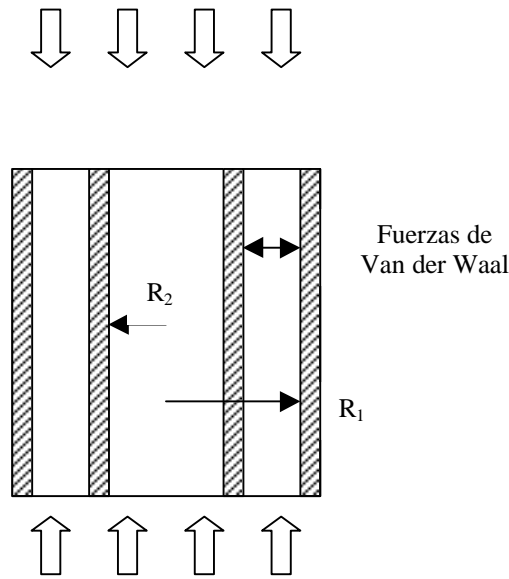


Figura 6. Esquema de modelo elástico de un nanotubo de pared doble sometido a cargas de compresión (pandeo).

Vamos a considerar el pandeo axial de una lámina cilíndrica de simple pared de radio R , espesor h , módulo de Young E y coeficiente de Poisson ν .

Sean $(\epsilon_x^0, \epsilon_y^0)$ y (N_x^0, N_y^0) las deformaciones y esfuerzos planos iniciales antes del pandeo.

Las deformaciones planas toman las siguientes expresiones:

$$\mathbf{e}_x = \mathbf{e}_x^0 + \frac{\partial u}{\partial x}, \mathbf{e}_y = \mathbf{e}_y^0 + \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{w}{R}, \mathbf{e}_{xy} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right] \quad (3)$$

y los esfuerzos en el plano:

$$N_x = K(\mathbf{e}_x + \nu \mathbf{e}_y), N_y = K(\mathbf{e}_y + \nu \mathbf{e}_x), N_{xy} = K(1 - \nu) \mathbf{e}_{xy} \quad (4)$$

De acuerdo con las ecuaciones de equilibrio a lo largo de las direcciones tangenciales, la tensión de funciones $F(x,y)$ definida por:

$$N_x - N_x^0 = \frac{\partial^2 F}{\partial y^2}, N_y - N_y^0 = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, N_{xy} = -\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \quad (5)$$

satisface dichas ecuaciones. Y además debe cumplir la condición de compatibilidad:

$$\nabla^4 F = -\frac{Eh}{R} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (6)$$

La siguiente expresión define las condiciones de equilibrio en la dirección normal:

$$D\nabla^4 w = p(x, y) + N_x^0 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + N_y^0 \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + (N_y^0 + \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}) \frac{1}{R} \quad (7)$$

Debido a las fuerzas de interacción entre dos tubos concéntricos, aparecen unas presiones en los tubos 1 y 2 que cumplen la siguiente relación:

$$p_1(x, y)R_1 = -p_2(x, y)R_2 \quad (8)$$

Sea

$$p_1(x, y) = p_0 + \Delta p(x, y), \text{ para el tubo 1,} \quad (9)$$

y

$$\Delta p(x, y) = c[w_2(x, y) - w_1(x, y)] \quad (10)$$

donde c es una constante determinada por la pendiente de la ley de van der Waals en el espacio entre tubos antes del inicio de pandeo.

A partir de la ecuación (6), se obtiene:

$$N_{y1}^0 = -p_1 R_1, N_{y2}^0 = -p_2 R_2 \quad (11)$$

$$D\nabla^8 w_1 = c[\nabla^4 w_2 - \nabla^4 w_1] + \nabla^4 \left[N_x^0 \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} + P_0 \frac{\partial^2 w_1}{\partial y^2} \right] - \frac{Eh}{R_1^2} \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} \quad (12)$$

$$D\nabla^8 w_2 = c \frac{R_1}{R_2} [\nabla^4 w_1 - \nabla^4 w_2] + \nabla^4 \left[N_x^0 \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} + P_0 \frac{\partial^2 w_2}{\partial y^2} \right] - \frac{Eh}{R_2^2} \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} \quad (13)$$

donde la matriz de rigidez D es la misma para los dos tubos.

Analicemos ahora el efecto de las fuerzas de interacción de van der Waals para una sollicitación de pandeo infinitesimal en un nanotubo de doble pared.

Los desplazamientos deben cumplir las condiciones de contorno:

$$w_i = \frac{\partial^2 w_i}{\partial x^2} = 0, \text{ at } x=0, L \quad (i=1,2) \quad (14)$$

Sea:

$$w_1 = A \sin \frac{m\pi x}{L} \sin \frac{b_1 \pi x}{L}, \mathbf{b}_1 \equiv \frac{nL}{pR_1}, \quad (15)$$

$$w_2 = B \sin \frac{m\pi x}{L} \sin \frac{b_2 \pi x}{L}, \mathbf{b}_2 \equiv \frac{nL}{pR_2},$$

donde A y B son dos constantes reales y m y n dos números enteros positivos. La sustitución de la ecuación (15) en las ecuaciones (12) y (13) permite obtener las dos relaciones siguientes:

$$cB \left(\frac{m^2 \mathbf{p}^2}{L^2} + \frac{\mathbf{b}_2^2 \mathbf{p}^2}{L^2} \right)^2$$

$$= AD \left(\frac{m^2 \mathbf{p}^2}{L^2} + \frac{\mathbf{b}_1^2 \mathbf{p}^2}{L^2} \right)^4 + Ac \left(\frac{m^2 \mathbf{p}^2}{L^2} + \frac{\mathbf{b}_1^2 \mathbf{p}^2}{L^2} \right)^2 \quad (16)$$

$$+ A \left[N_x^0 \frac{m^2 \mathbf{p}^2}{L^2} + P_0 \frac{\mathbf{b}_1^2 \mathbf{p}^2}{L^2} \right] \left(\frac{m^2 \mathbf{p}^2}{L^2} + \frac{\mathbf{b}_1^2 \mathbf{p}^2}{L^2} \right)^2 + A \frac{Eh}{R_1^2} \frac{m^4 \mathbf{p}^4}{L^4}$$

$$\begin{aligned}
 & c \frac{R_1}{R_2} A \left(\frac{m^2 \mathbf{p}^2}{L^2} + \frac{\mathbf{b}_1^2 \mathbf{p}^2}{L^2} \right)^2 \\
 &= BD \left(\frac{m^2 \mathbf{p}^2}{L^2} + \frac{\mathbf{b}_2^2 \mathbf{p}^2}{L^2} \right)^4 + Bc \left(\frac{m^2 \mathbf{p}^2}{L^2} + \frac{\mathbf{b}_2^2 \mathbf{p}^2}{L^2} \right)^2 \\
 &+ B \left[N_x^0 \frac{m^2 \mathbf{p}^2}{L^2} + P_0 \frac{\mathbf{b}_2^2 \mathbf{p}^2}{L^2} \right] \left(\frac{m^2 \mathbf{p}^2}{L^2} + \frac{\mathbf{b}_2^2 \mathbf{p}^2}{L^2} \right)^2 + B \frac{Eh}{R_2^2} \frac{m^4 \mathbf{p}^4}{L^4}
 \end{aligned} \tag{17}$$

Evidentemente, para que exista pandeo de un tubo de doble pared, debe existir una solución de las ecuaciones (15) y (16) que sea distinta de cero, y por lo tanto se obtiene:

$$\left(\frac{N_x^0}{Eh} \right)^2 + 2X \frac{N_x^0}{Eh} + Y = 0, \tag{18}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 X &= \frac{c}{Eh} \frac{L^2}{m^2 \mathbf{p}^2} + \frac{D}{Eh} \frac{\mathbf{p}^2}{m^2 L^2} (m^2 + \mathbf{b}_1^2)^2 + \frac{m^2 L^2}{\mathbf{p}^2 R_1^2 (m^2 + \mathbf{b}_1^2)^2} \\
 Y &= \left(\frac{D}{Eh L^2} \right)^2 \frac{\mathbf{p}^4}{m^4} (m^2 + \mathbf{b}_1^2)^4 + 2 \frac{cD}{E^2 h^2 m^4} (m^2 + \mathbf{b}_1^2)^2 \\
 &+ 2 \frac{D}{Eh R_1^2} + 2 \frac{c}{Eh R_1^2} \frac{L^4}{\mathbf{p}^4 (m^2 + \mathbf{b}_1^2)^2} - \left(\frac{P_0}{Eh} \right)^2 \times \frac{\mathbf{b}_1^4}{m^4} + \frac{L^4}{\mathbf{p}^4 R_1^4} \frac{m^4}{(m^2 + \mathbf{b}_1^2)^4}
 \end{aligned} \tag{19}$$

En particular, dado que los radios de los nanotubos son de unos pocos nanómetros, la diferencia entre el radio interior y el exterior debe ser mucho menor que el radio propio del nanotubo.

Consecuentemente, todos los términos proporcionales a $(R_1 - R_2)/R_1$ son despreciables, quedando la expresión final:

$$\begin{aligned}
 -\frac{N_x^0}{Eh} &= \frac{D}{Eh} \frac{\mathbf{p}^2}{m^2 L^2} (m^2 + \mathbf{b}_1^2)^2 + \frac{m^2 L^2}{\mathbf{p}^2 R_1^2 (m^2 + \mathbf{b}_1^2)^2} \\
 &+ \frac{L^2}{m^2 \mathbf{p}^2} \left[\frac{c}{Eh} - \sqrt{\left(\frac{c}{Eh} \right)^2 + \left(\frac{n^2 P_0}{Eh R_1^2} \right)^2} \right]
 \end{aligned} \tag{20}$$

La deformación crítica se obtiene minimizando el término de la derecha de la ecuación (20) con respecto a los términos m y n . En particular, en ausencia de las fuerzas de van der Waals, la ecuación (20) se reduce a la expresión clásica:

$$-\frac{N_x^0}{Eh} = \frac{D}{Eh} \frac{\mathbf{p}^2}{m^2 L^2} (m^2 + \mathbf{b}_1^2)^2 + \frac{m^2 L^2}{\mathbf{p}^2 R_1^2 (m^2 + \mathbf{b}_1^2)^2} \tag{21}$$

donde se aprecia que la deformación crítica de pandeo para un nanotubo de doble pared es idéntica al de pared simple.

La conclusión a la que se llega, pues, es que las fuerzas de van der Waals no aumentan la deformación crítica de pandeo y por lo tanto no pueden ser utilizadas como método de refuerzo ante este tipo de solicitaciones.

4. MODELOS DE EVALUACIÓN DE PROPIEDADES DE MATRICES REFORZADAS POR NANOTUBOS

4.1 Propiedades de la interfase

Cuando se embebe un nanotubo en una matriz orgánica hay que prestar especial atención a los mecanismos de transferencia de esfuerzos en la interfase nanoestructura/matriz. El problema reside en las bajas propiedades a cortante “pull out” comparadas con las elevadas propiedades de elasticidad longitudinal. No hay que olvidar que el módulo a cortadura del grafito es 4.5 GPa, es decir, una 250 veces inferior a los módulos de elasticidad longitudinal a tracción de los nanotubos de carbono.

Para evaluar la resistencia a cortante de la interfase nanoestructura /matriz podemos aplicar la siguiente expresión [7]:

$$t_{NT} = \left(\frac{\sigma_{NT}(l_c)}{2(l_c / D_{NT})} \right) \left(1 - \frac{d_{NT}^2}{D_{NT}^2} \right) \quad (22)$$

donde $\sigma_{NT}(l_c)$ es la resistencia de un fragmento de nanotubo de longitud l_c o longitud de saturación, y d_{NT} y D_{NT} son los diámetros interior y exterior del tubo respectivamente.

Esta ecuación es una generalización simple del modelo de Kelly y Tyson, al cual se llega en el caso de tubos macizos ($d_{NT} = 0$). El caso de nanotubos de pared simple se obtiene cuando $d_{NT} \rightarrow D_{NT}$. Con los valores obtenidos de d_{NT}/D_{NT} , el segundo factor de la parte derecha de la ecuación (1) toma unos valores en el rango entre 0.75 y 0.90, pero podría ser significativamente inferior para nanotubos de paredes más delgadas. El parámetro $\sigma_{NT}(l_c)$ es muy difícil de determinar experimentalmente, tomando 50 GPa como un valor conservador, la tensión de cortadura resultante es del orden de 500 MPa, un orden de magnitud superior al de los materiales compuestos con fibras convencionales. La diferencia entre ambos valores de resistencia puede derivarse de una mayor presencia de defectos en los materiales compuestos convencionales que facilitarían la propagación de un fallo en la interfase.

4.2 Modulo de Elasticidad en láminas unidireccionales

Li y otros [8] han estudiado un material compuesto unidireccional formado por nanotubos de carbono y matriz de policloruro de vinilo. La fracción en volumen de la fibra era del 65%. El módulo de elasticidad de los nanotubos fue estimado según la siguiente ecuación [9]:

$$Y_{axis} = \frac{\partial^2 E}{\partial e^2} \times \frac{0.9 \times 4D_t}{3\sqrt{3}d^2 \left(0.5D_t + \frac{R_{vdw}}{2} \right)^2} \quad (23)$$

donde D_t es el diámetro del nanotubo, R_{vdw} es la mínima distancia entre las paredes, 0.9 es la fracción de empaquetamiento de una red hexagonal bidimensional y d es la longitud del enlace.

4.3 Resistencia a tracción en láminas unidireccionales

Li y otros [8] evaluaron la resistencia a tracción de un material compuesto unidireccional formado por nanotubos de carbono y matriz de policloruro de vinilo. La fracción en volumen de la fibra era del 48%. La medición experimental dio un valor promedio de 3600 MPa.

El modelo aplicado para determinar esta propiedad teóricamente fue el de la regla de las mezclas:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma'_m (1 - V_f) \quad (24)$$

Los valores obtenidos de la fórmula (24) están en el rango entre 2.300 y 14.200 GPa.

Tomando no el material compuesto sino un haz de nanotubos unitario, la fracción en volumen resultante fue del 65% y la medición experimental promedio fue de 7.5 GPa.

4.4 Módulo de elasticidad de láminas con nanotubos aleatoriamente dispuestos

Quian y otros [10] han estudiado el comportamiento de materiales compuestos de nanotubos de carbono aleatoriamente dispuestos en una matriz de poliestireno, la fracción en volumen de nanotubos es del 0.5 %. Se han analizado dos tipos de nanotubos, el #1, cuya longitud es de 15 μm . y #2, cuya longitud es de 50 μm .

El módulo teórico se ha obtenido según la siguiente fórmula [10]:

$$E_C = \left[\frac{3}{8} \frac{1 + 2(l_{NT} / d_{NT}) h_L V_{NT}}{1 - h_L V_{NT}} + \frac{5}{8} \frac{1 + 2h_T V_{NT}}{1 - h_T V_{NT}} \right] E_{PS} \quad (25)$$

$$h_L = \frac{(E_{NT} / E_{PS}) - 1}{(E_{NT} / E_{PS}) + 2(l_{NT} / d_{NT})},$$

$$h_T = \frac{(E_{NT} / E_{PS}) - 1}{(E_{NT} / E_{PS}) + 2},$$

Esta fórmula se aplica usualmente a materiales compuestos reforzados con fibras.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 2. Módulos de elasticidad de láminas con nanotubos aleatoriamente dispuestos en una matriz de poliestireno

Materiales	Parámetros de los nanotubos			Material Compuesto	
	Diámetro (nm)	Longitud (mm)	Módulo (MPa)	Módulo experimental (MPa)	Módulo calculado (MPa)
Poliestireno(PS)				1190	
Nanotubo#1 (0.5%)	33.6	15	450	1620	1761
Nanotubo#2 (0.5%)	30	50	450	1690	2294

4.5 Resistencia en láminas con nanotubos aleatoriamente dispuestos

Qian y otros [10] determinaron experimentalmente la resistencia de materiales compuestos de nanotubos de carbono aleatoriamente dispuestos en una matriz de poliestireno, la fracción en volumen de nanotubos es del 0.5 %. Se han analizado dos tipos de nanotubos, el #1, cuya longitud es de 15 μm . y #2, cuya longitud es de 50 μm .

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 3. Resistencias de láminas con nanotubos aleatoriamente dispuestos en una matriz de poliestireno

Materiales	Parámetros de los nanotubos		Material Compuesto
	Diámetro (nm)	Longitud (mm)	Resistencia (MPa)
Poliestireno(PS)			12.8
Nanotubo#1 (0.5%)	33.6	15	16
Nanotubo#2 (0.5%)	30	50	16

5. ANÁLISIS DE ESTRUCTURAS DE MATERIALES COMPUESTOS CON NANOTUBOS DE CARBONO

Es numerosa la bibliografía sobre propiedades mecánicas de nanotubos de carbono así como de sus materiales compuestos correspondientes. Podemos concluir que las propiedades mecánicas de un nanotubo de carbono presentan los siguientes valores:

$$E_f = 1300 \text{ GPa}$$

$$\nu_f = 0.3$$

Vamos a trabajar con materiales compuestos con matriz de epoxi. Las propiedades de esta matriz son:

$$E_m = 3.5 \text{ GPa}$$

$$\nu_m = 0.3$$

$$G_m = 1.346 \text{ GPa}$$

Para láminas unidireccionales, se considera que el material es transversalmente isótropo. Aplicando las siguientes fórmulas de ([11]):

$$E_1 = V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (26)$$

$$E_2 = \frac{E_m}{(1 - \nu_m^2) \cdot \left(1 + 0.85 V_f^2\right)} + \frac{E_m \cdot V_f}{(1 - V_f)^{1.25} + \frac{E_f}{1 - \nu_m^2}} \quad (27)$$

$$G_{12} = \frac{G_m (1 + 0.6V_f^{0.5})}{(1 - V_f)^{1.25} + \frac{V_f}{(1 - v_m^2)}} \quad (28)$$

$$v_{12} = V_f v_f + (1 - V_f) v_m \quad (29)$$

Resultan los siguientes valores para un 0.6 de fracción de volumen de fibra:

$$E_1 = 7801.4 \text{ GPa}$$

$$E_2 = 9.21 \text{ GPa}$$

$$G_{12} = 2.017 \text{ GPa}$$

$$v_{12} = 0.3 \text{ GPa}$$

A continuación se procede a exponer los planteamientos de la solución planteada por Lekhnitskii. Debido a la complejidad de la misma, que a menudo comprende largas expresiones que no presentan mayor interés para el tema que se aborda en este capítulo, no se realiza el desarrollo completo, que puede encontrarse en las referencias.

El problema plano de un sólido elástico se puede reducir a la determinación de una función de tensiones $F(x, y)$ en una región plana S del espacio (x, y) que satisface una ecuación diferencial de cuarto orden. En el caso de tensión plana, y sin considerar la presencia de fuerzas internas, la función F satisface la ecuación:

$$a_{22} \frac{\partial^4 F}{\partial x^4} - 2a_{26} \frac{\partial^4 F}{\partial x^3 \partial y} + (2a_{12} + a_{66}) \frac{\partial^4 F}{\partial x^2 \partial y^2} - 2a_{16} \frac{\partial^4 F}{\partial x \partial y^3} + a_{11} \frac{\partial^4 F}{\partial y^4} = 0 \quad (30)$$

donde a_{ij} , $i, j = 1, 2, 6$ son las constantes elásticas de la matriz de rigidez del material.

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & a_{26} \\ a_{61} & a_{62} & a_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (31)$$

La ecuación 30 se puede integrar en su forma general. En notación simbólica, esta ecuación se puede expresar mediante el uso de cuatro operadores diferenciales lineales de primer orden:

$$D_1 D_2 D_3 D_4 F = 0 \quad (32)$$

donde D_k , $k = 1, \dots, 4$ designa la operación

$$D_k = \frac{\partial}{\partial y} - \mu_k \frac{\partial}{\partial x} \quad (33)$$

donde μ_k son las raíces de la ecuación característica

$$a_{11} \mu^4 - 2a_{16} \mu^3 + (2a_{12} + a_{66}) \mu^2 - 2a_{26} \mu + a_{22} = 0 \quad (34)$$

En el caso de una placa ortótropa, la ecuación 35 toma la forma relativa a las constantes ingenieriles del material respecto a las direcciones principales del material:

$$\mu^4 + \left(\frac{E_1}{G} - 2\nu_{12} \right) \mu^2 + \frac{E_1}{E_2} = 0 \quad (35)$$

La ecuación 34 o bien posee raíces complejas o bien raíces puramente imaginarias, pero no puede tener raíces reales para un material elástico. Designamos mediante m_1, m_2, \dots . En el caso de raíces complejas diferentes:

$$F = 2\text{Re}[F_1(z_1) + F_2(z_2)] \quad (36)$$

En el caso de raíces iguales:

$$F = 2\text{Re}[F_1(z_1) + \bar{z}F_2(z_1)] \quad (37)$$

donde

$$\begin{aligned} z_1 &= x + \mu_1 y \\ z_2 &= x + \mu_2 y \\ \bar{z}_1 &= x + \mu_1 y \\ \bar{z}_2 &= x + \mu_2 y \end{aligned} \quad (38)$$

Si se conoce la función F se pueden calcular los componentes de la tensión, y a partir de ellos los desplazamientos por integración de las deformaciones.

Tabla 4. Propiedades elásticas de materiales compuestos con fibras de carbono y nanotubos

Materia l	MC con fibras de carbono	MC con nanotubos
E_1	181 GPa	780.14 GPa
E_2	10.3 GPa	9.21 GPa
G_{12}	7.17 GPa	2.017 GPa
ν_{12}	0.28	0.3

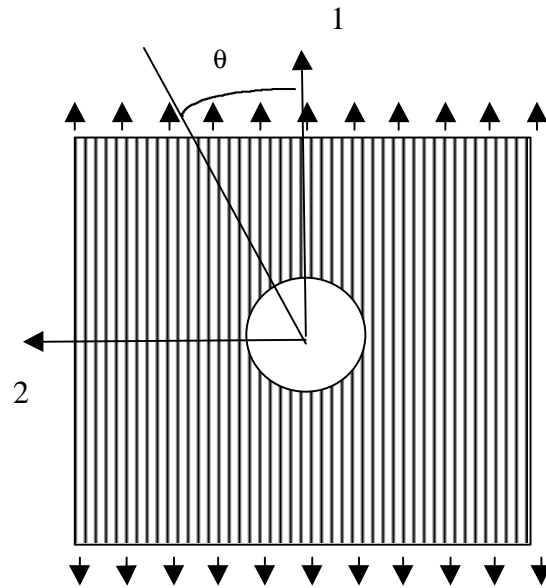


Figura 7. Esquema de lámina unidireccional sometida a un esfuerzo de tracción en la dirección de las fibras.

Tensión: Lámina a 0°

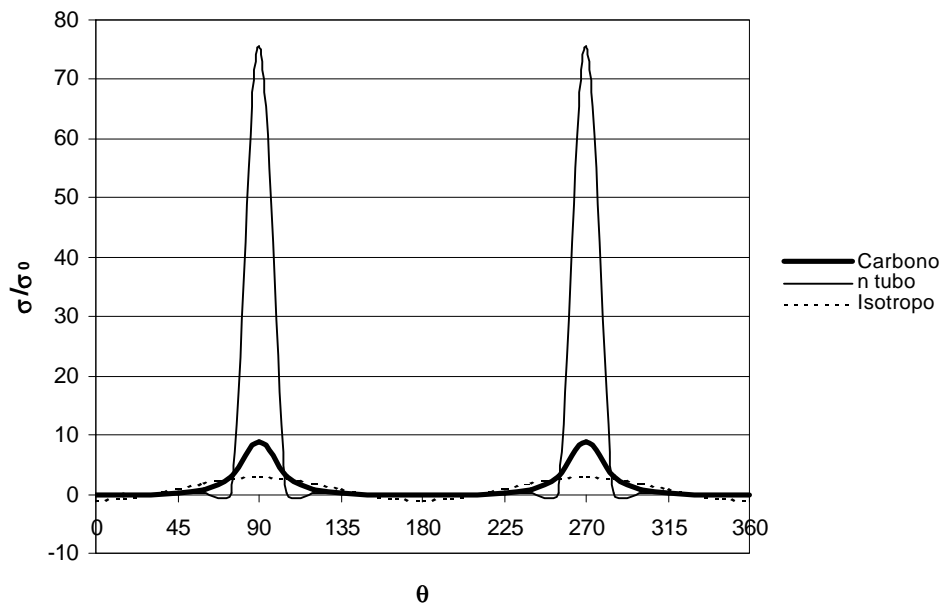


Figura 8. Factor de concentración de tensiones para materiales compuestos con nanotubos, fibra de carbono y materiales isótopos.

6. LAMINADOS CRUZADOS DE NANOTUBOS

En el caso de utilizar materiales compuestos cruzados con nanotubos de carbono como refuerzo, las concentraciones de tensiones disminuyen drásticamente si bien aparecen problemas de borde libre. Al aplicar las ecuaciones de equilibrio al problema de borde libre, resultan las siguientes ecuaciones:

$$\bar{C}_{66} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \bar{C}_{55} \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + \bar{C}_{26} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \bar{C}_{45} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + (\bar{C}_{36} + \bar{C}_{45}) \frac{\partial^2 W}{\partial y \partial z} = 0 \quad (39)$$

$$\bar{C}_{26} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \bar{C}_{45} \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + \bar{C}_{22} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \bar{C}_{44} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + (\bar{C}_{23} + \bar{C}_{44}) \frac{\partial^2 W}{\partial y \partial z} = 0 \quad (40)$$

$$(\bar{C}_{45} + \bar{C}_{36}) \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z} + (\bar{C}_{44} + \bar{C}_{23}) \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} + \bar{C}_{44} \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} + \bar{C}_{33} \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} = 0 \quad (41)$$

En este caso, al aumentar el grado de anisotropía del material, aparece también una mayor tendencia a la delaminación, por lo que la aplicación de laminados cruzados resulta también negativa.

Una solución para aplicar nanotubos al caso de placas o membranas consiste en la implantación de parrillas con nanotubos dispuestos en las direcciones longitudinal y transversal sin necesidad de apilamientos. Otra posible tipología sería la fabricación de nanotubos en dos o tres direcciones mediante la introducción de pares de efectos de tipo pentágono-hexágono en su estructura convencional.

Ambas disposiciones se muestran en la Figura 9.



Figura 9. Tipología de parrillas de nanotubos (izquierda) y detalle de estructura bidimensional de nanotubos mediante la introducción de pares de efectos de tipo pentágono-hexágono en su estructura convencional.

7. REFERENCIAS

1. Ijima S. (1991), Helical microtubules of graphitic carbon Nature Vol. 354, N.56, pp. 56-58.
2. Vaccarini L., Goze C., Henrard L., Hernández E, Bernier P., Rubio A. (1999) Mechanical and Electronic Properties of Carbon and Boron-Nitride Nanotubes, Proceeding of Fullerenes'99. Carbon (in press)
3. Treacy M.M.J., Ebbesen T. W., Gibson J.M., (1998), Exceptionally high Young's Modulus observed for individual carbon nanotubes. Nature, Vol. 381, n.20, pp. 678-680.
4. Wong E. W, Sheehan P.E., Lieber C.M. (1997), Nonobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and toughness of Nanorods and Nanotubes. Science Vol. 277, 1971-1975.
5. Landau L. D., Lifschitz E. M. (1975), Theory of Elasticity. 2nd ed, Pergamon, Oxford
6. Ru C. Q., (2000), Effect of van der Waals forces on axial buckling of a double-walled carbon nanotube. Journal of Applied Physics Vol. 87, n.10, 7227-7231.
7. Wagner H. D., Lourie O., Feldman Y., Tenne R. (1998), Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer. Applied Physics Letters Vol. 72 n.2, 188-190.
8. Li F., Cheng M., Bai S., Su G. (2000), Tensile Strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. Applied Physics Letters Vol. 77 n.20, 3161-3163.

9. Sinnott S. B., Shenderova O. A., White C. T., Brenner D. W. (1998), Mechanical Properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations. *Carbon* Vol. 36 n.1-2, 1-9.
10. Qian D., Dickey E. C., Andrews R., Rantell T. (2000), Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied Physics Letters* Vol. 76 n.20, 2868-2870.
11. A. Miravete (2000), *Materiales Compuestos*, ed. Universidad de Zaragoza