

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR
TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



SEP

TRABAJO PROFESIONAL

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO MECÁNICO

QUE PRESENTA:

KEILA BERENICE ESCOBAR GÓMEZ

CON EL TEMA:

**“PRINCIPIOS DE LA RELACIÓN DE LA
RUGOSIDAD CON ENERGÍAS SUPERFICIALES”**

MEDIANTE :

**OPCION X
(MEMORIA DE RESIDENCIA)**

TUXTLA GUTIERREZ, CHIAPAS

SEPTIEMBRE 2014

"2014, Año de Octavio Paz"

DIRECCIÓN
SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 09 de mayo del 2014

OFICIO NUM. DEP-CT-96-2014


C. KEILA BERENICE ESCOBAR GÓMEZ
PASANTE DE LA CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA
EGRESADO DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ.
P R E S E N T E.


Habiendo recibido la comunicación de su trabajo profesional por parte de los CC. M.C. IGNACIO ARRIOJA CARDENAS, M.I. LORENZO MARCIANO VAZQUEZ Y MC. SAÚL DE JESÚS MOLINA DOMINGUEZ En el sentido que se encuentra satisfactorio el contenido del mismo como prueba escrita, **AUTORIZO** a Usted a que se proceda a la impresión del mencionado Trabajo denominado:

"PRINCIPIOS DE LA RELACIÓN DE LA RUGOSIDAD CON ENERGÍAS SUPERFICIALES."

Registrado mediante la opción:
X (MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL)

ATENTAMENTE
"CIENCIA Y TECNOLOGÍA CON SENTIDO HUMANO"


ING. JUAN JOSÉ ARREOLA ORDAZ
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE LA DIVISION DE
ESTUDIOS PROFESIONALES

Vo. Bo.

M. en C. JOSÉ LUIS MÉNDEZ NAVARRO
DIRECTOR

C.c.p.- Departamento de Servicios Escolares
C.c.p.- Expediente
I'JLMN/I'JJAO/I'eeam



Secretaría de Educ. Pública
Instituto Tecnológico
de Tuxtla Gutiérrez,
Div. de Est. Profesionales



Carretera Panamericana Km. 1080, C.P. 29050, Apartado Postal 599
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas; Tels. (961) 61 54285, 61 50461
www.ittg.edu.mx



INDICE

NOMENCLATURA	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vii
INTRODUCCION	viii
JUSTIFICACIÓN	x
OBJETIVOS	xi
CARACTERIZACION DEL AREA EN QUE SE PARTICIPO	xii
PROBLEMA A RESOLVER	xiii
ALCANCES Y LIMITACIONES	xv
CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 ESTADO DEL ARTE	1
1.3 REFERENCIAS	15
CAPITULO 2. TEORÍA BÁSICA	17
2.1 INTRODUCCIÓN	17
2.2 ADHESIÓN	18
2.2.1 ADHESIÓN CONTACTO SÓLIDO- SÓLIDO	19

2.3 ENLACES QUIMICOS	23
2.3.1 ENLACE COVALENTE	24
2.3.1.1 POLARIDAD DE LOS ENLACES COVALENTES Y DE MOLÉCULAS.	25
2.3.2 ENLACE IONICO	26
2.3.3 ENLACE METÁLICO	26
2.4 INTERACCIONES DE VAN DER WAALS	27
2.4.1 FUERZAS DE VAN DER WAALS ENTRE MOLÉCULAS	27
2.4.1.1 INTERACCIÓN DE COULOMB	27
2.4.1.2 INTERACCIÓN MONOPOLO - DIPOLO	28
2.4.1.3 INTERACCIÓN DIPOLO-DIPOLO	32
2.4.1.3.1 INTERACCIÓN DE KEEMSON	33
2.4.1.3.2 INTERACCIÓN DE DEBYE	34
2.4.1.3.3 INTERACCIÓN DE DISPERSIÓN DE LONDON	36
2.4.2 LAS FUERZAS DE VAN DER WAALS ENTRE SÓLIDOS MACROSCÓPICOS	38
2.4.2.1 APROXIMACIÓN DE HAMAKER MICROOSCOPICO	38
2.4.2.2 ENERGIA SUPERFICIAL Y CONSTANTE DE HAMAKER	42

2.5 CONTACTO MECÁNICO Y ADHESIÓN	44
2.5.1 ENERGÍA SUPERFICIAL DE SÓLIDOS	47
2.5.1.1 RELACIÓN ENTRE LA ENERGÍA SUPERFICIAL Y ENERGÍA DE ADHESIÓN	50
2.5.2 CONTACTO MECÁNICO	52
2.5.2.1 CONTACTO ELASTICO DE ESFERAS: MODELO DE HERTZ	55
2.5.2.2 ADHESIÓN DE ESFERAS: TEORIA JKR	59
2.5.2.3 ADHESIÓN DE ESFERAS: TEORIA DMT	65
2.6 ANALISIS DE RUGOSIDAD PARA SUPERFICIES HIDROFOBICAS Y SUPERHIDROFOBICAS	68
2.6.1 ÁREA DE CONTACTO	68
2.6.2 RUGOSIDAD	69
2.6.3 RECOMENDACIONES PRÁCTICAS PARA MEDIR LA RUGOSIDAD DE UNA SUPERFICIE	71
2.6.4 ÁNGULO DE CONTACTO	74
2.6.4.1 SUPERFICIE LISA	76
2.6.4.2 INTERFAZ COMPUESTA	78
2.6.4.2.1 ESTABILIZACIÓN DE LA INTERFAZ COMPUESTA	80
2.6.4.3 EFECTO DE SUPERFICIE DE ÁREA	83

SOBRE EL ÁNGULO DE CONTACTO		
PARA UNA SUPERFICIE RUGOSA		
2.6.4.4	COMPOSICIÓN DE INTERFAZ SÓLIDO- LÍQUIDO-AIRE	84
2.6.4.5	EFFECTO DE LOS BORDES AFILADOS Y CAMBIO DE LA PENDIENTE DE LA SUPERFICIE	87
2.6.4.6	CÁLCULO DEL ÁNGULO DE CONTACTO PARA SELECCIÓN DE SUPERFICIE RUGOSAS Y OPTIMIZACIÓN DE SUPERFICIE	88
2.6.4.6.1	PERFILES PERIÓDICOS DOS- DIMENSIONAL	89
2.6.4.6.2	SUPERFICIES TRES-DIMENSIONALES	90
2.7	TEORÍA DE RABINOWICZ	95
2.8	REFERENCIAS	98
CAPÍTULO 3 DISEÑO DE SUPERFICIE		102
3.1	INTRODUCCIÓN	102
3.2	ANÁLISIS DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DE MATERIALES	103
3.3	DETERMINACIÓN DE RADIO DE CONTACTO	105

3.4 DETERMINACIÓN DE LA RUGOSIDAD A UTILIZAR	107
3.4.1 TIPO DE SUPERFICIE: COMPUESTA O LISA	107
3.4.2 GEOMETRIA DE LAS RUGOSIDADES	108
3.5 COEFICIENTE DE FRICCIÓN DE RABINOWICZ	110
CAPITULO 4 RESULTADOS	111
4.1 INTRODUCCIÓN	111
4.2 DESARROLLO	111
CAPITULO 5 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	131
5.1 CONCLUSIONES	131
5.2 TRABAJOS FUTUROS	133
APENDICE A	135

NOMENCLATURA

Q Carga

ϵ_0 Permisividad del vacío

μ Momento dipolar

ρ_e Densidad de cargas

r Radio de contacto y distancia
entre cargas

K_B Constante de Boltzmann

ϑ Ángulo entre una carga y el
momento dipolar de otra

D Distancia entre el momento
dipolar y una carga

V Energía potencial

C_{orient} Coeficiente de orientación

α Polarizabilidad

μ_{ind} Momento dipolar inducido

C_{ind} Coeficiente de inducción

h Constante de Planck

ν Frecuencias

C_{disp} Coeficiente de dispersión

C_{vdW} Coeficiente de van der
Waals

ρ_B Densidad de molécula

R Radio de esfera

A_H Constante de Hamaker

F Fuerza

γ Energía superficial

D_0 Distancia molecular

F_{adh} Fuerza de adhesión

N_B Número de enlace

E_B Energía de enlace

σ	Esfuerzo normal	A_n, B_n : Coeficientes de la serie de Fourier de un perfil periódico
E	Módulo de Young	E_{tot} : Energía neta de un sistema físico
ν	Relación de Poisson	f_{SL}, f_{LA} : Fraccional sólido- líquido y áreas de contacto liquido-aire para una interface de material compuesto, respetivamente.
a	Radio de contacto	l :Intervalo de muestreo compuesto en el que se forma de la interfaz, respetivamente
R^*	Radio reducido	m :El valor medio absoluto de pendiente
E^*	Módulo de Young	N :Número de contactos
δ	Identación	p :Parámetro de embalaje
G	Tasa de liberación de energía	r :Radio de la aspereza circular fundación o media longitud de aspereza o fundación aspereza cuadrado lado.
μ_T	Coeficiente de Tabor	
w_{adh}	Trabajo de adhesión	
σ_A	Constante de área de molécula	
$A_{asp}, A_C, A_F, A_{SL}, A_{LA}$: Área de superficie de una aspereza, área de interface del material compuesto, contacto sólido-líquido área plana, contacto de área sólido-liquido, contacto de área líquido- área, respetivamente.	

R : Radio de la aspereza

R_f, R_{f1}, R_{f2} : Factor de rugosidad, factor de rugosidad para el

h : Alta aspereza

V : Volumen de líquido

W : Carga normal

W_g, W_{SL} : Energía gravitacional, trabajo de adhesión por unidad de área, respectivamente

α, α_0 : Ángulo del diente de la fuerte borde o pendiente, valor crítico de α un

β^* : Longitud de correlación

$\gamma, \gamma_{SL}, \gamma_{SA}, \gamma_{LA}, \gamma_{SL1}, \gamma_{SL2}$: Superficie libre de energía (tensión superficial), superficie de energía a solido-liquido, solido-aire, liquido-aire, primero solido-liquido, segundo solido-liquido interfaces, respectivamente.

primero, y la segundo cuerpo, respectivamente.

s : Distancia de separación

$\theta, \theta_0, \theta_{adv}, \theta_{rec}, \theta_d$: Ángulo de contacto estático con rugosidad y superficies lisas, el avance dinámico y el ángulo de contacto de retroceso, ángulo de contacto dinámico, respectivamente

λ : Longitud de onda

η : Densidad de asperezas por área

μ, μ_{wet} : Coeficiente de fricción seca, coeficiente de fricción húmeda, respectivamente.

ρ : Densidad de líquido

g : Constante gravitacional

F_m, F_{m0} : Fuerza de menisco, fuerza de menisco a $\sigma^2/\beta = 0.0001, \theta_0 = 60^\circ$, respectivamente

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 1

- Figura 1.1** Dibujo de carro de dos ruedas de la cosecha con ruedas con clavos. Luttrell Psalter (folio 173v), circa 1338 anuncios. **2**
- Figura 1.2** Montaje de algunos ejemplo de la naturaleza **12**

CAPITULO 2

- Figura 2.1** Calculado las fuerzas de van der Waals entre un cuerpo macroscópico y una molécula **39**
- Figura 2.2** Escisión de un cristal molecular para calcular la energía superficial de un sólido **43**
- Figura 2.3** La escisión de un cristal: pensó experimento para el cálculo de la energía de superficie **50**
- Figura 2.4** Reconstrucciones típicas de las superficies de las caras cúbicas **51**
- Figura 2.5** Sangría de un semi-espacio elástico por un punzón cilíndrico plana con contacto radio a . **55**
- Figura 2.6** Contacto geométrico entre una esfera rígida y un medio espacio elástico con radio de contacto a derivado de la teoría de Hertz **57**
- Figura 2.7** Esfuerzo vertical (contacto presión) entre una esfera y una medio esfera elástica formando un contacto con radio a **57**
- Figura 2.8** Carga (0-A) y descarga parcial (A-B) para derivar proceso de indentación y elástica energía en el modelo de JKR **60**

Figura 2.9 La tensión Vertical (presión de contacto) entre una esfera y un semi-espacio elástico la formación de un contacto con un radio	62
Figura 2.10 El esfuerzo de distribución para el modelo de DMT. En una zona anular fuera del área de contacto, llamada zona cohesiva, las fuerzas de superficie conducen a un esfuerzo de tensión.	37
Figura 2.11 Símbolo de representación de rugosidad	71
Figura 2.12 Símbolo de representación de rugosidad reducida	72
Figura 2.13 La desestabilización de la interfaz de material compuesto debido a la creciente amplitud de una onda capilar interface líquido-aire. Si amplitud de la onda es suficientemente alto como para que toque el valle entre asperezas, el líquido puede llenar el valle	82
Figura 2.14 Una formación de una interfaz aire-líquido-sólido compuesto por diente de sierra y los perfiles lisos y b desestabilización de la interfaz de material compuesto para el diente de sierra y los perfiles lisos debido a efectos dinámicos. Ángulo de contacto dinámico $\theta_d > \theta_0$ corresponde al avance de interface líquido-aire, mientras $\theta_d < \theta_0$ corresponde a retroceso de la interfaz	85
Figura 2.15 Gotas de líquido en contacto con una superficie sólida-liso superficie, ángulo de contacto θ_0 , superficie rugosa, ángulo de contacto θ , y un superficie con bordes afilados. Para una gota se mueve de izquierda a derecha en un borde afilado (que se muestra con una flecha), el ángulo de contacto en un borde afilado puede ser cualquier	87

valor entre el ángulo de contacto con la horizontal avión y con el plano inclinado.

Figura 2.16 Esquemas de varias superficies de rugosidad. **89**

Figura 2.17 Ángulo de contacto para superficie rugosa (h) como una función de los parámetros de la superficie **93**

Figura 2.18 Indentación de un cono duro dentro de una superficie más suave **95**

CAPITULO 3

Figura 3.1 Perfil diente de sierra **108**

Figura 3.2 Superficie con asperezas rectangulares **109**

Figura 3.3 Superficie con asperezas cilíndricas **109**

Figura 3.4 Superficie con aspereza cónica o piramidal **109**

CAPITULO 4

Figura 4.1 Cadena molecular del polidimetilsiloxano **112**

Figura 4.2 Fuerza de adhesión relacionado con los radios de esfera de la energía superficial encontrada. **118**

Figura 4.3 Fuerza de adhesión relacionado con los radios de esfera de la energía superficial de artículos **119**

Figura 4.4 Variación de la relación de aspecto y parámetro de embalaje de la aspereza rectangular con base cuadrada **122**

Figura 4.5 Variación de la relación de aspecto y parámetro de embalaje de la aspereza cilíndrica con base circular **123**

Figura 4.6 Variación de la relación de aspecto y parámetro de embalaje de la aspereza cónica con base circular y asperezas piramidales con base cuadrada	124
Figura 4.7 Gráfica de todas las asperezas variando la relación de aspecto con determinado parámetro de empaquetamiento	125
Figura 4.8 Gráfica de rugosidades en relación con el parámetro de embalaje y el ángulo de contacto sin variar la relación de aspecto	126
Figura 4.9 Aspereza cilíndrica con una distribución hemisférico	127
Figura 4.10 Gráfica de la densidad de asperezas de superficie en función a la variación de grados de inclinación O para uno de los dos lados sea “a” o “b” y a 0° el lado que no se varía.	128
Figura 4.11 Relación de la inclinación de ángulo “O” con la densidad de asperezas y el ángulo de contacto	129

LISTA DE TABLAS

CAPITULO 2

Tabla 1.1 Valores de rugosidad y sus grados de rugosidad	73
---	-----------

CAPITULO 4

Tabla 4.1 Propiedades del silicón	112
Tabla 4.2 Propiedades mecánicas de silicón y piel	115
Tabla 4.3 Ángulos de contacto en función de la geometría	121

INTRODUCCIÓN

En cuanto al estudio de las superficies, se han analizado las superficies de la naturaleza, tratando de poder encontrar los patrones para poder crear una superficie que presente una baja adhesión y un coeficiente de fricción menor, modificando el ángulo de contacto, y la rugosidad para tener una superficie hidrofóbica.

Por lo tanto, en la tribología, la superficie es un aspecto que se torna muy importante en cuanto a la fricción y a los fenómenos de hidrofobicidad y superhidrofobicidad, ya que esta es la responsable de que se tenga un cierto coeficiente de fricción y un grado de adhesividad.

En el estudio de la superficie se ha encontrado que la rugosidad es de importancia, ya que tiene como parámetros las áreas reales de contacto y por consecuencia el radio de contacto entre la rugosidad de un sólido con otro, así como la distribución de las asperezas. Cuando se presenta una superficie con hidrofobicidad o superhidrofobicidad, se tiene un bajo grado de adhesividad y por ende un coeficiente de fricción bajo.

Por lo tanto han existido diversas investigaciones en cuanto a este fenómeno, y se ha encontrado que muchas de las superficies que se dan en la naturaleza presentan este fenómeno, como son las hojas de loto, plumas de patos, etc., por lo cual, se ha tratado de imitar estos tipos de superficies para poder crear una superficie permeable, de acuerdo a geometrías de

rugosidades que se parezcan a las rugosidades de estas superficies naturales y también, a su forma de distribución. A la imitación de la naturaleza se le conoce como biomimetismo.

Se han realizado investigaciones en cuanto a la forma de las rugosidades y también en su distribución como se muestra en el artículo de Michael Nosonovski y Bharat Bhushan titulado *Roughness optimization biomimetics superhydrophobic surface* publicado en el año 2005, se presentó estudios de diversos tipos de formas de rugosidad, las cuales influían directamente con el ángulo de contacto, haciéndose un estudio bastante profundo. Así como el artículo publicado por ellos mismos, llamado *Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surface* publicado en 2005, en el cual se muestra formas de distribución de rugosidad y también los diversos tamaños de rugosidad que se puede utilizar para modificar el ángulo de contacto.

La energía superficial es un parámetro esencial en cuanto a al diseño de una superficie óptima. Ya que esta se involucra en las fuerzas intermoleculares, las cuales tienen como función, la unión de las moléculas que existen dentro de un material. Y esto a su vez repercute en la fuerza adhesiva que influye en el trabajo de adhesión cuando dos superficies sólidas entran en contacto.

De acuerdo a estas condiciones se pretende diseñar una superficie óptima con una muy baja adhesión, y bajo coeficiente de fricción, en función de sus

energías superficiales con las cuales se determinarán los radios de contacto y tipo de material utilizado.

Se pretende que la superficie que se diseñe, pueda aplicarse a tuberías y demás instrumentos médicos.

Capítulo 1. Se expone de donde proviene el estudio de las superficies así como parte de los antecedentes históricos del estudio de la tribología.

Capítulo 2. En este apartado se presenta toda la teoría básica que se requirió estudiar para el diseño de la superficie.

Capítulo 3. Se presenta la metodología a seguir para la creación de la superficie.

Capítulo 4. Se muestran los cálculos, parámetros utilizados, gráficas y resultados.

Capítulo 5. Finalmente se exponen las conclusiones, en base al análisis que realizó en el capítulo 4 y se analiza la toma de decisión en cuanto a la selección de la superficie en base a los conocimientos teóricos obtenidos.

JUSTIFICACIÓN

La presente investigación se realizó con la finalidad de poder encontrar una superficie óptima analizando las diferentes rugosidades para que la superficie presente el fenómeno de la hidrofobicidad, que da como consecuencia baja adherencia y un coeficiente de fricción bajo.

De acuerdo con la expresión de Rabinowicz, el coeficiente de fricción depende en gran medida del radio de unión o radio de contacto con las asperezas. Este es un valor promedio que se obtiene del área real de contacto. En este trabajo se estudiarán los efectos de radios individuales de contacto y su efecto, aunado a energías superficiales, analizando diferentes formas geométrías en cuanto a las asperezas y relacionándolas con el efecto de la hidrofobicidad y superhidrofobicidad de los sólidos.

Esta investigación podrá aplicarse a diversos materiales que requieran una superficie impermeable. Pero principalmente a la industria de la medicina que puede ayudar a mejorar los productos médicos como son las tuberías y catéteres (silicón) para que tengan una mayor vida útil (puedan permanecer más tiempo dentro del cuerpo humano) y ser menos dolorosos.

OBJETIVOS

General: Reconocer las bases para evaluar el efecto que tiene la rugosidad en el coeficiente de fricción y energías superficiales, que dan lugar a los estados de hidrofobicidad y superhidrofobicidad.

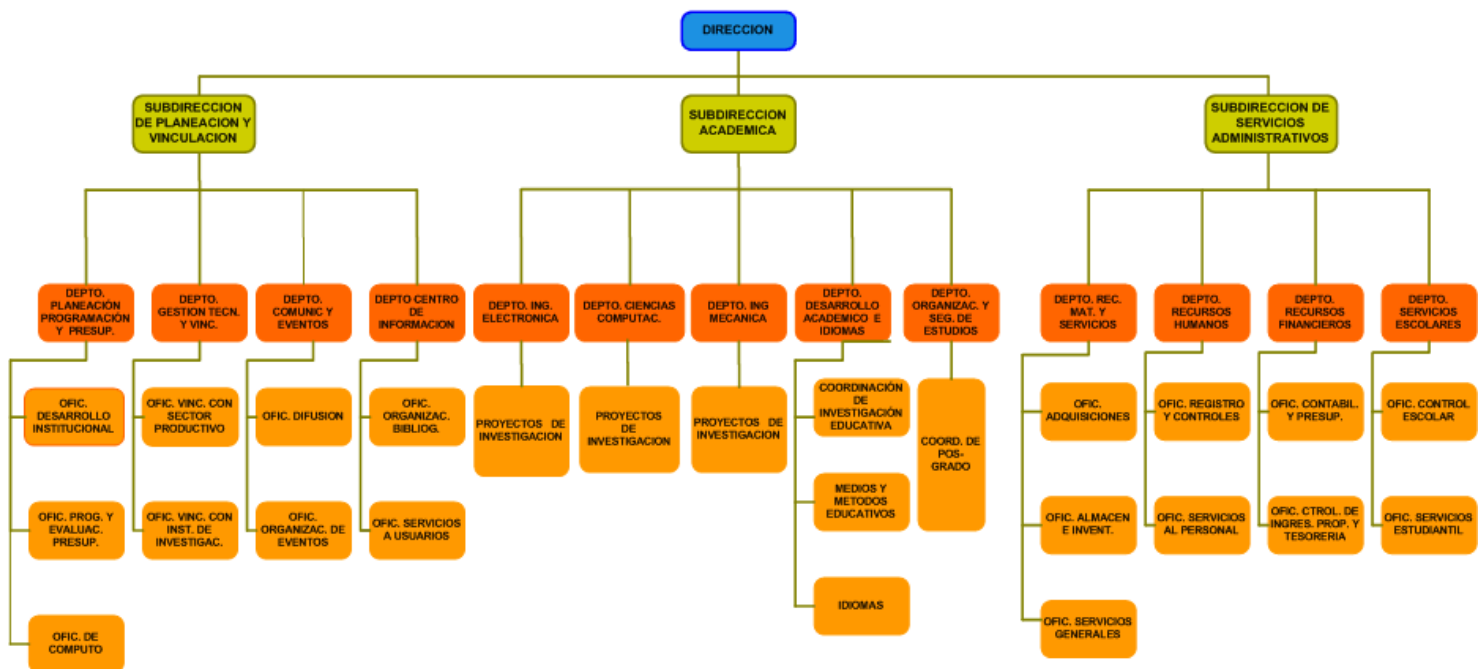
Específico: Encontrar el radio de contacto óptimo y la rugosidad específica para tener un coeficiente de fricción bajo y presentar el fenómeno de la hidrofobicidad.

CARACTERIZACIÓN DEL AREA EN EL QUE SE TRABAJO

El área en que se ubica la presente investigación es en el de diseño mecánico, específicamente en el área de tribología. El proyecto se centra en rugosidades que son de escalas muy pequeñas y se analizan a fondo las energías superficiales que tienen que ver con el material en sí, para determinar el radio de contacto y coeficiente de fricción mediante la fórmula de Rabinowicz que es aplicable a estas rugosidades.

Anteriormente se han estudiado superficies que se dan en la naturaleza y que presentan la hidrofobicidad para poder tratar de imitar el diseño que tienen en su superficie. El proyecto se realizó en el área de diseño, en el departamento de mecánica.

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLOGICO



PROBLEMA A RESOLVER

Analizando los diversos enlaces químicos que contiene el material y determinando las fuerzas intermoleculares que se presentan en este, podemos encontrar la energía superficial y así relacionarlo con el radio de contacto óptimo para utilizarlo en las diferentes formas de rugosidades de superficie. Posteriormente encontraremos la rugosidad que nos permita tener los fenómenos de hidrofobicidad y superhidrofobicidad tomando en cuenta también la forma de distribución de dicha rugosidad y el tipo de superficie a utilizar (si será homogénea o lisa). Por último se determinará el coeficiente de fricción entre las dos superficies que interactúan de acuerdo al trabajo de adhesión entre ellas. El desarrollo completo con sus detalles se verá más ampliamente en el capítulo 3.

ACTIVIDADES	MES																				OBSERVACIONES
	1				2				3				4				5				
REVISION BIBLIOGRAFICA	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x					
ESTUDIO DE FUERZAS ADHESIVAS	x	x	x	x	x	x	x	x													
ENERGIAS SUPERFICIALES					x	x	x	x	x	x	x	x									
EFFECTO DE RUGOSIDAD EN ENERGIAS SUPERFICIALES					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x					
RESULTADOS Y ANALISIS									x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
INFORME													x	x	x	x	x	x	x	x	

Revisión bibliográfica: esta actividad como lo indica el cronograma está presente durante toda la residencia profesional, ya que se necesita entender claramente los conceptos básicos que contiene dicho proyecto. Se apoyó de

fuentes bibliográficas como libros, así como revistas y artículos de carácter científico.

Estudio de fuerzas adhesivas: Para empezar a encaminarlos al objetivo deseado, se necesitó conocer las propiedades que contiene los materiales en el nivel molecular, y nos apoyamos en artículos publicados, en los cuales se tienen estas características encontradas de manera experimental.

Energías superficiales: Después de analizar las características de los materiales, se eligió el material a utilizar y se determinó la energía superficial en base al estudio de las fuerzas intermoleculares. Este apartado se hizo en base a recaudar propiedades teóricas para poder compararlo con los resultados experimentales de energías superficiales que están dados en artículos, para materiales de clase médico.

Efecto de rugosidad en energías superficiales: En este punto se determinó el tipo de rugosidad que nos diera como consecuencia el fenómeno de la hidrofobicidad, analizando diversas rugosidades que ya se han analizado anteriormente. Pero en este caso utilizamos la rugosidad que se adecuara más a la energía superficial del material seleccionado. Estas rugosidades se encontraron en artículos en los cuales miden el ángulo de contacto.

Resultados y análisis finales: Esto es lo último del proyecto, y se recaudó todos los datos que se estuvieron trabajando a lo largo de toda la residencia profesional. Se hicieron comparaciones, gráficas y tablas, para poder ordenar

toda la información, y darle una interpretación detallada de los aspectos investigados. Así como medir de forma experimental los ángulos de contacto de diversos materiales que existen en el mercado de los productos médicos, para ver hasta donde se ha podido aumentar la hidrofobicidad o superhidrofobicidad en cuanto al diseño de dichas superficies existentes. Estas mediciones se hicieron en el laboratorio que se tiene en la empresa de productos médicos Vizcarra.

Informe: Termino de la elaboración de la tesis.

ALCANCES Y LIMITACIONES

Alcances: Se logró determinar el tipo de rugosidad a utilizar, el radio de aspereza que nos diera un ángulo de contacto alto el cual nos indica que tenemos el efecto de la hidrofobicidad para el polidimetilsiloxano. Y también se pudo ordenar de forma sistemática los pasos a seguir para poder encontrar estas

Limitaciones: Por falta de tiempo para recaudar las características de otros materiales, solo se pudo modelar la superficie para un material. Se hubiese querido comparar como funcionaria las diversas rugosidades en diversos tipos de materiales para ver como el trabajo de adhesión influye en la selección de la rugosidad y del ángulo de contacto. Además de que lo ideal hubiera sido poder manufacturar la rugosidad en el polidimetilsiloxano.

CAPITULO 1

RESEÑA HISTÓRICA

1.1 INTRODUCCIÓN

En el estudio de los fenómenos que ocurren cuando dos superficies interactúan, interviene la tribología cuya palabra se deriva del griego *tribos* que significa fricción, por la cual su traducción literal sería “la ciencia de la fricción”. Aunque los diccionarios la definen como la ciencia y la tecnología de interacción de superficies en movimiento relativo y de prácticas y temas relacionados.

Las interacciones de superficie en una interfaz tribológica son muy complejas en cuanto a su comprensión, por lo tanto se requerirá de conocimientos de varias disciplinas como la física, química, las matemáticas aplicadas, mecánica de sólidos y líquidos, mecánica, lubricación, etc.[1]

A lo largo de muchos años se ha tratado de optimizar las superficies para la baja adhesión y por consecuencia un bajo coeficiente de fricción para el mejor deslizamiento. Nuestros antepasados sin saberlo utilizaron parte de

sus conocimientos empíricos para lograr sus objetivos en cuanto este ramo, en lo cual se enunciaran varios ejemplos en el siguiente apartado.

1.2 ESTADO DEL ARTE

El sólo nombre de la tribología que es relativamente nueva, ya que el interés de las partes constitutivas de la tribología es más antigua que la historia (Dowson, 1998). Se sabe que los ejercicios realizados durante el Paleolítico para perforar agujeros o producir fuego fueron equipados con cojinetes hechos de cuernos o huesos, y las ruedas o piedras alfareros para moler cereales, etc. Claramente tenía un requisito de alguna forma de hacer cojinetes (Davidson, 1957). [1]

La fricción permitió el desarrollo del hombre primitivo, en épocas muy remotas, como en el año 200.000 AC cuando “inventó” la máquina para “hacer fuego”, y las “brocas”.

Al descubrir la fricción y utilizarla para su propio bienestar también vio la necesidad de reducirla en otros tipos de “máquinas”, como en el torno de alfarero, utilizado para la fabricación de vasijas de arcilla para los alimentos, en la cual, los elementos sometidos a fricción, al girar la tabla horizontal se desgastaban y era ineludible “lubricarlos”. En esa época para reducir la fricción se utilizaban agua, petróleo crudo, y grasas de origen animal y vegetal principalmente. [2]

Por otro lado los documentos históricos muestran el uso de la rueda desde el 3500 A.C., lo cual ilustra el interés de nuestros antepasados por reducir la fricción en movimientos de traslación. Los egipcios tenían el conocimiento de la fricción y los lubricantes, esto se ve en el transporte de grandes bloques de piedra para la construcción de monumentos y pirámides.



Figura 1.1 Dibujo de carro de dos ruedas de la cosecha con ruedas con clavos. Luttrell Psalter (folio 173v), circa 1338 años.

Durante y después del Imperio Romano, los ingenieros militares se levantaron a la prominencia mediante la elaboración de tanto maquinaria de guerra y los métodos de enriquecimiento, utilizando principios tribológicos.

El artista científico renacentista Leonardo Da Vinci fue el primero que postuló un acercamiento a la fricción. Da Vinci dedujo la leyes que gobernaban el movimiento de un bloque rectangular deslizándose sobre una superficie plana, también, fue el primero en introducir el concepto del coeficiente de fricción. Desafortunadamente sus escritos no fueron publicados hasta cientos de años después de sus descubrimientos. [1]

En sus escritos planteo conceptualmente por primera vez, las leyes fundamentales de la fricción, vigentes aún hoy en día, en las cuales afirmaba que:

- La fuerza de fricción es directamente proporcional al coeficiente de fricción y al peso del cuerpo en movimiento.
- La fuerza de fricción depende del área (microscópica) real de contacto y no del área aparente del cuerpo deslizante.[2]

Fue en 1699 que el físico francés Guillaume Amontons redescubrió las leyes de la fricción al estudiar el deslizamiento entre dos superficies planas.

Muchos otros descubrimientos ocurrieron a lo largo de la historia referente al tema, científicos como Charles Augustin Coulomb, Robert Hooke, Isaac Newton, entre otros, aportaron conocimientos importantes para el desarrollo de esta ciencia [1]

Fue el físico francés Guillaume Amontons quien en 1699 redescubrió las leyes de la fricción al estudiar el deslizamiento entre dos superficies planas.

Las conclusiones de Amontons son esencialmente las que estudiamos en los libros de Física General:

- La fuerza de rozamiento se opone al movimiento de un bloque que se desliza sobre un plano.
- La fuerza de rozamiento es proporcional a la fuerza normal que ejerce el plano sobre el bloque.
- La fuerza de rozamiento no depende del área aparente de contacto.

El científico francés Coulomb añadió una propiedad más:

[1]. Una vez empezado el movimiento, la fuerza de rozamiento es independiente de la velocidad.

Newton, Hooke también aportaron conocimientos importantes para el desarrollo de esta ciencia. Al surgir la Revolución Industrial el desarrollo tecnológico de la maquinaria para producción avanzó rápidamente. El uso de la potencia del vapor permitió nuevas técnicas de manufactura. En los inicios del siglo XX el conocimiento de todas las áreas de la tribología se expandió rápidamente.

A los investigadores de las ciencias de la ingeniería de comienzos del siglo XX les era muy difícil analizar la fricción como un fenómeno independiente de otros íntimamente relacionados con ella como el desgaste y la lubricación por lo que formaron la palabra Tribología [3].

Un enfoque diferente para el proceso de adhesión para explicar la fricción lo proporciona Ernest Rabinowicz [4] con el concepto de trabajo de adherencia entre dos superficies. En su definición de adhesión, menciona que el trabajo de adherencia depende de la Energía libre de superficie. Además, encontró que esta propiedad no varía significativamente en función de la temperatura siendo el mismo valor en el punto de fusión que en la fase líquida. Del mismo modo sugiere que la energía de superficie de la mayoría de los metales es aproximadamente dos veces mayor a temperatura ambiente que en el punto de fusión en condiciones de vacío.

Como se mencionó la adhesión es uno de los procesos del mecanismo de fricción. La teoría básica del trabajo de adhesión concierne principalmente al contacto entre una esfera y una superficie plana. Esta configuración se adapta perfectamente al análisis de adhesión en contacto con superficies rugosas que son generalmente modeladas por un grupo de asperezas esféricas.

Para poder estudiar la adhesión entre dos materiales es necesario saber que es la energía superficial ya que influye de una manera importante en todo lo que se analizara.

La energía de superficie es una propiedad de los materiales, se refiere a la energía de los átomos situados sobre la superficie libre [5]. La energía de superficie (γ) se define como el trabajo reversible necesario para crear un área unitaria de superficie, bajo condiciones de temperatura o volumen constante.

La energía superficial cuantifica la ruptura de los enlaces intermoleculares que se producen cuando se crea una superficie. En la física de los sólidos, las superficies deben ser intrínsecamente menos energéticamente favorable que el grueso de un material, de lo contrario habría una fuerza motriz para las superficies a ser creado, la eliminación de la mayor parte del material. Por consiguiente, la energía superficial puede ser definida como el exceso de energía en la superficie de un material en comparación con el grueso.

La energía superficial se define como la suma de todas las fuerzas intermoleculares que se encuentran en la superficie de un material.

Dentro de las fuerzas moleculares podemos analizar las fuerzas de van der Waals que son llamadas así en honor a la contribución de Johannes Diderik van der Waals en el campo de la ecuación de estado para gases y líquidos. En su famosa tesis doctoral *Over de continuïteit van den Gas.*, (En la

continuidad del gas y el estado líquido) él demostró la necesidad de tomar dentro de tener en cuenta los volúmenes finitos de las moléculas de gas, así como las fuerzas intermoleculares para establecer la relación entre la presión, el volumen, y temperatura de los gases y líquidos. Estas fuerzas intermoleculares pueden ser entendidas fácilmente sobre la base de la electrostática si al menos una de las moléculas lleva un dipolo momento. Para explicar por qué incluso las moléculas no polares son capaces de atraer a los demás -que es obvio a partir del hecho de que los gases de tales moléculas hacen condensar para líquidos cuando se enfría a temperaturas suficientemente bajas - es más complejo y requiere la aplicación de la teoría cuántica.

Fuerzas de Van der Waals son de importancia universal, ya que existen entre cualquier combinación de moléculas y superficies. Por lo tanto, esencialmente cualquier libro de texto de tratar con fenómenos de superficie contendrá una sección sobre las fuerzas de van der Waals.[6]

Para determinar las fuerzas de Van der Waals se necesitan conocer tres interacciones que se encuentran presentes en la molécula las cuales son la interacción de Keesom, interacción de Debye y la dispersión de London.

Las interacciones electrostáticas entre las cargas (en el caso de iones moleculares), dipolos (en el caso de moléculas sin centro de inversión), cuádruples (todas las moléculas con simetría menor a la cúbica), y en

general entre multipolos permanentes). Y a estas interacciones se conocen como interacciones de Keesom en honor a Willem Hendrik Keesom. Estudió física en la Universidad de Ámsterdam desde 1894 y se doctoró en 1904 dirigido por el Prof. Van der Waals. Participo en trabajos de licuefacción del helio y en 1926 inventó un método para solidificarlo. En ese mismo año sucedió a su maestro en la dirección del laboratorio y fue profesor de física experimental en Leiden. Se especializó en física de bajas temperaturas. Desarrolló la primera descripción matemática de las interacciones dipolo-dipolo en 1921[7]

La siguiente interacción se da cuando una molécula polar con un momento dipolar μ_1 puede inducir en una molécula polarizable (la cual puede ser tanto polar como apolar) un dipolo inducido μ_2 . El dipolo inducido interacciona con el dipolo permanente de la primera molécula, y las dos son atraídas entre sí. Esta fuerza se denomina a veces fuerza de Debye, en honor del fisico-químico holandés Peter J.W. Debye (1884-1966).

Y Las fuerzas de dispersión de London, denominadas así en honor al físico germano-americano Fritz London, son fuerzas intermoleculares débiles que surgen de fuerzas interactivas entre multipolos temporales en moléculas sin momento multipolo permanente. Las fuerzas de dispersión de London también son conocidas como fuerzas de dispersión, fuerzas de London o fuerzas dipolo-dipolo inducido.

Obteniendo estas fuerzas nosotros podemos determinar lo que es la constante de Hamaker y posteriormente la energía superficial de nuestra superficie, el cual será muy importante para calcular ángulos de contacto así como radios de contacto y fuerzas adhesivas que son esenciales para diseñar alguna superficie que presente la hidrofobicidad o la superhidrofobicidad.

Gran parte de los estudios de ángulo de contacto se basó en ver a la naturaleza. El diseño de inspiración biológica, adaptación o derivación de la naturaleza se conoce como "biomimética" Esto significa imitar la biología o de la naturaleza. La Biomimética se deriva de la Palabra griega biomimesis. La palabra fue acuñada por el gran pensador Otto Schmitt en 1957, que, en su investigación doctoral, desarrolló un dispositivo físico que imitaba la acción eléctrica de un nervio.

El campo de la biomimética es muy interdisciplinar. Se trata de la comprensión de la diversidad biológica funciones , estructuras y principios de los diversos objetos encontrados en la naturaleza por los biólogos , físicos , químicos y científicos de materiales , y el diseño y la fabricación de diversos materiales y dispositivos de interés comercial por ingenieros , científicos de materiales , químicos, y otros. La palabra biomimética aparecieron por primera vez en el diccionario de Webster en 1974 y es definida como "el estudio de la formación, la estructura o la función de origen biológico sustancias y materiales (como enzimas o de seda) y los mecanismos y

procesos biológicos (como la síntesis de proteínas o la fotosíntesis) especialmente para el propósito de sintetizar similares productos por mecanismos artificiales que imitan a los naturales "[8]

La naturaleza ha evolucionado objetos con alto rendimiento el uso de materiales que se encuentran comúnmente. La función de estos en la macroescala a la nanoescala. La comprensión de las funciones proporcionadas por objetos y procesos que se encuentra en la naturaleza puede guiarnos a imitar y producir nanomateriales, nanodispositivos y procesos [8].

Hay un gran número de objetos, incluyendo bacterias, plantas, tierra y acuáticos animales y conchas, con propiedades de interés comercial. La figura 1.2 muestra un montaje de algunos ejemplos de la naturaleza [8]. Algunas hojas de las plantas que repelen el agua como *Nelumbo nucifera* (Lotus), son conocidos por ser superhidrófobas y su auto- limpieza debido a la rugosidad jerárquica (microestructuras superponen con una nano estructura) y el presencia de un recubrimiento de cera hidrófobo [9]. Las gotas de agua sobre estas superficies pueden sentarse fácilmente en el ápice de nano estructuras porque las burbujas de aire se llenan en los valles de la estructura bajo la gotita. Por lo tanto, estas hojas presentan una considerables superhidrofobicidad Figura 1.2 (a).

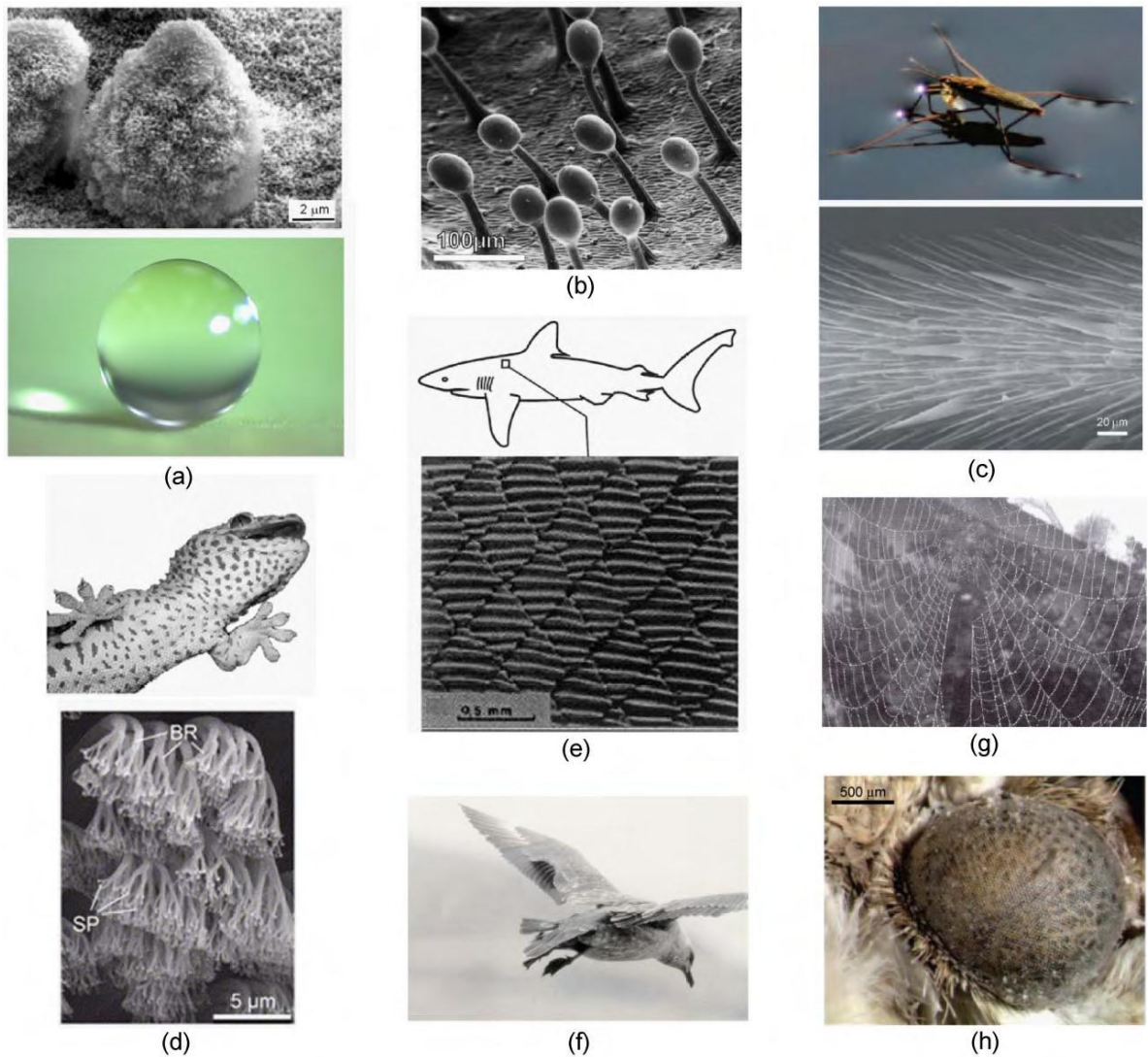


Figura 1.2. Montaje de algunos ejemplo de la naturaleza: (a) el efecto Lotus, (b) las glándulas de secreción planta carnívora con adhesivo para atrapar insectos, (c) skater para caminar sobre el agua, (d) gecko de pie exhibiendo adhesión reversible,(e) la estructura de la escala de los tiburones reduciendo la fricción, (f) las alas de un pájaro en aproximación para el aterrizaje, (g) tela de araña echo de material de seda y (f) el ojo de la polilla anti reflectante.

Dos estrategias utilizadas para la captura de insectos de las plantas de digestión es que tienen superficies pegajosas o estructuras de deslizamiento. Como un ejemplo, para la captura insectos utilizando superficies pegajosas, las glándulas de las plantas carnívoras del género *Pinguicula* (grasilla) y

Drosera, que se muestra en la figura 1.2 (b) , son adhesivos y secretan enzimas para atrapar y digerir pequeños insectos, como los mosquitos y las moscas de la fruta[10].

Los Patinadores Pond (*Gerris remigis*) tienen la capacidad de ponerse de pie y caminar sobre una superficie de agua sin mojarse Figura 1 (c) . Aunque el impacto de las gotas de lluvia con un mayor tamaño que el tamaño del estanque del patinador no lo hace sumergir en el agua. Gao y Jiang mostró que la estructura jerárquica especial de las piernas de la laguna de patinador, que están cubiertas un gran número de pelos minúsculos orientados con nanoprotuberancias finas y cubiertas con la cera de la cutícula, que hace que la superficie de sus piernas sean superhidrófobas, que es responsable de la resistencia del agua, y les permite ponerse de pie y caminar rápidamente en la superficie del agua. Un gecko es el animal más grande que puede producir alta adherencia (en seco) para soportar su peso con un alto factor de seguridad. La piel del Gecko se compone de una estructura jerárquica compleja de laminillas, setas, las ramas y espátula [11].

La almohadillas de fijación en dos pies de la Tokay gecko tienen una superficie aproximada de 220 mm^2 (Figura 1.2 (d)). Aproximadamente 3×10^6 pelos en sus dedos de los pies puede producir una capacidad de aferrarse aproximadamente 20 N (fuerza vertical necesaria para tirar de un lagarto por una casi vertical (85°) superficie) y les permiten subir superficies verticales a velocidades de más de 1 m / s , con el capacidad para unir o

separar sus dedos de los pies en milisegundos [11]. La piel de tiburón, que es un modelo de la naturaleza de una superficie de baja fricción, está cubierto por un muy pequeño individuo de escalas parecidas a dientes llamadas dentículos dérmicos (pequeños dientes la piel), acanalados con longitudinal ranuras (alineado en paralelo a la dirección de flujo local del agua). Estas escalas ranuradas reducen la formación de vórtices presentes sobre una superficie lisa, lo que resulta en el movimiento de agua eficientemente sobre su superficie.

En base a estas observaciones y a estudios realizados por Michael Nosonovski y Bharat Bhushan quienes en los artículos por sus títulos en ingles *Roughness optimization biomimetics superhydrophobic surface* y *Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surface* se han profundizado en el estudio de las superficies para poder tener una superficie, que presente una superhidrofobicidad o hidrofobicidad por medio de la distribución y de la forma de la aspereza, los cuales han sido la base para estudios posteriores en el diseño de superficies.

REFERENCIAS

- [1]. Bhushan B. "Introduction to Tribology", Impreso en los Estados Unidos de America: John Wiley & Sons, (2002)
- [2]. Resnick Halliday Física para Estudiantes de Ciencias e Ingeniería. Tomo I. Edición 1998.
- [3]. Generalidades de la tribología, Fundamentos de Lubricación, Fricción y el Desgaste, Ing. Omar Linares O, Windman International S.R.L., Santa Cruz, Bolivia
- [4]. Robles S., J.M. "Diseño y construcción de un dispositivo para el recubrimiento de superficies curvas para fricción seca". 2000
- [5]. BOWDEN F. and Tabor D ;1964; The Friction and Lubrication of Solids part I; Clarendon Press; London
- [6]. BOWDEN F. and Tabor D ;1964; The Friction and Lubrication of Solids part I; Clarendon Press; London
- [7]. Wilhelmus Hendricus Keesom 1876-1956. En: Biographies p. 498-500, Real Academia de Ciencias de los Países Bajos
- [8]. Bhushan, B., Jung, Y. C., Niemietz, A., and Koch, K., "Lotus-like Biomimetic Hierarchical Structures Developed by the Self-assembly of Tubular Plant Waxes," *Langmuir* **25** (2009) 1659-1666

- [9]. Bhushan, B., Jung, Y. C., and Koch, K., "Micro-, Nano- and Hierarchical Structures for Superhydrophobicity, Self-Cleaning and Low Adhesion," (invited), *Phil. Trans. R.Soc. A* **367** (2009) 1631-1672
- [10]. Koch, K., Bhushan, B., Jung, Y. C., and Barthlott, W., "Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion," *Soft Matter* **5** (2009) 1386-1393
- [11]. Bhushan, B. and Jung, Y. C., "Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity," (invited), *Ultramicroscopy* **107** (2007) 1033-1041

CAPITULO 2

TEORIA BÁSICA

2.1 INTRODUCCIÓN

En el siguiente apartado se hablara de los diferentes conceptos que se relacionan con el proyecto. Ya que el proyecto tiene la finalidad del análisis de una superficie con una rugosidad que presentara un coeficiente de fricción lo más pequeño posible, así como una baja adhesión, y que dicha superficie presente el llamado efecto de la hidrofocidad como mínimo siendo lo ideal el efecto de superhidrofobicidad.

Para el diseño de esta superficie se tienen que estudiar y analizar diversos factores como son la energía superficial del material a utilizar ya que este, es un factor importante para que presente una baja adhesión que al mismo tiempo está relacionado con las fuerzas intermoleculares llamadas las interacciones de van der Waals.

Por otro lado las rugosidades afectan en gran manera la hidrofobicidad y por lo tanto el diseño será echo de acuerdo a las teorías que existen para que en base de estas se diseñen las formas de cada aspereza de acuerdo al tipo de

superficie en cuanto a su estructura física y química de la superficie que se está modelando.

Estos conocimientos serán de gran importancia para poder diseñar la superficie y optimizarla con un material adecuado, con una superficie geométrica que permita cumplir con el objetivo planteado.

Se explicara las condiciones que se necesitan para que el ángulo de contacto sea el óptimo, con los radios de curvatura a orden de micras para finalmente determinar el coeficiente de fricción con la teoría de Rabinowicz.

2.2 ADHESIÓN

La adhesión es un fenómeno que se manifiesta cuando dos superficies se unen bajo la acción de una fuerza normal, o bajo fuerzas normal y cortante combinadas. La adhesión ocurre en el contacto sólido-sólido y cuando hay interpuesta una película de líquido entre ellos. La teoría de adhesión [1] establece que cuando las superficies se ponen en contacto y se les aplica carga, se forman uniones en los puntos de contacto causada por interacciones químicas y físicas.

Una interacción química involucra enlaces covalentes, iónicos o electrostáticos y enlaces metálicos. Una interacción física involucra enlaces de van der Waals [1]

Asimismo, la adhesión es función de las propiedades de los materiales en contacto y condiciones de la interface tales como estructura cristalina, orientación cristalográfica, solubilidad de un material en otro, limpieza de la superficie, magnitud de la carga normal, temperatura, tiempo de duración del contacto y distancia de separación.

También se ve afectada por el área real de contacto, la cual es función de la carga normal y las rugosidades superficiales. Para que se genere fricción, los enlaces que se forman por la adhesión se deben romper, esto facilita el deslizamiento entre las superficies. A mayor fuerza de adhesión, se requiere mayor fuerza tangencial o combinada para iniciar el deslizamiento y viceversa.[1]

2.2.1 ADHESIÓN CONTACTO SÓLIDO-SÓLIDO

La proximidad de las asperezas resulta en una junta adhesiva causada por atracciones interatómicas. En un sentido amplio. La adhesión se considera que ya sea física o química en naturaleza. Una interacción química implica enlaces covalentes, enlaces iónicos o electrostáticos, y enlaces metálicos; y la interacción física implica los enlaces de hidrógeno y los enlaces de van der Waals como un resultado de fuerzas intermoleculares (fuerzas secundarias de atracciones). Los enlaces de hidrógeno y van der Waals son mucho más débiles que en la moléculas que se someten a la interacción química porque en enlaces secundarios, no hay intercambio de electrones. Las fuerzas de

van der Waals están siempre presentes cuando dos asperezas están muy cerca. Para dos superficies sólidas en contacto, el enlace interfacial debe ser más fuerte que la unión cohesiva en la cohesiva más débil de los dos materiales. En este caso, en separación de los dos sólidos, esto resulta en la transferencia cohesiva débil de material a la cohesiva más fuerte. El oro en contacto con una superficie de silicio de cristal único y durante la separación, otro transferido a la superficie de silicón. La adhesión es una función de pares de materiales y condiciones de interfaz tal como la estructura de cristal, orientación cristalográfica, solubilidad de un material dentro de otro, actividad química y separación de cargas, limpieza de superficies, carga normal, temperatura, duración de contacto (resto de tiempo o tiempo fijado), y relación de separación [2]

Para la limpieza de superficies, libre de oxidación y otras películas de superficies y gases adsorbidos, se observa una adhesión significativa entre las superficies de metal; tales condiciones pueden ser alcanzadas debajo del ultra alto vacío. Las películas de superficies, tales como la fisioadsorbida, químiadsorbida y reacción química de las películas, y la contaminación en el ambiente, generalmente disminuye la adhesión de las dos superficies reactivas. Cuando se exponen al aire del ambiente, cada metal noble adsorbe oxígeno y vapor de agua; esta película no debe ser más que unas pocas moléculas gruesas. Pequeñas cantidades de contaminantes deben ser mucho más efectivas en reducir la adhesión de algunos metales que de

otros. Por ejemplo, una muy pequeña cantidad de oxígeno (tal vez lo suficiente para hacer una monocapa) puede producir una marcada reducción en la adhesión de hierro, mientras se requiere más oxígeno para producir una comparable reducción en la adhesión de cobre.

Las temperaturas afectan la fuerza adhesiva de un contacto. Para altas temperaturas, el ablandamiento de las superficies resulta en el mayor flujo, la ductilidad y un área real de contacto mayor que resulta en una fuerte adhesión. Altas temperaturas pueden también resultar en difusión a través de la interfaz. En un contacto metal-metal, altas temperaturas debe resultar en incremento de solubilidad, y en un contacto polimero-polimero, la interdifusión fortalece el contacto, que resulta en una adhesión fuerte.[2]

Si dos superficies son puestas juntas, porque de superficie rugosa, el área real de contacto es usualmente muy pequeña que el área geométrica. La adhesión es afectada por el área real de contacto, que es una función de carga normal, la superficie rugosa y las propiedades mecánicas. La fuerza de adhesión generalmente incrementa linealmente con un incremento en la normal de la carga. Los materiales con altas rugosidades, los módulos de elasticidad y/o dureza y carece de ductilidad exhibiendo baja área real de contacto, que conduce a una baja adhesión. Cualquier deformación viscoelástica o viscoplastica (fluencia) debajo de carga incrementaría el área real de contacto como una función de duración de contacto conduciendo a un aumento en adhesión, Figura 4.2.2b.. El área real de contacto puede también

aumentar como un resultado de atracción interatómica (van der Waals o fuerzas de VDW) en el caso de un sólido suave, tal como un elastómero, que está en contacto con una superficie dura, ambos serían lisas de modo que la separación de aspereza está en el orden de niveles moleculares (1-10nm). El primer contacto ocurre en la punta de las asperezas, como es dado por el análisis presentado en el capítulo 3. Éstos se dibujan más cerca como un resultado de las fuerzas de van der Waals, con una presión normal en el orden de 1 atm, cuando los contactos de la aspereza está separado por 1-10nm. Este proceso continúa y debe resultar en una muy grande área de contacto a cargas no normales.

Este mecanismo es también particularmente responsable por el comportamiento de delgadas películas de polímeros, tal como la envoltura de película transparente. De acuerdo, a este mecanismo sería inoperante para pares de materiales duros y /o superficies rugosas.

Otra consideración en el área real del contacto es la recuperación elástica. Cuando una fuerza normal se disminuye desde dos superficies en íntimo contacto, el contacto se despegá parcialmente aparte por fuerzas elásticas en un proceso conocido como recuperación elástica. Un bajo modulo resultaría en una lenta recuperación elástica y viceversa. La ductilidad también juega un rol: Cuanto más grande la ductilidad, más grande la elongación de los contactos y, por lo tanto, recuperación elástica lenta. Además, los efectos de elasticidad y ductilidad el área real sobre el cual la

adhesión ocurre y la influencia de la adhesión y la fricción. La recuperación elástica, a un gran grado, es responsable por la más baja adhesión de interfaces limpias que los valores teóricos.

Las fuerzas adhesivas significativamente incrementan si un desplazamiento de cortante (fuerza) es adicional además de la carga normal. Cuando una fuerza tangencial es aplicada a los especímenes metálicos cargados, hay un crecimiento en el área real de contacto por el plástico fluyendo bajo la influencia de la combinación normal y tangencial de tensión y alguna tendencia relativa a deslizarse para producir penetración de capas de superficies que de otra manera previene el contacto metal-a- metal. Cada metal duro es sometido a deslizamiento o torsión después de ser presionado puede exhibir alta adhesión.[2]

Ahora, se discuten diversas interacciones de la superficie que son responsables de la adhesión sólido-sólido

2.3 ENLACES QUIMICOS

Es la fuerza que mantiene unidos a los átomos (enlace interatómico) para formar moléculas o formar sistemas cristalinos (iónicos, metálicos o covalentes) y moléculas (enlace intermolecular) para formar los estados condensados de la materia (sólido y líquido), dicha fuerza es de naturaleza electromagnética (eléctrica y magnética), predominante fuerza eléctrica.

2.3.1 ENLACE COVALENTE

El enlace covalente ocurre por compartir electrones de valencia entre dos átomos vecinos, los cuales pueden ser diferentes o idénticos. Las fuerzas de enlace covalente se consideran fuerzas atractivas de rango corto, es decir, operan en distancias de separación en el intervalo de 0.1-0.2nm [3].

Cuando dos átomos comparten electrones para lograr la configuración electrónica de un gas noble, forman enlaces covalentes. Un par de electrones compartido es un enlace covalente siempre. A veces, dos átomos pueden compartir dos o tres pares de electrones de valencia para formar enlaces covalentes dobles o triples. Cuando los átomos se unen por enlaces covalentes, se forman moléculas, que son eléctricamente neutras y están constituidas por dos o más átomos del mismo elemento o de elementos diferentes. Los electrones compartidos en el enlace covalente se representan por medio de puntos o de rayas; cuando se hace esto, se tienen las fórmulas estructurales que muestran la disposición de los átomos en la molécula. En algunos casos, solo uno de los átomos que participan en el enlace proporciona el par de electrones; este tipo de enlace es un enlace covalente coordinado.[4]

2.3.1.1 POLARIDAD DE LOS ENLACES COVALENTES Y DE LAS MOLÉCULAS

Si se unen átomos iguales mediante un enlace covalente, los electrones de enlace se comparten por igual (están a igual distancia de ambos núcleos) y el enlace será no polar, esto ocurre en las moléculas de hidrógeno, H_2 ; cloro, Cl_2 ; oxígeno, O_2 y similares. Estas moléculas son no polares. Cuando el enlace se produce entre átomos diferentes, los electrones se comparten en forma desigual (se encuentran más cerca del núcleo del átomo más electronegativo) y el enlace es polar; es el caso de moléculas como el agua, H_2O , y cloruro de hidrógeno, HCl .

El grado de polaridad de un enlace entre dos átomos cualesquiera se puede determinar consultando las electronegatividades, de acuerdo con sus posiciones en la tabla periódica. Además de la polaridad de sus enlaces, la configuración espacial de la molécula determina si esta es polar o no polar.

[4]

2.3.2 ENLACE IONICO

La transferencia de uno o más electrones de valencia entre átomos, denominada ionización, produce iones con carga positiva y con carga negativa: cationes y aniones respectivamente. Esta transferencia de electrones ocurre porque los átomos de ciertos elementos, como los de los grupos 1A y 2A, tienden a ceder sus electrones en presencia de los átomos

de otros elementos, como los de los grupos 6A y 7A, tienden a aceptarlos; al ocurrir la transferencia de electrones, los átomos adquieren una configuración electrónica estable como la de un gas noble.[4]

La atracción entre un anión y un catión constituye un enlace iónico. Una sustancia con enlaces iónicos es un compuesto iónico; casi todos son sólidos cristalinos a temperatura ambiente. La transferencia de uno o más electrones de valencia de un átomo a otro, convierte los átomos neutrales en átomos cargados positiva o negativamente. Las fuerzas electrostáticas de atracción entre cationes y aniones producen estructuras poli atómicas. [3]

2.3.3 ENLACE METÁLICO

En metales, los átomos se encuentran empaquetados en una ordenación sistemática o estructura cristalina. En esta estructura los átomos están tan juntos que sus electrones externos de valencia son atraídos por los núcleos de sus numerosos vecinos. Los electrones de valencia no están asociados a núcleo particular alguno y, de esta manera es posible que se extiendan entre los átomos en forma de una nube electrónica de carga de baja densidad. Para el enlace metálico no hay restricciones sobre pares electrónicos como en el enlace covalente o sobre la neutralidad de carga como en el enlace iónico. En el enlace metálico los electrones de valencia más externos de los átomos son compartidos por muchos átomos circundantes [3].

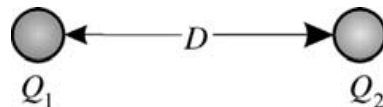
2.4 INTERACCIONES DE VAN DER WAALS

Los enlaces de van der Waals son los más débiles de los enlaces ya que no hay intercambio de electrones. Actúan entre todas las moléculas o dentro de las moléculas, en átomos entre los cuales el enlace químico no ha sido formado. Aun cuando las fuerzas de unión de los átomos son grandes dentro de una molécula. Los átomos se atraen mediante fuerzas de van der Waals. Estas fuerzas siempre están presentes, son como la fuerza de gravitación. Son fuerzas que actúan en grandes separaciones, alrededor de 2nm y son responsables de fenómenos como tensión superficial y adsorción [4].

2.4.1 FUERZAS DE VAN DER WAALS ENTRE MOLECULAS

2.4.1.1 INTERACCIÓN DE COULOMB

Las fuerzas entre objetos macroscópicos resultan de una interrelación compleja de la interacción de las moléculas en los dos objetos y una separación medio de ellos. La base para un entendimiento de fuerzas intermoleculares es la fuerza de Coulomb. La fuerza de Coulomb es la fuerza electrostática entre dos cargas Q_1 y Q_2



$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 D^2} \quad (2.1)$$

La energía potencial entre dos cargas eléctricas con una distancia D aparte es: (2.2)

$$W = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 D}$$

Para cargas con signo opuesto la energía potencial es negativo. Ello reduce su energía cuando se acercan. Si las dos cargas están en un medio, la permisividad dieléctrica ϵ es más alta que uno y la fuerza electrostática se reduce en consecuencia.[5]

2.4.1.2 INTERACCIÓN MONOPOLO-DIPOLO

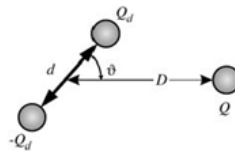
Para más moléculas, la carga total eléctrica es cero. Aún, la carga eléctrica no está a menudo distribuida igualmente. Una molécula puede tener un lado más negativo y un lado más positivo. En el monóxido de carbono, por ejemplo, el oxígeno tiene más cargas negativas que el átomo de carbón. Para empezar, las propiedades eléctricas de tales moléculas son descritas por el llamado momento dipolar. Para el más simple caso de dos cargas opuestas Q_d y $-Q_d$ a una distancia d aparte, el momento dipolar μ esta dado por $\mu = Q_d d$. Esta dado en unidades de Cm (coulomb x metro). En la literatura, aun se usa frecuentemente la unidad antigua “debye”. El momento dipolar es un vector que va de puntos menos a más. Si nosotros no tenemos dos puntos de cargas dentro la molécula, tenemos que integrar la densidad

de carga q_e sobre todo el volumen de la molécula. Esto conduce a la definición general del momento dipolar.

$$\vec{\mu} = \int q_e(\vec{r})\vec{r}dV \quad (2.3)$$

Retornaremos a interacciones intermoleculares. Para los siguientes cálculos, asumiremos la interacción entre cargas en vacío, ajustando $\epsilon = 0$. Si más de dos cargas están presentes, la energía potencial neta de una carga puede calcularse por la suma de las contribuciones de todas las otras cargas. A esto se le llama el principio de superposición. Usando el principio de superposición, podemos calcular la energía potencial entre un dipolo y una sola carga Q:

$$V = \frac{QQ_d}{4\pi\epsilon_0r_1} - \frac{QQ_d}{4\pi\epsilon_0r_2}$$



$$(2.4)$$

Aquí, r_1 y r_2 son las distancias entre las cargas solas y las dos cargas del dipolo. Como:

$$r_1 = D + \frac{d}{2} \cos \vartheta \quad y \quad r_2 = D - \frac{d}{2} \cos \vartheta \quad (2.5)$$

Nosotros obtenemos

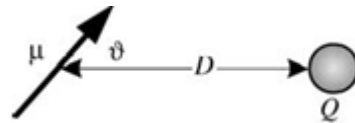
$$V(D, \vartheta) = \frac{QQ_d}{4\pi\epsilon_0D} \left[\frac{1}{1 + \frac{d}{2D} \cos \vartheta} - \frac{1}{1 - \frac{d}{2D} \cos \vartheta} \right] \quad (2.6)$$

Bajo la suposición que la distancia entre carga y dipolo es mucho más larga que la extensión del dipolo ($D \gg d$), podemos aproximar

$$\frac{1}{1 + \frac{d}{2D} \cos \vartheta} \approx 1 - \frac{d}{2D} \cos \vartheta \quad y \quad \frac{1}{1 - \frac{d}{2D} \cos \vartheta} \approx 1 + \frac{d}{2D} \cos \vartheta \quad (2.7)$$

Insertando ecuaciones (2.7) dentro (2.6) da el resultado final

$$V(D, \vartheta) = -\frac{QQd \cos \vartheta}{4\pi\epsilon_0 D^2} = \frac{Q\mu \cos \vartheta}{4\pi\epsilon_0 D^2} \quad (2.8)$$



En la práctica, una molécula con un momento dipolar es movable frecuentemente. Si el dipolo está libre para rotar y, por ejemplo, tiende a ser una carga positiva, esta tiende a rotar hasta un punto de polo negativo hacia la posible carga, que corresponderá a la máxima interacción. Para una temperatura finita $T > 0$, las fluctuaciones térmicas tienden a forzar una fluctuación de orientación al azar y viajara el dipolo lejos de una orientación óptima. Para las fluctuaciones completamente al azar, el promedio de interacción podría ser cero. Además, la orientación con potencial de energía más baja será favorecida comparado a aquellos con más alta energía potencial. En promedio, el balance entre estos dos efectos opuestos resultara en una orientación preferencial y el dipolo y el monopolo se atraerá uno con otro. Para calcular la interacción neta, tenemos que integrar sobre

todas las orientaciones posibles. Cada orientación es ponderada con el factor de Boltzmann. El significado de la interacción potencial es:

$$V(D) = \frac{\int_0^\pi V(D, \vartheta) e^{-\frac{V(D, \vartheta)}{k_B T}} \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi e^{-\frac{V(D, \vartheta)}{k_B T}} \sin \vartheta d\vartheta} \quad (2.9)$$

Para evaluar la integral, asumimos energías de interacción pequeñas $V(D, \vartheta) < k_B T$ y expandir

$$e^{-\frac{V}{k_B T}} \approx 1 - \frac{V}{k_B T}$$

Esto conduce a

$$V(D) = \frac{\frac{Q\mu}{4\pi\epsilon_0 D^2} \int_0^\pi \cos \vartheta \left(1 - \frac{Q\mu \cos \vartheta}{4\pi D^2 k_B T}\right) \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi \left(1 - \frac{Q\mu \cos \vartheta}{4\pi D^2 k_B T}\right) \sin \vartheta d\vartheta}$$

$$= \frac{\frac{Q\mu}{4\pi\epsilon_0 D^2} \int_0^\pi \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta + \left(\frac{Q\mu}{4\pi\epsilon_0 D^2}\right)^2 \frac{1}{k_B T} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta - \frac{Q\mu}{4\pi D^2 k_B T} \int_0^\pi \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta} \quad (2.10)$$

Las cuatro integrales pueden calcularse:

$$\int_0^\pi \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = - \int_1^{-1} x dx = 0 \quad (2.11)$$

$$\int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = - \int_0^\pi \cos^2 \vartheta d \cos \vartheta = - \int_1^{-1} x^2 dx = \frac{2}{3} \quad (2.12)$$

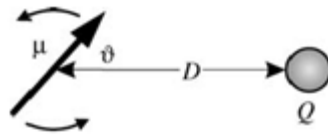
$$\int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta = 2 \quad (2.13)$$

En ecuaciones (2.11) y (2.12), cambiamos las variables

$$x = \cos \vartheta \quad y \quad dx = -\sin \vartheta d\vartheta \quad (2.14)$$

Insertando estos resultados dentro de la Ecuación (2.10) y tomando en cuenta que la energía libre es media del intervalo de energía, obtenemos el resultado final

$$V(D) = -\frac{Q^2 \mu^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T D^4} \quad (2.15)$$

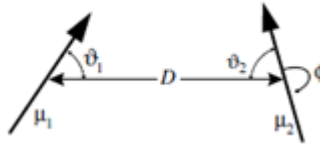


Vemos que para el caso del dipolo de rotación libremente con movimiento térmico, la interacción decae mucho más rápido con distancia, es decir, proporcional a D^{-4} en lugar de D^{-2} , además, la interacción se vuelve más débil con incremento de temperatura.

2.4.1.3 INTERACCIÓN DIPOLO-DIPOLO

Para calcular la interacción entre dos dipolos, otra vez usaremos la superposición principal para sumar las interacciones entre cargas individuales. La posición de los dos dipolos con respecto a una de otra es descrita por la distancia entre tres ángulos.

Dos ángulos, denotados por ϑ_1 y ϑ_2 , describe el ángulo entre los dipolos y los ejes conectados. Un tercero, ϕ , es el ángulo entre las proyecciones de los dipolos para un área perpendicular para la conexión de línea. La interacción entre dos dipolos fijados está dada por



$$V(D, \theta_1, \theta_2, \phi) = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_0 D^3} (2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \phi) \quad (2.16)$$

La interacción máxima de atracción se obtiene si los puntos dipolares en la misma dirección a lo largo de los ejes que une sus ejes ($\vartheta_1 = \vartheta_2 = 0^\circ$) es

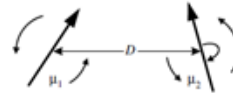
$$V_{max}(D) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{2\pi \epsilon_0 D^3} \quad (2.17)$$

2.4.1.3.1 INTERACCIÓN DE KEEMSON

Cuando dos dipolos están permitidos para rotar libremente, tenemos el mismo tipo de balance entre la orientación preferencial de los dipolos y el movimiento térmico como para el caso de configuración monopolo-libre dipolo rotación discutido anteriormente. El promedio angular otra vez se ha calculado usando la ecuación (2.9) con el potencial correspondiente y factores de ponderación de Boltzmann. Dos dipolos rotando libremente atraídas una con otras porque se orientan preferentemente con sus cargas

opuestas que se enfrentan entre sí. Este promedio térmico de la energía libre de dipolo-dipolo se hace referencia a menudo como la energía Keesom [6]:

$$V = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T D^6} = -\frac{C_{orient}}{D^6} \quad (2.18)$$



Como podemos ver, la dependencia a distancia ha cambiado desde proporcional a D^{-3} por los dipolos fijados a D^{-6} para el promedio térmico de interacción dipolo-dipolo. Otra vez, la interacción de energía disminuye como T^{-1} para el aumento de temperatura.

Todas las expresiones informadas hasta el momento dan la energía libre de interacción porque ellos están derivados bajo la condición de volumen constante. Hasta ahora, la energía libre y la energía interna fue identificada. Para la orientación al azar de interacción dipolo-dipolo, el efecto entrópico, llamado, el orden de un dipolo por el campo del otro dipolo. Contribuye a la energía libre. Si un dipolo se aproxima a otro, un medio de la energía interna es tomado en disminución de la libertad rotacional de los dipolos a medida que estén progresivamente estén más alineadas. Por esta razón, la energía libre dada en la ecuación (2.18) es sólo la mitad de la energía interna. La energía de Gibbs es en este caso igual a la energía libre de Helmholtz.

2.4.1.3.2 INTERACCION DE DEBYE

Cuando una carga se aproxima a una molécula en un momento estático dipolar, todas las energías consideradas hasta ahora podrían ser cero. Sin

embargo, hay un atractivo la fuerza, que surge de un cambio de carga en la molécula no polar inducida por la carga. Este momento dipolar inducido interactúa con la carga. El Helmholtz energía libre es

$$V = -\frac{Q^2\alpha}{2(4\pi\epsilon_0)D^4} \quad (2.19)$$

Aquí, α es la polarizabilidad en $C^2m^2J^{-1}$. La polarizabilidad se define por $\mu_{ind} = \alpha E$, donde E es el campo eléctrico fuerte. Frecuentemente se da como $\alpha/4\pi\epsilon_0$ en unidades de Å^{-3} .

De modo similar, una molécula con un momento dipolar estática va a interactuar con un molécula polarizable mediante la inducción de un momento dipolar en la molécula polarizable. Si los dipolos pueden rotar libremente, la energía libre de Helmholtz para la interacción entre un dipolo permanente y un dipolo inducido es

$$V = -\frac{\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2D^6} = -\frac{C_{ind}}{D^6} \quad (2.20)$$

Esta interacción es la llamada interacción de Debye [7]. Es también la relación entre dos moléculas inventivamente polarizable que tienen un momento dipolar permanente. En este caso, un factor de 2 tiene que ser insertado en el lado derecho de la ecuación (2.20).

2.4.1.3.3 INTERACCIÓN DE DISPERSIÓN DE LONDON

Para calcular la dispersión de fuerza, se requiere la teoría de perturbación de la mecánica cuántica. Una impresión acerca del origen de dispersión de fuerzas puede obtenerse por considerar un átomo con su núcleo cargado positivamente alrededor con electrones circulando con una alta frecuencia de típicamente 10^{15} - 10^{16} hz. A cada instante, el átomo es por lo tanto polar. Solo la dirección del cambio de polaridad con esta alta frecuencia. Cuando dos osciladores se acercan, ellos empiezan a influenciar el uno al otro. La orientación atractiva tiene más altas posibilidades que las de repulsión. Como un promedio esto conduce a una fuerza atractiva.

La energía libre de Helmholtz entre dos moléculas con ionización de energías $h\nu_1$ y $h\nu_2$ puede aproximarse por: [8]

$$V = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} \frac{h\nu_1 \nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)} = -\frac{C_{disp}}{D^6} \quad (2.21)$$

La interacción de dispersión aumenta con la polarizabilidad de las dos moléculas. La propiedad óptica entra en la forma de la excitación de frecuencias. La expresión (2.21) solo considera un término de una serie sobre la transición de momentos dipolo. Usualmente, además, este término es por uno más dominante.

Keesom, Debye, y London contribuyeron mucho para nuestro entendimiento de fuerzas entre moléculas. Por esta razón la interacción de dipolo triple es

llamada después de ellos. La fuerza de van der Waals⁴ es la Keesom más el Debye más la interacción de dispersión de London, así, todos los términos que consideran interacciones dipolo-dipolo:

$$V_{vdW}(D) = -\frac{C_{vdW}}{D^6} \quad \text{con} \quad C_{vdW} = C_{orient} + C_{ind} + C_{disp} \quad (2.22)$$

Todos los tres términos contienen la misma distancia de dependencia. La energía potencial disminuye con $1/D^6$. Usualmente el término de dispersión de London es dominado. Por favor note que las moléculas polares no solo interactúan vía la fuerza de Debye y Keesom, pero las fuerzas de dispersión también están presentes.

Hasta aquí nosotros tenemos implícitamente asumido que las moléculas están tan cerradas de una a la otra que la propagación del campo eléctrico es instantáneo. Para la interacción de dispersión de London esto no es necesariamente verdad. Para ilustrar esto vamos a echar un vistazo más de cerca lo que sucede cuando dos moléculas interactúan. En una molécula de un momento dipolar aleatoria espontánea surge, el cual genera un campo eléctrico. El campo eléctrico se expande a la velocidad de la luz. Se polariza la segunda molécula, cuyo momento dipolar a su vez provoca un campo eléctrico que llega a la primera molécula con la velocidad de la luz. El proceso se lleva a cabo tal como se calcula sólo si el campo eléctrico tiene tiempo suficiente para cubrir la distancia D entre las moléculas antes de que el momento dipolar haya cambiado completamente otra vez. Esto toma un

tiempo $\Delta t = D / c$, donde c es la velocidad de la luz. Si el dipolo primero cambia más rápido que Δt , la interacción se vuelve más débil. El tiempo durante el cual el momento dipolar cambia es del orden de $1 / \nu$. Por lo tanto, sólo si

$$\frac{D}{c} < \frac{1}{\nu} \quad (2.23)$$

La interacción se lleva a cabo según se considere. Las frecuencias correspondientes son las que corresponden a la ionización de la molécula, que son típicamente 3×10^{15} Hz. Así, por $D > c / \nu \approx 2 \times 10^8 / 3 \times 10^{15} \text{m} = 10$ nm de la energía de van der Waals disminuye de forma más pronunciada (es decir, para moléculas con $1/D^7$) como para las distancias más pequeñas. Este efecto se conoce como retraso.

2.4.2 LAS FUERZAS DE VAN DER WAALS ENTRE SÓLIDOS MACROSCÓPICOS

Nosotros ahora movemos desde la interacción entre dos moléculas a la interacción entre dos sólidos macroscópicos. Allí las dos aproximaciones para calcular la fuerza de van der Waals entre sólidos extendidos: El microscópico y el macroscópico. En este apartado se explicara el microscópico.

2.4.2.1 APROXIMACIÓN DE HAMAKER MICROSCOPICO

La energía potencial de la interacción entre la molécula A y la molécula B es

$$W_{AB}(D) = -\frac{C_{AB}}{D^6} \quad (2.24)$$

Los signos menos surgen porque es una fuerza atractiva. C_{AB} Es igual a C_{total} igual a la ecuación (2.22) y resume contribuciones de todas las tres interacciones dipolo-dipolo.

Para determinar la interacción entre sólidos macroscópicos, en el primer paso nosotros calculamos la energía de van der Waals entre una molécula A y un cuerpo extendido infinitamente con una superficie plana hecho de moléculas B. Esto es también de relevancia directa para comprender la absorción de moléculas de gas para superficies. Nosotros resumimos la energía de van der Waals entre la molécula A y toda la molécula en B. Prácticamente esto se hace vía una integración de la molécula de densidad ρ_B sobre todo el volumen del sólido

$$W_{Mol/plane} = -C_{AB} \iiint \frac{\rho_B}{D^{r6}} dV = -C_{AB}\rho_B * \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2\pi r dx dx}{((D+x)^2 + r^2)^3} \quad (2.25)$$

Usando las coordenadas cilíndricas (ver Fig.6.1) y asumiendo que la densidad de moléculas B en el sólido es constante. Con $2rdr = d(r^2)$, obtenemos

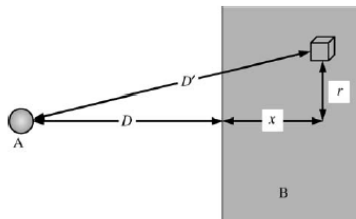


Figura 2.1. Calculado las fuerzas de van der Waals entre un cuerpo macroscópico y una molécula

$$\begin{aligned}
V_{mol/plano} &= -\pi Q_B C_{AB} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{d(r^2)}{[(D+x)^2 + r^2]^3} dx \\
&= -\pi Q_B C_{AB} \int_0^\infty \left[-\frac{1}{2[(D+x)^2 + r^2]^2} \right]_0^\infty dx \\
&= -\frac{\pi Q_B C_{AB}}{2} \int_0^\infty \frac{1}{(D+x)^4} dx \\
&= -\frac{\pi Q_B C_{AB}}{2} \left[-\frac{1}{3(D+x)^3} \right]_0^\infty \\
&= -\frac{\pi Q_B C_{AB}}{6D^3} \tag{2.26}
\end{aligned}$$

Aquí nosotros ya vemos una propiedad notable de la fuerza de van der Waals: la energía de una molécula y un cuerpo macroscópico disminuye abruptamente menos que la energía entre dos moléculas. En lugar de la D^{-6} disminuye la dependencia de la energía proporcional a D^{-3} .

En el segundo paso se calcula la energía de van der Waals entre dos sólidos infinitamente extendida que están separados por una brecha en paralelo de espesor D . Por lo tanto, usamos la ecuación. (2.26) e integrar más de todas las moléculas en el sólido A:

$$W = -\frac{\pi C_{AB} \rho_B}{6} \iiint \frac{\rho_A}{(D+x)^3} dV = -\frac{\pi C_{AB} \rho_B}{6} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{\rho_A dz dy dx}{(D+x)^3} \tag{2.27}$$

Aquí, y y z son las coordenadas paralelas para la brecha. La integral es infinita porque los sólidos son infinitamente largos. Tenemos que dividir por el área. La energía de van der Waals por unidad de área es

$$w = -\frac{\pi\rho_A\rho_B C_{AB}}{12D^2} \quad (2.28)$$

Con la definición del llamado constante de Hamaker

$$A_H = \pi^2 C_{AB} \rho_A \rho_B \quad (2.29)$$

Obtenemos

$$w = -\frac{A_H}{12\pi D^2} \quad (2.30)$$

La fuerza por unidad de área es igual a la derivada negativa de w contra la distancia

$$f = -\frac{A_H}{6\pi D^3} \quad (2.31)$$

En la misma manera es posible calcular la energía de van der Waals entre sólidos que tienen diferentes geometrías. Un importante caso es la interacción entre dos esferas con radio R_1 y R_2 . La energía de van der Waals es

$$W = -\frac{A_H}{6} * \left[\frac{2R_1R_2}{d^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1R_2}{d^2 - (R_1 - R_2)^2} + \ln\left(\frac{d^2 - (R_1 + R_2)^2}{d^2 - (R_1 - R_2)^2}\right) \right] \quad (2.32)$$

Donde d es la distancia entre los centros de las esferas. La distancia entre las superficies es $D = d - R_1 - R_2$. Si el radio de las esferas es substancialmente más larga que la distancia ($D \ll R_1, R_2$) ecuación (2.32) puede simplificarse (Ref.[9],p.543)

$$F = -\frac{A_H}{6D^2} * \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.33)$$

Para una esfera y una superficie lisa y plana de la energía y la fuerza se puede conseguir por dejar que R_2 ir hasta el infinito

$$W = -\frac{A_H R}{6D} \quad \text{y} \quad F = -\frac{A_H R}{6D^2} \quad (2.34)$$

2.4.2.2 ENERGIA SUPERFICIAL Y CONSTANTE DE HAMAKER

Las fuerzas de van der Waals juegan un papel importante en el fenómeno de adhesión y cohesión de energías de materiales. Para sólidos moleculares podemos derivar una simple relación entre la energía superficial y la constante de Hamaker; los sólidos moleculares son sólidos en que las moléculas atraen el uno al otro únicamente por la interacción de van der Waals, por ejemplo, en un máximo. Podemos en una primera estimación de aproximación la energía superficial de cristales moleculares usando la siguiente el experimento mental: Un cristal está dividido en dos partes. Estas partes son separadas a una distancia infinita (figura 2.2). El trabajo requerido por unidad de área para superar la atracción de van der Waals es $V^A = A_H/12\pi D_0^2$, donde D_0 es la distancia entre dos átomos. Sobre la división, dos

superficies nuevas son formadas. Con la energía superficial γ_s , el trabajo total requerido para la creación de las dos superficies es $2\gamma_s * A$. Los resultados de la ecuación conduce a

$$\gamma_s = \frac{A_H}{24\pi D_0^2} \quad (2.35)$$

Además, tal cálculo podría verse con precaución. La aplicación de una vista continua de materia manifestada por el uso de una constante de Hamaker) a distancias a la cual una molécula “grano” se espera que sea importante es ciertamente optimista. Además, un reordenamiento de la superficie de átomos al entrar en contacto o separación podría ocurrir. No obstante, fue encontrado que en muchos casos de estimaciones razonables de la energía superficial puede obtenerse cuando una distancia de 1.7 Å interatómico se utiliza.

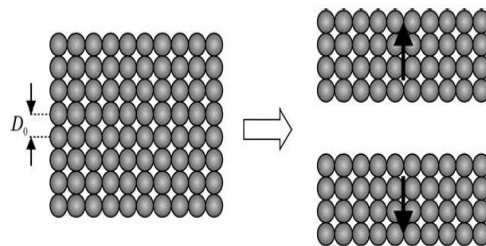


Figura 2.2 Escisión de un cristal molecular para calcular la energía superficial de un sólido

Frecuentemente se usa el método de medir la constante de Hamaker de sólidos basado en la idea que la interacción de una superficie sólida con líquidos no polares principalmente ocurriría a través de la interacción de dispersión de London. Se puede por lo tanto definir una superficie de tensión γ_s^D que contiene solo la dispersión de contribución. El valor de γ_s^D puede

determinarse desde la medida del ángulo de contacto con líquidos no polares usando la ecuación de Fowkes [83]

$$\cos \theta = 2 \sqrt{\frac{\gamma_S^D}{\gamma_L^D} - 1} \quad (2.36)$$

Aquí, θ es el ángulo de contacto y γ_L^D es la tensión superficial del líquido no polar. Para graficar $\cos \theta$ en contra de $1/\gamma_L^D$ para varios líquidos no polares, se obtiene γ_S^D desde la pendiente de un ajuste lineal. La constante de Hamaker A_{1V1} para el material 1 interactuando con sí mismo sobre un espacio en el vacío es

$$A_{1V1} = 24\pi D_0^2 \gamma_S^D \quad (2.37)$$

2.5 CONTACTO MECÁNICO Y ADHESIÓN

La adhesión entre superficies es obviamente de alta relevancia práctica en la ciencia y la tecnología tan bueno como en la vida diaria. La unión de materiales con adhesivos es claramente un caso donde uno quiere tener ya sea máxima adhesión o eliminación reversible y reinsertión. Otra aplicación tal como la auto limpieza o superficies no adhesivas necesitan evitar la adhesión. Completamente. De hecho, ambos tipos de sistemas también ocurren naturalmente: los animales tal como moscas y geckos han encontrado maneras para pegarse reversiblemente a superficies y hojas de plantas, mostrando notablemente las propiedades de auto limpieza.

Cuando nosotros ponemos dos cuerpos en contacto mecánico, las fuerzas atractivas de superficie conducirán a la adhesión. La fuerza de adhesión (por ejemplo, la fuerza máxima necesaria para separar a los dos cuerpos de nuevo) dependería en la fuerza de la interacción atractiva, el área de contacto entre los cuerpos, y la distancia mínima entre ellos. Si nosotros conocemos la pendiente de los cuerpos y la interacción de energía $V^A(X)$ por unidad de área entre los materiales, podemos usar principalmente la aproximación de Derjaguin para calcular la fuerza de adhesión. Brandley [10] y Derjaguin[11] calculo en esta manera la fuerza de adhesión F_A entre una esfera rígida y una superficie plana rígida siendo

$$F_{adh} = -2\pi w_{adh} R_p \quad (2.38)$$

Con w_A siendo la energía adhesiva por área superficial, que es, el trabajo necesario para separar una unidad de área de las dos superficies de contacto. Como una primera aproximación, se puede identificar

$$w_{adh} = V^A(D_0) \quad (2.39)$$

Donde $w(D)$ es la interacción potencial entre las superficies y D_0 es la distancia necesaria de más cercana aproximación (distancia interatómica)

La fuerza de adhesión entre dos objetos puede surgir desde una combinación de diferentes contribuciones tal como la fuerza de van der Waals, la fuerza electrostática, unión química, y fuerzas de unión de

hidrogeno, fuerzas capilares, y otras (ejemplo, puentes, fuerzas estéricas en superficies recubiertos de polímeros):

$$F_{adh} = F_{vdW} + F_{el} + F_{chem} + F_H + F_{cap} + \dots \quad (2.40)$$

La fuerza de adhesión entre dos materiales debe por lo tanto depender no solo en los materiales mismos pero también en la condición ambiental. Para micro- nanocontactos, la condensación capilar y también la humedad relativa puede tener una fuerte influencia en la fuerza de adhesión. En tales casos, una descripción con un simple valor de interacción de energía por unidad de área fallara, y un cálculo explícito de fuerzas para un contacto geométrico dado será obligatorio.

Además, la suposición de cuerpos rígidos es en muchos casos una muy fuerte simplificación para correctamente describir la adhesión entre sólidos. Los cuerpos en contacto se deformaran debido a fuerzas externas o de superficie. Esto significa para entender el fenómeno de adhesión, necesitamos saber no solo de la energía de adhesión de los materiales pero también las deformaciones. En este documento, primero discutiremos la energía superficial de sólidos y esta conexión para la adhesión. Entonces, daremos una visión en conjunto de las teorías clásicas de mecanismos de contacto y finalmente discutiremos importantes parámetros que influyen en la adhesión.

2.5.1 ENERGÍA SUPERFICIAL DE SÓLIDOS

Para líquidos, la energía dW necesario para incrementar el área superficial por un incremento dA es

$$dW = \gamma_L dA \quad (2.41)$$

Esto significa que para líquidos, la energía superficial y la tensión superficial son idénticas. El aumento en área superficial en un líquido es directamente relacionado para un aumento en el número de moléculas a la superficie mientras se mantiene constante el área por molécula σ_A . Cuando este concepto es aplicado a sólidos, un problema surge. El área superficial de un sólido puede aumentarse por dos posibles rutas. La primera es para aumentar el número de moléculas N a la superficie solo como en el caso del líquido, la segunda es una superficies de estiramiento elástico, que incrementa el valor de σ_A sin cambiar el número de moléculas de superficie. Esto significa la energía superficial γ^S tendrá ambas contribuciones elástica y plástica. Con cada superficie molecular, un exceso de energía E_s se asocia. La energía superficial es dada como E_s/σ_A . El trabajo hecho para aumentar el área superficial por dA es

$$dW = \gamma^S dA = d(E_s N) = E_s \frac{\partial N}{\partial A} dA + N \frac{\partial E_s}{\partial A} dA \quad (2.42)$$

Que es equivalente a

$$\gamma^S = E_s \frac{\partial N}{\partial A} + N \frac{\partial E_s}{\partial A} \quad (2.43)$$

Cuando consideramos un puramente plástico cambia en área superficial, σ_A permanece constante. Así el cambio en área superficial es $dA = \sigma_A dN$ y obtenemos

$$\left(\frac{\partial E_S}{\partial A}\right)_{plastic} = \frac{\partial E_S}{\partial(N\sigma_A)}\Bigg|_{\sigma_A} = \frac{1}{\sigma_A} \frac{\partial E_S}{\partial N} = 0 \quad (2.44)$$

Que es igual a cero desde el exceso de energía por moléculas no depende del número total de moléculas. Para el parámetro intensivo de superficie, obtenemos

$$\gamma_{plastic}^S = \left(E_S \frac{\partial N}{\partial A}\right)_{plastic} = E_S \frac{\partial A/\sigma_A}{\partial A}\Bigg|_{\sigma_A} = \frac{E_S}{\sigma_A} \equiv \gamma_S \quad (2.45)$$

En el caso de una deformación plástica, el cambio en la energía superficial es similar a que de un líquido. Llamaremos esto tensión superficial y usaremos el símbolo γ_s si tenemos para tratar con diferentes fases y queremos explícitamente mostrar la tensión superficial del sólido.

Para una deformación puramente elástico, N es constante y ningún cambien en el área superficial es debido al cambio en el área por molécula: $dA = Nd\sigma_A$. Desde $\partial N/\partial A = 0$, escribimos Ecuación (2.43) como

$$\gamma_{plastic}^S = \left(N \frac{\partial N}{\partial A}\right)_{plastic} = \frac{N}{N} \frac{\partial E_S}{\partial \sigma_A}\Bigg|_N = \frac{\partial E_S}{\partial \sigma_A} \quad (2.46)$$

Insertando el resultado de Ecuación (2.45) dentro Ecuación (2.46) conduce a

$$\gamma_{plastic}^S = \frac{\partial(\gamma_S \sigma_A)}{\partial \sigma_A} \equiv \gamma + \sigma_A \frac{\partial \gamma_S}{\partial \sigma_A} \quad (2.47)$$

Que es la llamada ecuación Shuttleworth [11].

Para un incremento puramente elástico en área superficial, la deformación elástica $\varepsilon_{elastic}$ es idéntico a $dA/A = d\sigma_A/\sigma_A$ y obtendremos

$$\gamma_{elastic}^S = \gamma_S + A \frac{\partial \gamma_S}{\partial A} \quad (2.47)$$

El cambio en la energía superficial es igual a la suma de la tensión superficial γ y se deriva con respecto a la deformación de superficie elástica $\partial\gamma/\partial\varepsilon_{elastic}$ o

$$\gamma_{elastic}^S \equiv \Upsilon = \gamma_S + \frac{\partial \gamma_S}{\partial \varepsilon_{elastic}} \quad (2.48)$$

La cantidad Γ se llama también esfuerzo superficial. Con esta formulación de la ecuación de Shuttleworth, el esfuerzo superficial esta dado como ambas la suma de la tensión superficial y el cambio de tensión superficial γ con la deformación elástica $\varepsilon_{elastic}$.

En general, nosotros tenemos una creación plástica y elástica de la nueva área de superficie simultáneamente. Para reemplazar E_S con $\gamma_S \sigma_A$ en la ecuación (2.43), obtendremos

$$\gamma^S = \gamma_S \frac{\partial(N\sigma_A)}{\sigma_A} + N\sigma_A \frac{\partial \gamma_S}{\partial A} = \gamma_S + \frac{\partial \gamma_S}{\partial \varepsilon_{tot}} \quad (2.49)$$

Para destacar las contribuciones plásticas y elásticas, nosotros reescribimos la ecuación (2.49), usando $\partial A/\partial A = \partial (A_{elastic} + A_{plastic})/\partial A$ y $d\varepsilon_{tot} = dA/A$:

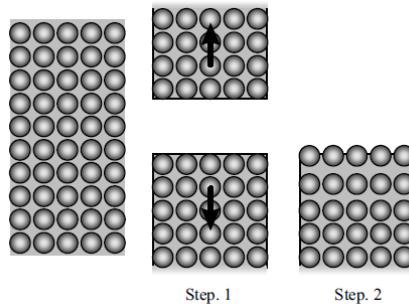


Figura 2.3 La escisión de un cristal: pensó experimento para el cálculo de la energía de superficie

$$\gamma^s = \gamma_s * \frac{d\varepsilon_{plastic}}{d\varepsilon_{tot}} + \Gamma * \frac{d\varepsilon_{plastic}}{d\varepsilon_{tot}} \quad (2.50)$$

El cambio en la energía de Gibbs es dado por el trabajo reversible $\gamma^s dA$ requerido para expandir la superficie contra la tensión superficial γ_s y la deformación superficial Γ .

2.5.1.1 RELACIÓN ENTRE LA ENERGIA SUPERFICIAL Y ENERGIA DE ADHESIÓN

Vamos a llevar a cabo el siguiente experimental: tomaremos un bloque cristalino de material con área de sección transversal A y se unirá en la mitad (paso 1 en figura 2.3). Corresponde a romper todo los enlaces en la fragmentación del plano para crear un nueva área superficial de 2^a .

La energía superficial del cristal sería entonces dado por

$$\gamma^S = N_B E_B / 2A \quad (2.51)$$

Donde N_B es el número de enlaces dentro de la sección de área transversal A y E_B es la energía del enlace.

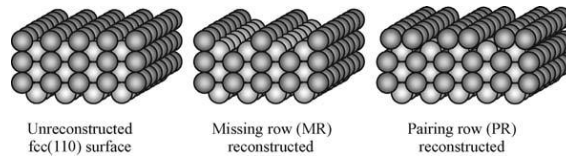


Figura 2.4 Reconstrucciones típicas de las superficies de las caras cúbicas (110).

Sin embargo, solo consideramos el paso 1 en la figura 2.3 para estimar la energía superficial de un sólido que conducirá a malos resultados. Usualmente, la estructura de superficies de cristal no será que de un simple medio de un bloque de cristal. Las primeras capas moleculares por lo general se someten a un cambio estructural llamada relajación superficie, como se indica en el paso 2 de Figura 2.3 o una llamada reconstrucción de la superficie como (Figura 2.4).

La energía superficial corregida teniendo en cuenta la superficie y la relajación reconstrucción a continuación, debe ser igual a la mitad de la energía de adhesión entre las dos mitades del material, lo que se llama la energía cohesiva del material.

Si separamos dos bloques de diferentes materiales 1 y 2, la diferencia de energía que es igual a la energía adhesiva (también llamado Dupré[10] trabajo de adhesión) se dará por

$$w_{adh} = \gamma_1^S + \gamma_2^S - \gamma_{12} \quad (2.52)$$

Donde γ_{12} es la energía interfacial para los materiales 1 y 2 en contacto y $\gamma_{1,2}^S$ son sus respectivas energías superficiales.

En principio, la relación entre la energía de adhesión w_{adh} dada por la ecuación (2.52) es razonablemente justificada desde un punto de vista termodinámico. Sin embargo, en la práctica fuerzas de adhesión experimentales pueden ser significativamente inferior a lo previsto de la superficie energías determinan por métodos independientes. Esta discrepancia es en la mayoría de los casos debido al hecho de que la superficie real de tener una cierta rugosidad de la superficie y, a menudo son más o menos contaminados por adsorbatos. Bajo condiciones ambientales, las fuerzas capilares también puede contribuir de manera significativa y en tal situación, las energías de superficie puede contribuir de manera indirecta a través de los ángulos de contacto correspondientes. Por lo tanto, en muchas situaciones prácticas, la energía de adhesión w_{adh} debe ser vista como un parámetro para caracterizar la fuerza de adhesión de un sistema dado en lugar de un material constante.

2.5.2 CONTACTO MECÁNICO

Al inicio de esta sección, solo queremos recalcar algunas definiciones y términos relevantes en mecánica de sólidos elásticos. El esfuerzo actúa en un material que está definido como la fuerza por área transversal seccional:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.53)$$

Tiene las unidades de $\text{Nm}^{-2}=\text{Pa}$. La deformación es la cantidad de elongación relativa de un material

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta L_x}{L_x} \quad (2.54)$$

Donde L_x es la longitud total del objeto en la dirección x y ΔL_x es su cambio en la longitud en la dirección x . La compresión de un material corresponde a una cepa negativa. Para un material elástico isótropo, la aplicación de un esfuerzo σ_x actuando sólo en la dirección x en una tensión de magnitud ε_x en la dirección x , donde

$$\sigma_x = E\varepsilon_x \quad (2.55)$$

Con el módulo de Young E . los valores típicos del módulo de Young son 10MPa para algunos cauchos, GPa para algunos polímeros, alrededor de 200 GPa para el acero, y más de 1200GPa de diamante. Tenga en cuenta que la ecuación. 2.55) es válida sólo dentro del límite elástico de los materiales, lo que significa que sólo muy pequeñas cepas de $\varepsilon < 1\%$. Esto también implica que la aplicación de tensiones más grande que $\sim 1\%$ del módulo de Young conduce a la deformación plástica o incluso un fallo del material.

La mayoría de los materiales muestran el efecto de Poisson, lo que significa que cuando se estiran en una dirección que se contraerán en las direcciones

perpendiculares a esa dirección. La cantidad de contracción se caracteriza por la relación de Poisson ν : para un material que se estiró en la dirección x , en las contracciones “ y ”- y “ z ”-direcciones son dadas por

$$\varepsilon_y = \varepsilon_z = -\nu\varepsilon_x \quad (2.56)$$

El valor de la relación de Poisson para un material perfectamente incompresible es $\nu = 0.5$, la cual también es el valor máximo que puede tomar ν . Los valores típicos de la Relación de Poisson están en el rango de 0.2-0.3. Cauchos tienen un valor cercano a 0.5, y existen incluso algunos materiales especiales con valores negativos de ν (los límites teóricos son $-1 \leq \nu \leq 0.5$). Para materiales isotrópicos, la forma general de la ecuación. (2.56) (es decir, describe deformaciones nonuniaxial) viene dada por

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)]$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \quad (2.57)$$

Una cantidad de uso frecuente en la mecánica de contacto es el llamado reducido módulo de Young E . Para el contacto entre dos materiales 1 y 2, con el módulo de Young E_1 y E_2 y relaciones de Poisson ν_1 y ν_2 , que se define como

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (2.58)$$

En el caso de un material elástico 1 y un material rígido 2, simplificamos a

$$E^* = \frac{E_1}{1 - \nu_1^2} \quad (2.59)$$

Ahora vamos a dar una breve reseña de las teorías más importantes de contacto la mecánica de sólidos elásticos lineales. Para una discusión más detallada sobre estos temas, que referirse a los libros de texto completos [10,11] y revisiones [12, 13, 14].

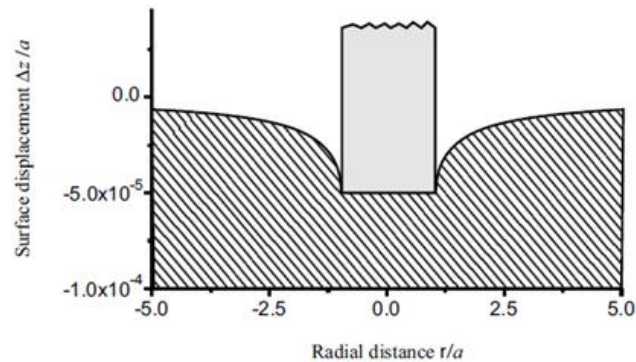


Figura 2.5 Sangría de un semi espacio elástico por un punzón cilíndrico plana con contacto radio a.

2.5.2.1 CONTACTO ELASTICO DE ESFERAS: MODELO DE HERTZ

El problema del contacto elástico de un punzón cilíndrico plana es menos complejo que el de una esfera debido al hecho de que para el punzón plano, el radio de contacto se acaba de dar por el radio del cilindro y por lo tanto conocido a priori. El problema del contacto elástico entre una esfera y una

superficie plana y entre dos esferas se resolvió por Hertz en 1882. Bajo el supuesto de que el radio de contacto es pequeño en comparación con los radios de esfera, que es el contacto sin fricción y sin esfuerzo de tracción existente dentro de la zona de contacto, Hertz deriva una ecuación para el radio de contacto entre una de las esferas:

$$a^3 = \frac{3F_L R^*}{4E^*} \quad (2.60)$$

Donde E^* otra vez es la reducción del módulo de Young (Ecuación (2.58)) y R^* es el llamado radio reducido se define como

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (2.61)$$

La penetración δ es dado por

$$\delta = \frac{a^2}{R^*} = \left(\frac{9F_L^2}{16E^{*2}R^*} \right)^{1/3} \quad (2.62)$$

Correspondiente, a la fuerza para activas una cierta penetración δ es dado como

$$F_L = \frac{4}{3}E^*\sqrt{R^*\delta^{3/2}} \quad (2.63)$$

Para una esfera rígida sangría un medio-espacio elástico, el desplazamiento vertical del semiespacio fuera del área de contacto está dada por:

$$\Delta z(r) = \frac{a^2}{\pi R_P} \left[\sqrt{\frac{r^2}{a^2} - 1} + \left(2 - \frac{r^2}{a^2} \right) \arcsin \frac{a}{r} \right] \quad \text{para } r > a \quad (2.64)$$

Como se muestra en la figura 2.6.

El esfuerzo vertical de distribución en el contacto siguiendo una forma elíptica

$$\sigma_z = \frac{3 F_L}{2 \pi a^2} \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}} \quad (2.65)$$

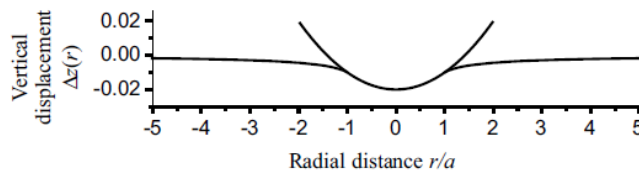


Figura 2.6 contacto geométrico entre una esfera rígida y un medio espacio elástico con radio de contacto a derivado de la teoría de Hertz

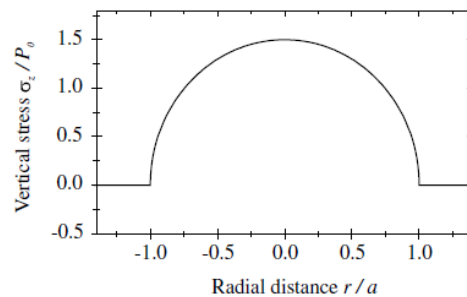


Figura 2.7 esfuerzo vertical (contacto presión) entre una esfera y una medio esfera elástica formando un contacto con radio a

Que corresponde a un máximo contacto de presión en el centro del contacto de

$$p_{max} = \frac{3}{2} \frac{F_L}{\pi a^2} = \frac{3}{2} P_0 \quad (2.66)$$

Que corresponde a una presión de contacto máxima en el centro del contacto de los cuales es 1,5 veces el valor de la presión de contacto media (Figura 2.7), La fuerza de indentación aumenta con una potencia de 3/2 con la profundidad de indentación. El área de contacto πa^2 aumenta a medida que $F_L^{2/3}$, y el contacto de presión media $F_L/\pi a^2$ aumenta con cargas aplicadas como $F_L^{1/3}$. En contacto ya no hace actúa como un resorte lineal F_L es proporcional a $\delta^{3/2}$ debido al hecho de que el área de contacto cambia con la carga. La constante de resorte efectiva o rigidez de contacto

Se puede definir como la pendiente de la curva de $F_L(\delta)$:

$$\frac{dF_L}{d\delta} = \frac{d}{d\delta} \frac{4}{3} E^* \sqrt{R^*} \delta^{3/2} = 2E^* \sqrt{R^*} \delta = 2E^* a \quad (2.67)$$

Este es el doble del valor de que para un punzón cilíndrico plana con el mismo radio a de contacto, la energía elástica U_E almacenada para una indentación δ dada puede calcularse a partir

$$U_E = \int F_L(\delta) d\delta = \int \frac{4}{3} E^* \sqrt{R^*} \delta^{3/2} d\delta = \frac{24}{33} E^* \sqrt{R^*} \delta^{5/2} = \frac{2}{5} F_L \delta \quad (2.68)$$

Derivado de las ecuaciones anteriores, la teoría de Hertz asume que $a \ll R$. Esto en la mayoría de los casos prácticos se cumplió ya que para materiales de grandes hendiduras no será frecuentemente más grande dentro de su límite elástico y la teoría el Hertz no se aplica. La indentación de un semi espacio elástico por un penetrador esférico con un radio R_p que fue estudiado

por Sneddon y Ting quienes derivaron las ecuaciones sin la aproximación de $a \ll R_p$:

$$\delta = \frac{a}{2} \ln \frac{R_p + a}{R_p - a} \quad (2.69)$$

$$F_L = E^* \left[\frac{R_p^2 + a^2}{2} \ln \frac{R_p + a}{R_p - a} - aR_p \right] \quad (2.70)$$

Una comparación de sus resultados con los de Hertz muestra que para valores de a/R_p hasta 0.4, la teoría de Hertz es una excelente aproximación.

2.5.2.2 ADHESIÓN DE ESFERAS: TEORIA JKR

La teoría de Hertz permite calcular la forma de contacto y las fuerzas entre las esferas bajo la influencia de una fuerza externa. No incluye cualquier fuerza de superficie y por lo tanto no conduce a una expresión para la fuerza de adherencia. Cuando se movieron aparte, los cuerpos separados en el punto donde $\delta = 0$ y $a = 0$ y sin ninguna fuerza de adhesión. Un primer modelo para incluir fuerzas adhesivas sobre la base de la teoría de Hertz se introdujo por Derjaguin en 1934 [15]. Se supone que la forma de contacto es la dada por la teoría de Hertz y que la energía total del sistema es la energía elástica como dado por modelo de Hertz menos la energía debido a la formación de la zona de área de contacto πa^2 . En el modelo de Derjaguin la fuerza para lograr una cierta indentación se reduce por

$$F(\delta) = F_L(\delta) - \pi R^* w_{adh} \quad (2.71)$$

Donde F_L es el valor correspondiente de la carga en el modelo de Hertz como se define en la ecuación (2.63). La separación de las superficies por lo tanto, se produce en adhesión.

$$F_{adh} = -\pi R w_{adh} \quad (2.72)$$

Y un radio de contacto de $a = 0$, Tenga en cuenta que esta fuerza es menor por un factor de 2 que el valor calculado por Bradley. Una extensión de la teoría de Hertz teniendo interacciones adhesivas y su influencia en la forma de contacto en cuenta fue introducida en 1971 por Johnson, Kendall y Roberts y ha llegado a ser bien conocida como la teoría de JKR. Su base supone era tener en cuenta la interacción adhesiva sólo dentro del contacto zona y el abandono de las interacciones fuera de la zona de contacto.

Para calcular la penetración δ para las interacciones adhesivas, sugirieron la idea experimento bosquejado en la Figura 2.8. Supongamos que las esferas forman un contacto con radio a en la presencia de la adhesión y una carga externa F_L , se define F_1 como carga de fuerza necesaria para obtener el mismo radio de contacto en Hertziana.

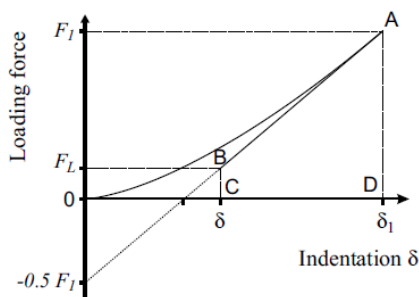


Figura 2.8 Carga (0-A) y descarga parcial (A-B) para derivar proceso de indentación y elástica energía en el modelo de JKR

Sin adherencia. De acuerdo a la ecuación. (2.62) y la ecuación. (2.63)

$$F_1 = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R^* \delta^{3/2}} = \frac{4}{3} \frac{a^3 E^*}{R^*} \quad (2.73)$$

Al cargar el contacto hasta la fuerza F_1 en la ausencia de adherencia ($w_a = 0$) seguimos la curva hertziana de $P(\delta)$ curva de 0 a A. En A, se tiene el radio de contacto a y la indentación $\delta_1 = a^2/R^*$ y la energía elástica almacenada es

$$U_E^{(A)} = \frac{2}{5} \frac{F_1 a^2}{R^*} = \frac{2}{5} F_1 \delta_1 \quad (2.74)$$

Ahora comenzamos a disminuir la carga hacia abajo a un valor F_L mientras que simultáneamente el aumento de la energía de adhesión a su valor w_A de modo que el área de contacto se mantiene constante. La reducción de la carga en una constante corresponde a la descarga de un piso punzón y sigue la línea recta A-B. El cambio en la hendidura a lo largo de esta línea es dada por la ecuación.

$$\Delta\delta = \frac{F_1 - F_L}{2aE^*} \quad (2.75)$$

Y el cambio en la energía elástica viene dado por el área del trapecio ABCD:

$$\Delta U_E = \Delta\delta = \frac{F_1 - F_L}{2} = \frac{1}{4aE^*} (F_1^2 - F_L^2) \quad (2.76)$$

La indentación δ en la presencia de adhesión se da por:

$$\delta = \delta_1 - \Delta\delta = \frac{a^2}{3R^*} + \frac{F_L}{2aE^*} \quad (2.77)$$

La energía elástica en el punto B es:

$$U_E = U_E^{(A)} - \Delta U_E = \frac{F_L^2}{4aE^*} + \frac{4a^5 E^*}{45R^{*2}} \quad (2.78)$$

El último resultado se obtuvo mediante la combinación de las ecuaciones. (2.73), (2.74) y (2.76). La distribución de la tensión normal σ_z a través de un contacto JKR es sólo la suma de la distribuciones de contacto Hertziana con compresión carga F_1 y un golpe con una carga de tracción $F_1 - F_L$ (Figura 2.9)

$$\sigma_z(r) = \frac{F_1 - F_L}{2\pi a^2} \frac{1}{\sqrt{1 - (r/a)^2}} - \frac{3 F_1}{2\pi a^2} \sqrt{1 - (r/a)^2} \quad (2.79)$$

El círculo interior de la zona de contacto estará bajo tensión de compresión, mientras que la zona anular exterior estará bajo tensión de tracción. El radio de la zona comprimida interior

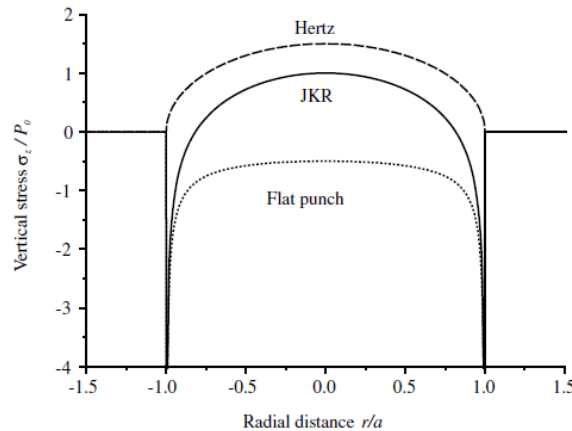


Figura 2.9 La tensión Vertical (presión de contacto) entre una esfera y un semiespacio elástico la formación de un contacto con un radio

Es dado por

$$r' = a \sqrt{1 - \frac{F_1 - F_L}{3F_1}} \quad (2.80)$$

La tasa de liberación de energía está dada por la ecuación.

$$G = \frac{1}{E^*} \frac{(F_1 - F_L)^2}{8\pi a^3} \quad (2.81)$$

$$= \frac{(4a^3 E^*/3R^* - F_L)^2}{8\pi a^3 E^*} \quad (2.82)$$

$$= \frac{E^*}{2\pi a} \left(\delta - \frac{a^2}{R^*} \right)^2 \quad (2.83)$$

Combinando Griffith criterio con la ecuación.

$$(F_1 - F_L)^2 = 8\pi a^3 E^* w_{adh} \quad (2.84)$$

Expresando F_1 y F_L como magnitudes adimensionales $F_1/3\pi w_A R$ Y $F_L/3\pi w_A R$ obtenemos

$$\left(\frac{F_1}{3\pi w_{adh} R^*} - \frac{F_L}{3\pi w_{adh} R^*} \right)^2 = \frac{8\pi a^3 E^* w_{adh}}{(3\pi w_{adh} R^*)^2} = \frac{8a^3 E^*}{9\pi w_{adh} R^{*2}} = \frac{2F_1}{3\pi R^* w_{adh}} \quad (2.85)$$

Esta ecuación cuadrática está resuelta por

$$F_1 = F_L + 3\pi w_{adh} R^* \pm \sqrt{6\pi w_{adh} R^* F_L + (3\pi w_{adh} R^*)^2} \quad (2.86)$$

A partir de la condición de estabilidad que $\partial G/\partial A > 0$ se puede demostrar que sólo el determinante positivo en la ecuación (2.86). Mediante el uso de la ecuación (2.73) a reemplazar con se obtiene la ecuación JKR para el radio de contacto

$$a^3 = \frac{3R^*}{4E^*} \left(F_L + 3\pi w_{adh} R^* + \sqrt{6\pi w_{adh} R^* F_L + (3\pi w_{adh} R^*)^2} \right) \quad (2.87)$$

El primer sumando en esta ecuación es idéntica a la del radio de contacto de Hertz la Segunda y la tercera se deben a la interacción adhesiva y conduce a un radio de contacto mayor en comparación con la adhesión. Mediante el uso de nuevo Griffith, se obtiene la ecuación para la sangría JKR.

$$\delta = \frac{a^2}{R^*} - \sqrt{\frac{2\pi a w_{adh}}{E^*}} \quad (2.88)$$

La relación entre la carga y el radio de contacto viene dada por

$$F_L(a) = \frac{4E^* a^3}{3R^*} - 2\sqrt{2\pi E^* w_{adh} a^3} \quad (2.89)$$

Para una carga externa cero $F_L = 0$, nosotros obtenemos el radio de contacto

con $G = w_{adh}$

$$a_0 = \left(\frac{9\pi w_{adh} R^{*2}}{2E^*} \right)^{1/3} \quad (2.90)$$

Y la indentación

$$\delta_0 = \frac{a_0^2}{3R^*} = \left(\frac{\pi^2 w_{adh}^2 R^*}{E^{*2}} \right)^{1/3} \quad (2.91)$$

El pull-off se produce a una fuerza de carga negativa $F_L = -F_1 = F_{adh}$

obteniendo la fuerza de adhesión

$$F_{adh} = -\frac{3}{2}\pi w_{adh} R^* \quad (2.92)$$

En pull-off, el radio de contacto se da como

$$a_{min} = \left(\frac{9\pi w_{adh} R^{*2}}{8E^*} \right)^{1/3} = 0.63a_0 \quad (2.93)$$

Y la altura del cuello (de indentación negativo) como

$$\delta_{min} = \left(\frac{\pi^2 w_{adh}^2 R^*}{\frac{64}{3} E^{*2}} \right)^{1/3} \quad (2.94)$$

Mientras que el radio de contacto (ecuación 2.93) y la altura del cuello (ecuación 2.94) dependen del módulo de Young reducido E^* , La expresión

para la fuerza de adherencia (Ecuación. 2.92) no depende de las propiedades elásticas de los materiales. Este resultado es contrario a la intuición, ya que para un material blando, una deformación más grande se producirá y el área de contacto será mayor y uno podría esperar un mayor valor de F_{adh} . Sin embargo, cuando se tira de los dos cuerpos en contacto, se recuperará la energía elástica almacenada. Este equilibrio entre el adhesivo y la energía elástica lleva a la independencia del módulo de Young. La fuerza de adhesión dada por la ecuación. (2.92) es menor que el valor calculado por Bradley para materiales rígidos. Puesto que la ecuación. (2.92) no depende del valor de E, También debe mantener durante el plazo de los cuerpos rígidos. Esta clara contradicción dio lugar a fuertes discusiones acerca de la validez de la teoría de JKR.

2.5.2.3 ADHESIÓN DE ESFERAS: TEORIA DMT

Poco después de la introducción de la teoría de JKR, Derjaguin, Muller y Toporov en 1975 [16] vino para arriba con un modelo de contacto alternativa que se conoció como la teoría DMT. Al igual que en el modelo Derjaguin de 1934 [15], se supone que dentro del contacto, las tensiones y deformaciones están dadas por la teoría de Hertz pero esas fuerzas de superficie atractiva que actúa en una zona anular alrededor del contacto (Figura 2.10). La carga adicional inducida por la superficie con fuerza que la llamada zona cohesiva puede ser calculada utilizando la aproximación Derjaguin. Esta fuerza es entonces simplemente aplicada como una carga adicional para obtener la

indentación correcta y el área de contacto de la teoría Hertz. Se supone que las fuerzas de superficie no se deforman las superficies exteriores del área de contacto y por lo tanto el perfil de la superficie es el mismo que para un contacto de Hertz

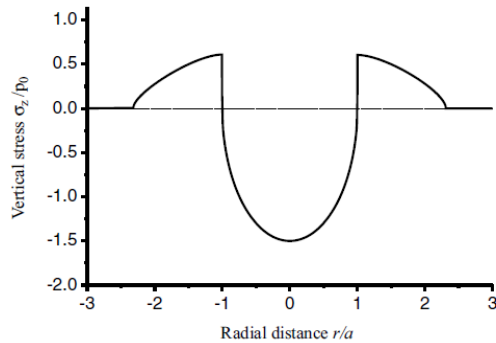


Figura 2.10. El esfuerzo de distribución para el modelo de DMT. En una zona anular fuera del área de contacto, la llamada zona cohesiva, las fuerzas de superficie conducen a un esfuerzo de tensión. Dentro la zona de contacto, el esfuerzo de distribución es como de un contacto Hertziano

El pull-off en la teoría de DMT ocurre en el radio de contacto cero y la fuerza de adhesión es dada por

$$F_{adh} = -2\pi w_{adh} R^* \quad (2.95)$$

En su documento original, DMT utiliza un enfoque termodinámico para calcular la contribución de la energía de adhesión. Ellos encontraron que las fuerzas de superficie dan una contribución adicional de $2\pi w_{adh} R^*$ a la carga normal en indentación a cero disminuye a $\pi w_{adh} R^*$ con el aumento de indentación δ . En un trabajo posterior, los autores utilizaron un cálculo de equilibrio de fuerzas y se encontró que la carga adicional aumenta con la indentación, a partir de un valor de $2\pi w_{adh} R^*$ para una indentación de cero. En sus cálculos en el JKR- transición DMT, Maugis que utiliza un valor fijo de $2\pi w_{adh} R^*$. La mayoría de las referencias de la teoría de DMT en realidad se

refieren a esta formulación de la Teoría de DMT que fue introducido por Maugis.

El radio de contacto a cero carga externa ($FL = 0$) para que la variante de la DMT teoría es

$$a_0 = \left(\frac{3\pi w_{adh} R^{*2}}{2E^*} \right)^{1/3} \quad (2.96)$$

Tenga en cuenta que el valor de la fuerza de adherencia en la teoría de DMT es idéntico al valor obtenido por Bradley y en contradicción con el resultado JKR. Esta discrepancia entre los JKR y DMT teorías causaron cierto debate. Ambas teorías tienen limitaciones obvias. La teoría JKR no tiene en cuenta las fuerzas de superficie fuera de la zona de contacto, pero permite desviaciones de la forma de contacto hertziano. El modelo de DMT tiene en cuenta las fuerzas de superficie fuera de la zona de contacto, pero no las deformaciones debidas a estas fuerzas. Por lo tanto, se podría esperar que el modelo de JKR es más apropiado para el caso de las grandes esferas blandas y energías de superficie elevadas, mientras que el modelo DMT debe ser más adecuada para el caso de las pequeñas esferas rígidas y energías superficiales bajas, donde deformaciones cerca de la zona de contacto deben ser pequeños. Este fue puesto en una base más cuantitativa por Tabor en 1977, que reconoció que una consecuencia de la formación del cuello en la teoría JKR es que la anchura del hueco aumenta abruptamente fuera del contacto, haciendo que las fuerzas de superficie fuera de la zona de

contacto sean ineficaces. Él llegó a la conclusión de que la teoría JKR debe aplicarse si la altura del cuello es de orden o mayor que el rango de la acción de las fuerzas de superficie. Él introdujo el llamado parámetro Tabor.

$$\mu_T = \left(\frac{w_{adh}^2 R^*}{E^* D_0^3} \right)^{1/3} \quad (2.97)$$

Que es la relación entre el cuello alto a la separación (ecuación 2.94) y el rango típico de la fuerzas superficiales, que es igual a el equilibrio atómico de distancia z_0 . Para valores de $\mu_T \ll 1$, la teoría DMT debería ser válida y para $\mu_T \gg 1$, la teoría de JKR debería ser aplicable. En 1980, Muller demostró por cálculos numéricos usando una interacción potencial de Lennard-Jones entre las moléculas que hay por lo tanto una transición entre las dos teorías y que es gobernado por el valor del parámetro μ_T .

2.6 ANALISIS DE RUGOSIDAD PARA SUPERFICIES HIDROFOBICAS Y SUPERHIDROFOBICAS

2.6.1 ÁREA DE CONTACTO

El estudio de área real de contacto es una parte integral de la ciencia de la fricción y el desgaste. Es conocido que las superficies de los cuerpos sólidos no son idealmente lisas. Al maquinar los materiales de ingeniería o al obtener superficies directamente de otros procesos tecnológicos, aparecen en la superficie microrrelieves o rugosidad superficial. Durante la explotación de estos microrrelieves no desaparecen, aunque experimentan cambio, se

reconocen actualmente dos tipos de desviaciones de perfil de la superficie ideal: la rugosidad superficial y la ondulación.

Cuando dos superficies reales entran en contacto, éste no es continuo y sólo ciertas partes de la superficie soportan la carga aplicada. La suma de estas áreas discretas de contacto forma el área real de contacto. De acuerdo con esto, el área real de contacto define las partes de la superficie donde existe una fuerte interacción entre los cuerpos. Consecuentemente, si otros factores se mantienen, la fuerza de fricción estará directamente relacionada con el área de contacto.

El daño superficial de los sólidos durante el deslizamiento (desgaste) está también estrechamente relacionado con la magnitud de área real de contacto, ya que los elementos sometidos a esfuerzos en las capas cercanas a la superficie se determinan por las dimensiones de dicha área.

La formación de ésta bajo la carga aplicada ocurre como resultado de la penetración o aplastamiento de las microasperezas individuales, y mientras mayor será la deformación, mayor será el área real de contacto. La determinación de contacto es importante para calcular el área real de contacto.[17]

2.6.2 RUGOSIDAD

La rugosidad superficial consiste en el conjunto de irregularidades que presenta la superficie de una pieza. Esta prueba se realiza en una sección

definida de la pieza, donde se espera haber logrado el acabado final de la pieza. Cabe mencionar que no importa que tan pulidas estén las piezas, siempre va a tener irregularidades en su superficie.

La rugosidad se mide en micrómetros, o popularmente llamado micras, debido a que en si es la medida de la distancia entre la deformidad y el plano en el cual debería estar.

Generalmente se pueden clasificar las rugosidades en dos tipos:

- ✓ Rugosidad Hidráulica: es la rugosidad que se da en las paredes de los canales y las tuberías, dependiendo del material con el que se construyen, el acabado final y el tiempo de uso.
- ✓ Rugosidad Mecánica: popularmente llamada rugosidad superficial, y depende meramente del acabado final o del aspecto externo que se necesite en la pieza.[18]

Parámetros de rugosidad.

Hay muchos parámetros que nos sirven para medir la rugosidad, y todos ellos se pueden clasificar en 3 tipos fundamentales:

- ✓ Respecto a la dirección de las alturas
Desviación media aritmética del perfil, altura de las irregularidades en diez puntos, altura de una cresta del perfil, profundidad de un valle del perfil, altura de una irregularidad del perfil, etc.

- ✓ Respecto a la dirección transversal
- ✓ Respecto a la forma de las irregularidades [19]

2.6.2 RECOMENDACIONES PRÁCTICAS PARA MEDIR LA RUGOSIDAD DE UNA SUPERFICIE

De acuerdo con la norma ISO 1302-1978, las especificaciones del acabado superficial deberán colocarse en relación con el símbolo básico como se muestra a continuación:

a: Valor Ra de rugosidad en micrones o micro pulgadas o número de grados de rugosidad N1 a N12

b: Método de producción, tratamiento o recubrimiento

c: Longitud de muestreo

d: Dirección de marcado

e: Cantidad que se removerá mediante maquinado

f: Otros parámetros de rugosidad (entre paréntesis)

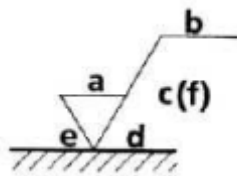


Figura 2.11 Símbolo de representación de rugosidad

Sin embargo es muy común encontrar sólo una indicación como la siguiente:

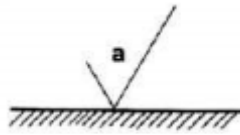


Figura 2.12 Símbolo de representación de rugosidad reducida

Por lo que a continuación se dan recomendaciones prácticas de cómo proceder en esos casos:

1. Determinar si la medición será en μm o en $\mu\text{pulgadas}$.
2. Como se indicó arriba, si no se menciona ningún parámetro en especial, se entenderá que la medición será con el parámetro R_a .
3. El valor numérico mostrado indicará el valor máximo admisible y cualquier valor menor será aceptable.
4. La longitud de muestreo (o valor de cut-off) que deberá utilizarse, si no se especifica ninguna, será 0,8 mm o .030 pulgadas.
5. La longitud de evaluación deberá fijarse igual a 5 veces la longitud de muestreo.
6. La medición se hará perpendicular a las marcas del maquinado, sino hay una dirección preferencial, será necesario realizar tres mediciones en posiciones angulares diferentes y reportar el mayor valor.
7. Los parámetros más utilizados son R_a , R_z , y R_y , por lo que pueden encontrarse en cualquier rugosímetro. Sin embargo los dos últimos están

definidos en forma diferente en las normas DIN y en las normas JIS e ISO, por lo tanto, habrán de seleccionarse de acuerdo con los valores que se requieran.

8. Cuando este indicado un parámetro de rugosidad diferente a los anteriores, debe contarse con un rugosímetro capaz de medirlo. No existen factores para realizar conversiones de un parámetro a otro.

El principal criterio de rugosidad (R_a), puede indicarse con el correspondiente número de grado de rugosidad de acuerdo a la tabla siguiente, para evitar la mala interpretación de valores numéricos, los cuales pueden anotarse con diferentes unidades (micrones o micro pulgadas).

Valores de rugosidad R_a		Números de grados de rugosidad
μm	$\mu\text{pulgadas}$	
50	2000	N 12
25	1000	N 11
12.5	500	N 10
6.3	250	N 9
3.2	125	N 8
1.6	63	N 7
0.8	32	N 6
0.4	16	N 5
0.2	8	N 4
0.1	4	N 3
0.05	2	N 2
0.025	1	N 1

Tabla 2.1 Valores de rugosidad y sus grados de rugosidad

[2] R_a caracteriza la rugosidad promedio, y la rugosidad de la raíz media cuadrada R_q . Se considera un perfil de altura superficial $z(x)$ sobre la longitud L , en la cual los perfiles de altura son medidos desde una línea media. La rugosidad R_a se define como [2]:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z - M_a| dx \quad (2.98)$$

Del cual m_a es:

$$m_a = \frac{1}{L} \int_0^L z dx \quad (2.99)$$

La rugosidad de la raíz media cuadrada se define como [2]

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2 dx} \quad (2.100)$$

La variación de la distribución, se caracteriza por la desviación estándar de la altura de la superficie desde la línea central, σ , la cual se define como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (z - m_a)^2 dx} = \sqrt{R_a^2 - m_a^2} \quad (2.101)$$

En muchos casos, R_a y σ son intercambiables, y para superficies Gaussianas, tal que

$$\sigma \sim \sqrt{\frac{\pi}{2}} R_a \sim 1.25 R_a \quad (2.102)$$

2.6.3 ÁNGULO DE CONTACTO

Una de las propiedades cruciales de la superficie de los materiales en micro/nanoescala es la aplicación de la no humedad o la hidrofobicidad. La humedad es caracterizada por el ángulo de contacto, que es el ángulo entre las superficies de sólido y líquido. Si el líquido humedece la superficie, el

valor del ángulo de contacto es $0 \leq \theta \leq 90^\circ$, mientras si el líquido no humedece la superficie (referida como líquido no humectante o superficie hidrofóbica), el valor del ángulo de contacto es $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$. Una superficie es considerado superhidrofóbica, si θ esta cerca a 180° . El ángulo de contacto depende de varios factores, tal como la rugosidad y la manera de la superficie de preparación, y de la limpieza [21,22,23,24].

Wenzel desarrollo un modelo, que está basado en la consideración de la energía de decremento neta durante la extensión de una gota sobre una superficie rugosa [25]. Una superficie rugosa ha mayor interfaz de área solido-líquido, dará lugar a una mayor energía neta y esto es responsable para el incremento del ángulo de contacto para una superficie de hidrofobicidad y el decremento para la superficie hidrofílica. Una alternativa del modelo fue desarrollado por Cassie y Baxter[26], quien considero una composición de interfaz solido-liquido-aire, que puede ser formado por muchas superficies rugosas debido a una posible formación de cavidades, y un efecto al ángulo de contacto.

Ellos encontraron que para líquidos humectantes el ángulo de contacto decrece con incrementos de rugosidad, mientras para líquidos no humectantes esto incrementa. [27]

2.6.3.1 SUPERFICIE LISA

Es bueno saber que la superficie de átomos y moléculas de los líquidos o sólidos tienen energía por encima que de los átomos similares y moléculas en el interior, que resultan en tensión superficial o libre energía superficial, empezando una importante propiedad superficial. Esta propiedad es caracterizada cuantitativamente por la tensión superficial o libre energía superficial γ , que es igual al trabajo, que es requerido para crear una unidad de área de la superficie a volumen constante y temperatura. La unidad de γ es J/m^2 o N/m y esto puede ser interpretado como energía por unidad de superficie de área o como fuerza de tensión por unidad longitud de una línea a la superficie. Cuando un sólido (S) está en contacto con líquido (L), la atracción molecular reducirá la energía del sistema por debajo que por las dos superficies separadas. Esto debe expresarse por la ecuación de Dupré Ecuación (2.52)

$$W_{SL} = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL}$$

$$\gamma_{SL} = (\sqrt{\gamma_{SA}} - \sqrt{\gamma_{LA}})^2 \quad (2.103)$$

Donde W_{SL} es el trabajo de adhesión por unidad de área entre las dos superficies, γ_{SA} y γ_{SL} son las energías superficiales (tensión superficial) del sólido contra aire y líquido, y γ_{LA} es la energía superficial (superficie de tensión) de líquido contra aire [21,22]

Si una gotita de líquido es puesto sobre una superficie sólida, el líquido y la superficie sólida reunido bajo el equilibrio a un ángulo característico llamado el ángulo de contacto estático θ_0 . El ángulo de contacto puede ser determinado para la condición de la energía total del sistema siendo minimizado. La energía total E_{tot} es dado por

$$E_{tot} = \gamma_{LA}(A_{LA} + A_{SL}) - W_{SL}A_{SL} \quad (2.104)$$

Donde A_{LA} y A_{SL} son el área de contacto del líquido con el sólido y el aire respectivamente. Esto es asumido que la gota es suficientemente pequeña para que la gravitación de energía potencial pueda ser despreciado. A el equilibrio de $E_{tot} = 0$, como sigue

$$\gamma_{LA}(dA_{LA} + dA_{SL}) - W_{SL}A_{SL} = 0 \quad (2.105)$$

Para una gota de volumen constante, esto es fácil de demostrar, usando consideraciones geométricas, que

$$\frac{dA_{LA}}{dA_{SL}} = \cos \theta_0 \quad (2.106)$$

Combinando las ecuaciones 2.52, 2.105 y 2.106, la llamada ecuación de Young para el ángulo de contacto es obtenido

$$\cos \theta_0 = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (2.107)$$

La ecuación 2.107 proporciona con el valor del ángulo de contacto estático para dar superficies de tensión.

2.6.3.2 INTERFAZ COMPUESTA

Para obtener una superficie rugosa, un compuesto sólido-líquido-aire interfaz puede formar bolsas de aire en los valles entre las asperezas con el área fraccional geométrica plana de la interfaces sólido-líquido y sólido-aire bajo la gota f_{SL} y $1 - f_{SL}$, respectivamente. Transición a la interfaz de material compuesto del ángulo de contacto aumenta y disminuye drásticamente sólido-líquido del área de contacto, y por lo tanto disminuye la adhesión de líquido a sólido y CAH, lo que permite que la gota para rodar fácilmente a lo largo de la superficie sólida [28]. Cassie y Baxter [27] encontró que para las interfaces sólido-líquido y sólido-aire fraccionarios, la ángulo de contacto está dada por

$$\cos \theta = R_f f_{SL} \cos \theta_0 - 1 + f_{SL} \quad (2.108)$$

La ecuación 2.114 puede ahora considerarse un caso especial de la ecuación 2.108 con $f_{SL} = 1$ (no hay aire bajo la gota).

Desde el trabajo de adhesión es proporcional al área de contacto entre el sólido y el líquido, para una interfaz compuesta, la adhesión de histéresis es proporcional al área sólido-líquido $\Delta W = f_{SL} R_f \Delta W_0$, donde ΔW_0 es adhesión de histéresis para una superficie suave. La adhesión de histéresis es relacionada al CAH, aunque no lo hace definir unívocamente más tarde. Hay muchos factores que afectan el CAH, incluyendo la adhesión de histéresis, rugosidad de superficie y heterogeneidad. Para un cálculo teórico exacto del

CAH, un análisis termodinámico de energía de barreras para una gota en movimiento sería requerido [28], que es un problema complicado en el caso de la geometría tridimensional. Asumimos que el CAH es igual al plazo correspondiente del efecto de la rugosidad de superficie, H_r . Asumiendo también que la ecuación (2.108), diferencia de cosenos del avance y el retroceso de ángulos es relacionado para las diferentes superficies suaves nominales, θ_{adv0} y θ_{rec0} , como

$$\begin{aligned} \cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec} &= \frac{\Delta W}{\gamma_{LA}} = \frac{R_f f_{SL} \Delta W_0}{\gamma_{LA}} \\ &= R_f f_{SL} (\cos \theta_{adv0} - \cos \theta_{rec0}) + H_r \end{aligned} \quad (2.109)$$

Parámetro no dimensional H_r es responsable por el efecto de fijado de los bordes afilados. Debería asumirse ser proporcional para la densidad de bordes filosos por unidad de área. En el caso de pequeño H_r , se observó desde Ecuaciones (2.108),(2.109) ese decremento $f_{SL} \rightarrow 0$ resultado en incremento CA ($\cos \theta \rightarrow 1, \theta \rightarrow \pi$) y decremento CAH ($\cos \theta_{adv0} - \cos \theta_{rec0} \rightarrow 0$). En el caso limitado de muchas pequeñas áreas de contacto fraccional sólido-líquido debajo de la gota, cuando el CA es largo ($\cos \theta \approx -1 + (\pi - \theta)^2 / 2; \sin \theta \approx \theta - \pi$) y CAH es pequeño $\theta_{adv} \approx \theta \approx \theta_{rec}$, ecuaciones (4) y (5) es reducido a

$$\pi - \theta = \sqrt{2f_{SL}(R_f \cos \theta_0 + 1)} \quad (2.110)$$

$$\begin{aligned} \cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec} &= R_f f_{SL} \frac{\cos \theta_{a0} - \cos \theta_{r0}}{-\sin \theta} \\ &= R_f \sqrt{f_{SL}} \frac{\cos \theta_{a0} - \cos \theta_{r0}}{\sqrt{2(R_f \cos \theta_0 + 1)}} \end{aligned} \quad (2.111)$$

Para la interfaz homogénea, $f_{SL} = 1$, mientras para una interfaz compuesta f_{SL} es un número pequeño. Es observado desde Ecuaciones (2.108)-(2.11) que para una interfaz homogénea, incremento de rugosidad (alta R_f) conduce a incrementos de CAH (valores altos de $(\theta_{adv} - \theta_{rec})$), mientras para la interfaz compuesta, pequeños valores de f_{SL} proporciona con tanto alto CA y pequeño CAH. Por lo tanto la interfaz compuesta es esencial para la superhidrofobicidad.

El estado de superhidrofobicidad, corresponde a la interfaz compuesta, es probablemente para existir solo para materiales hidrofóbicos, desde otra manera sería energéticamente rentable para el líquido extenderse y llenar los valles.

2.6.3.2.1 ESTABILIZACIÓN DE LA INTERFAZ COMPUESTA

Tres factores pueden destruir la interfaz compuesta. Primero, las ondas capilares a la interfaz LA debe desestabilizar la interfaz compuesta (Fig.2.13), y sus efectos son más pronunciados para pequeñas asperezas con más alta comparación con amplitud de ola. Segundo, nanogotas pueden condensarse y acumularse en los valles entre asperezas y eventualmente destruir la

interfaz compuesta. Cheng et al. [29] observo condensación de tamaños submicron de gotas sobre una superficie de hoja de loto y encontró que las gotas tienden a condensare a áreas adyacentes para baches (es decir en los valles) y tienen CA para más bajas que 90° . Esta observación es demostrada que las gotas de condensación en los valles no son necesario conducir para la interfaz compuesta y puede servir además como una evidencia de la importancia de la interfaz compuesta. También causo una discusión sobre si las superficies superhidrofobicas son siempre repelentes al agua [30,31]. Cuando la interfaz compuesta es destruida y hay espacios entre las asperezas son llenos con agua, es altamente improbable que sea formado otra vez porque la transición de homogéneo a interfaz compuesto requiere energía larga de activación. Tal transición nunca ha sido observado [32].

Tercero, cada superficie hidrofobica es usualmente no homogénea químicamente y puede tener puntos hidrofílico. Se sabe de experimentos que para las gotas de tamaño submicron, el valor del CA es usualmente más pequeño que para las gotas a la microescala Checco et al.[33] sugirió que la superficie con falta de homogeneidad es responsable, desde nanogotas que tienden a sentarse a la más alta superficie libre de energía (mas hidrofílico) puntos y así tienen bajas CAs. Su simulación fenomenológica numérica ha mostrado buen acuerdo con datos experimentales.

Para garantizar que el equilibrio proviene con un local mínimo y no máximo de la energía total, $d^2W > 0$, con rendimientos

$$d^2W = d^2A_{SL} \left[\cos \theta_0 - \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \right] \gamma_{SL} + dA_{LA} d(\cos \theta) > 0 \quad (2.112)$$

Usando ecuación 2.112 que satisface al equilibrio, y el factor que $\cos \theta$ decrementa monótonamente con θ al dominio de nuestro interés, $0 < \theta < 180^\circ$, dando

$$dA_{SL} d\theta_0 < 0 \quad (2.113)$$

Basado en Ecuación 2.113 para la interfaz a ser estable, el valor del CA podría disminuir cuando la interfaz líquido-aire avance, mientras para retroceso de líquido el CA podría incrementar. Para una superficie dos-dimensiones, cambio de ángulo es igual al cambio de la pendiente de la superficie, y si la configuración es estable o no depende en el signo de curvatura de la superficie. La convección de superficie (con protuberancias) conduce a una interfaz estable, mientras la superficie cóncava (con surcos) conduce a una inestable interfaz. Así, la superficie con protuberancias pueden actualmente fijar la interfaz líquido-aire incluso para superficies hidrofílicos.

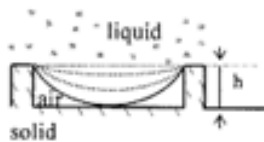


Figura 2.13. La desestabilización de la interfaz de material compuesto debido a la creciente amplitud de una onda capilar interface líquido-aire. Si amplitud de la onda es suficientemente alto como para que toque el valle entre asperezas, el líquido puede llenar el valle.

2.6.3.3 EFECTO DE SUPERFICIE DE ÁREA SOBRE EL ÁNGULO DE CONTACTO PARA UNA SUPERFICIE RUGOSA

La ecuación de Young es válida solo en el caso de una superficie sólida lisa. Si la superficie es rugosa, la rugosidad afecta el ángulo de contacto en dos maneras: debido al incremento del área de contacto A_{SL} y debido al efecto de bordes afilados. Nosotros consideraremos el efecto de la primera área de contacto.

Si el tamaño de la gota es pequeña comparada al tamaño típico de la forma de la rugosidad, la distribución de la rugosidad no afectaría el ángulo de contacto. Nos deja considerar una superficie sólida rugosa con un tamaño típico de formas de rugosidad más pequeño que el tamaño de una gota (sobre el orden de unos cientos de micras o más grandes), que garantizan la validez de la ecuación de Young, dándose cuenta que el efecto de tensión interfacial debe ser una función compleja de la superficie de rugosidad. Para el caso de una gota sobre una superficie de rugosidad, podría ser modificado como [34]

$$\cos \theta = \frac{dA_{LA}}{dA_F} = \frac{A_{SL}}{A_F} \frac{dA_{LA}}{dA_{SL}} = R_f \cos \theta_0 \quad (2.114)$$

Donde θ es el ángulo de contacto para la superficie rugosa, A_F es el área de contacto liso sólido-líquido o una proyección del área sólido-líquido A_{SL} sobre el plano horizontal. R_f Es un factor de rugosidad definido como

$$R_f = \frac{A_{SL}}{A_F} \quad (2.115)$$

La ecuación 2.114 muestra que si el líquido moja una superficie plana ($\cos \theta_0 > 0$), esto mojará también la superficie rugosa con un ángulo de contacto de $0 < \theta_0$, desde $A_{SL}/A_F > 1$. Además, para líquido no humectante ($\cos \theta_0 < 0$), el ángulo de contacto con una superficie de rugosidad sería más grande que con una superficie plana, $\theta > \theta_0$. La dependencia del ángulo de contacto sobre el factor de rugosidad es presentado en la figura para diferentes valores de θ_0 .

2.6.3.4 COMPOSICIÓN DE INTERFAZ SÓLIDO-LÍQUIDO-AIRE

Esto es conocido que la ecuación 2.114 es válido solo para valores moderados de R_f , cuando $-1 \leq R_f \cos \theta_0 \leq 1$. Para altas rugosidades, un líquido humectante sería completamente absorbido por las cavidades de las superficies rugosas. Un líquido no humectante no puede penetrar dentro de cavidades superficiales con grandes pendientes, resultando una formación de paquetes de aire, conduciendo a una interface de composición sólido-líquido-aire, se muestra para el diente de sierra y perfil liso en la figura 2.14a. La zona de contacto sólido-líquido es situada en los picos de las asperezas. Mientras los picos de aire y zonas de contacto sólido-área son en los valles. El área de contacto sólido-líquido no aumentara aún más con el aumento de la rugosidad [35]

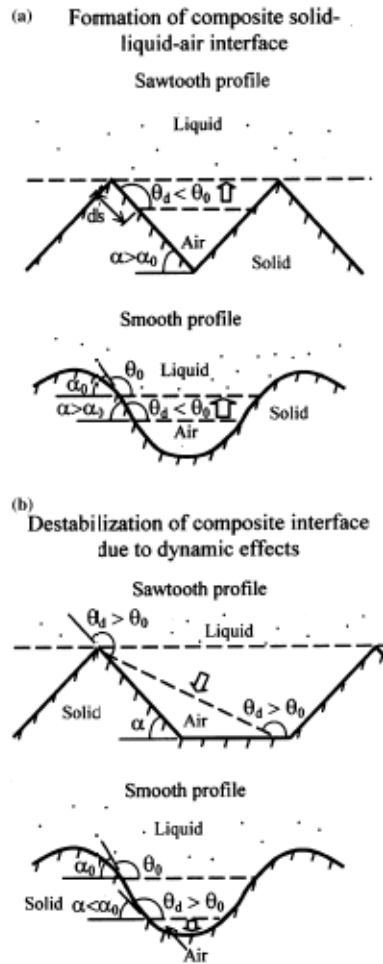


Figura 2.14 Una formación de una interfaz aire-líquido-sólido compuesta por diente de sierra y los perfiles lisos y b desestabilización de la interfaz de material compuesto para el diente de sierra y los perfiles lisos debido a efectos dinámicos. Ángulo de contacto dinámico $\theta_d > \theta_0$ corresponde al avance de interface líquido-aire, mientras $\theta_d < \theta_0$ corresponde a retroceso de la interfaz

Para el plano del área fraccional geométrico de la interfaz sólido-líquido y líquido-aire debajo la gota, f_{SL} y f_{LA} , el área plana de la interfaz compuesta es

$$A_C = f_{SL}A_C + f_{LA}A_C = R_f A_{SL} + f_{LA}A_C \quad (2.116)$$

En orden a calcular el ángulo de contacto en una manera similar a la derivación de la ecuación 2.114, el área diferencial de la interfaz líquido-líquido debajo de la gota, $f_{LA} dA_C$, podría ser sustraído de la diferencial del área total líquido-aire dA_{LA} , que responde

$$\begin{aligned}\cos \theta &= \frac{dA_{LA} - f_{LA}dA_C}{dA_C} = \frac{dA_{SL} dA_F dA_{LA}}{dA_F dA_C dA_{SL}} - f_{LA} \\ &= R_f f_{SL} \cos \theta_0 - f_{LA}\end{aligned}\quad (2.117)$$

De acuerdo a la ecuación 2.115, en el límite alto de R_f , f_{SL} se aproxima a cero, mientras f_{LA} se aproxima a la unidad, y por lo tanto, θ se aproxima a 180° . Sin embargo, el modelo Cassie-Baxter no proporciona ninguna forma particular de la dependencia de f_{SL} y por lo tanto, θ se aproxima a 180° . Sin embargo, la Cassie-Baxter modelo no proporciona ninguna forma particular de la dependencia de f_{SL} y f_{LA} de R_f y no explica bajo cuales son las condiciones de las formas de interfaz de material compuesto. [36] mostró que la homogénea y las interfaces de compuestos corresponden a los dos metaestable estados de una gota. A pesar de que puede ser geoméricamente posible para el sistema para convertirse en material compuesto, puede ser energéticamente rentable para el líquido para penetrar en valles entre asperezas y para formar la interfaz homogénea. Los análisis antes mencionados no hacen proporcionar una respuesta, cuál de los dos posibles configuraciones, homogénea o compuesta, se forma realmente.

La ecuación 2.115 no debería ser usada para predecir el ángulo de contacto, ya que se ignorando la posibilidad de estabilización de la interfaz compuesta. Se sugiere, que un enfoque estocástico se desarrolle con cuenta para la

posibilidad de una estabilización de interfaz compuesta y diferentes probabilidades de estados metaestable diferentes.

2.6.3.5 EFECTO DE LOS BORDES AFILADOS Y CAMBIO DE LA PENDIENTE DE LA SUPERFICIE

Un borde afilado puede fijar la línea de contacto de un sólido, líquido y aire (también conocido como la “tripe línea”) a una posición lejos para el equilibrio estable, es decir, a ángulos de contacto diferentes de θ_0 . Este efecto es mostrado en el dibujo inferior de la Figura 2.15, que muestra una gota, propagándose a lo largo de una superficie sólida con surcos.

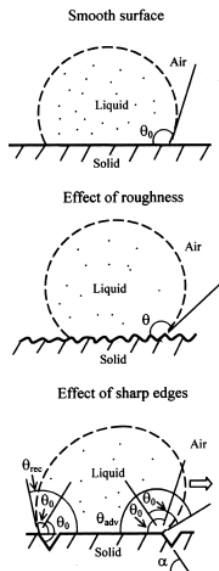


Figura 2.15 Gotas de líquido en contacto con una superficie sólida-liso superficie, ángulo de contacto θ_0 , superficie rugosa, ángulo de contacto θ , y un superficie con bordes afilados. Para una gota se mueve de izquierda a derecha en un borde afilado (que se muestra con una flecha), el ángulo de contacto en un borde afilado puede ser cualquier valor entre el ángulo de contacto con la horizontal avión y con el plano inclinado. Este efecto resulta en diferencia de avance ($\theta_{adv} = \theta_0 + \alpha$) y retroceso ($\theta_{rec} = \theta_0 - \alpha$) contacto ángulos.

El cambio de la pendiente de superficie (α) en el borde es la razón, que causa el fijando. Porque del fijando, el valor del ángulo de contacto al frente de la gota (dinámica máxima del avance del ángulo de contacto o $\theta_{adv} = \theta_0 + \alpha$) es más grande que θ_0 , mientras el valor del ángulo de contacto en la

parte trasera de la gota (dinámica máxima de retroceso de ángulo de contacto o $\theta_{rec} = \theta_0 - \alpha$) es más pequeño que θ_0 , este fenómeno es conocido como el ángulo de contacto de histéresis [37,36,35]. Un dominio de histéresis del ángulo de contacto está así definido por la diferencia $\theta_{adv} - \theta_{rec}$. El líquido puede viajar fácilmente a lo largo de la superficie si el ángulo de contacto de histéresis es pequeño.

La transición a la interfaz compuesta sólido-líquido-aire, que fue considerado anteriormente, resulta en decremento del área de contacto sólido-líquido, por lo que el líquido entra en contacto con el sólido en los picos de las asperezas, donde el cambio en pendiente es pequeño y el efecto de fijado de la triple línea es menos pronunciado. Por lo tanto, la transición a la interfaz compuesta puede disminuir el ángulo de contacto de histéresis, de modo que una gota podría moverse fácilmente.

2.6.3.6 CALCULO DEL ÁNGULO DE CONTACTO PARA SELECCIÓN DE SUPERFICIES RUGOSAS Y OPTIMIZACIÓN DE SUPERFICIE

El modelo propuesto combina el efecto de área de superficie, posiblemente la formación de interfaz compuesta y el efecto de bordes afilados. Varias superficies rugosas seleccionadas son consideradas, mostrado en fig 2.16.

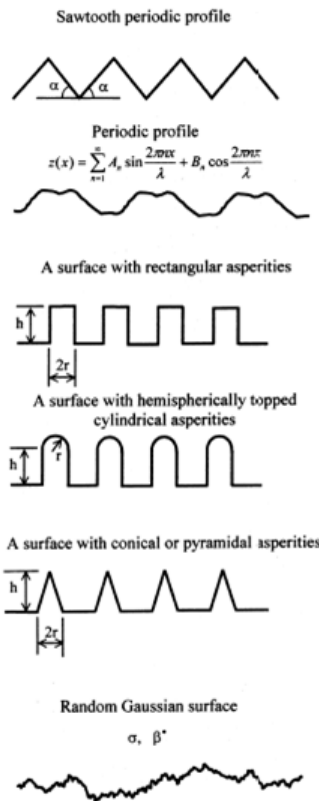


Figura 2.16 Esquemas de varias superficies de rugosidad.

2.6.3.6.1 PERFILES PERIÓDICOS DOS-DIMENSIONAL

- Perfil periódico diente de sierra

El factor de rugosidad es calculado como:

$$R_f = \frac{A_{SL}}{A_F} = (\cos \alpha)^{-1} \quad (2.118)$$

Un incremento de α arriba del nivel crítico α_0 , resultara una transición de un contacto completo sólido-líquido a una composición de interfaz sólido-líquido-aire. Substituyendo el valor del borde $\alpha = \alpha_0$, el valor de θ , que corresponde a α_0 , puede ser obtenido, lo que da, que el valor crítico α_0 , corresponde al ángulo de contacto $\theta = 180^\circ$. Esto significa que por incremento el ángulo de

diente va hacia el valor crítico, una superficie como el ángulo de contacto aproximadamente 180° puede estar producida, para un dado θ_0 . Sin embargo, el borde afilado, que debe conducir a fijar el la triple línea, hace el perfil de diente de sierra indeseable

- Perfil periódico

Para una general forma de la superficie $z(x,y)$ el factor de rugosidad calculado a partir de la serie de Fourier

$$R_f = 1 + \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \sqrt{1 + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} A_n n \cos \frac{2\pi nx}{\lambda} - B_n n \sin \frac{2\pi nx}{\lambda} \right)^2} dx \quad (2.119)$$

Esto es posible a determinar, si la interfaz compuesta es posible, considerando el borde del perfil. En orden para la interfaz compuesta a forma, el valor absoluto del borde debe exceder el ángulo crítico α_0 , En cualquier punto

$$\left| \frac{2\pi}{\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} A_n n \cos \frac{2\pi nx}{\lambda} - B_n n \sin \frac{2\pi nx}{\lambda} \right| > \tan(\alpha_0) = \tan(-\theta_0) \quad (2.130)$$

2.6.3.6.2 SUPERFICIES TRES-DIMENSIONALES

- Colección de asperezas de formas idénticas y tamaños

Vamos a considerar una superficie rugosa con asperezas rectangulares, que tiene una fundación cuadrado como lado $2r$ y altura h (Figura 2.15)

El factor de rugosidad es

$$R_f = 1 + 8\eta rh = 1 + 2p^2 \frac{h}{r} \quad (2.131)$$

Donde p es un parámetro embalaje, que caracteriza asperezas en paquetes como una base cuadrada, $p = 2r\sqrt{\eta}$. El paquete de parámetro es igual a la fracción de la superficie de área, que es cubierto por asperezas.

En una manera similar R_f puede ser calculado para asperezas con base cilíndrica de alto h y superior semiesférica de radio r (Figura 2.15) El factor de rugosidad se encuentra

$$R_f = 1 + \eta\pi r^2 \left(1 + \frac{2h}{r}\right) = 1 + p^2 \left(1 + \frac{2h}{r}\right) \quad (2.132)$$

Donde el paquete de parámetro, para asperezas con una base circular, es $p = r\sqrt{\pi\eta}$. Para asperezas cónicas de altura h , radio r y lado longitud $L = \sqrt{h^2 + r^2}$ (Figura 2.15) El factor de rugosidad es el siguiente

$$R_f = 1 + p^2 \sqrt{1 + \left(\frac{h}{r}\right)^2} \quad (2.133)$$

Donde el parámetro empaquetado, para asperezas con una base circular, es $p = r\sqrt{\pi\eta}$. Para asperezas piramidales con base cuadrada de ancho $2a$ y altura h , la cantidad correspondiente está dada por la ecuación anterior pero modificando el paquete de parámetro para asperezas con una base cuadrada es $p = 2r\sqrt{\eta}$. La dependencia del ángulo de contacto en el radio normalizado de las asperezas (tomando como p) para $\theta_0 = 120^\circ$ y por diferentes relaciones de h/r es presentado en Figura 2.16, para asperezas

rectangular, hemisféricamente cubierto, cónico y piramidal. Es observado que, con un incremento de p , el valor del ángulo de contacto incrementa y alcanza 180° .

Para asperezas rectangular, hemisféricamente cubierto, cónico y piramidal, el significado del valor absoluto de la pendiente, m , es igual a la densidad de las asperezas y las veces de proyección de área el valor absoluto promedio de la pendiente (igual a dos veces la relación de aspectos)

$$m = \eta\pi r^2 \left(\frac{h}{r}\right) = \eta\pi hr \quad (2.134)$$

El valor crítico puede ser encontrado, usando un enfoque similar como una derivación de Eq.15

$$m_0 = \eta\pi hr = \tan(180 - \theta_0) = \tan(-\theta_0) \quad (2.135)$$

Debe demostrarse que, para el valor seleccionado de $\theta_0 = 120^\circ$, para asperezas rectangular, cubierto hemisféricamente, cónico y piramidal, el ángulo de contacto debe aproximarse 180° desde el valor crítico de rugosidad es alcanzado por los valores de $\frac{h}{r}$ mostrado en Figura 2.17

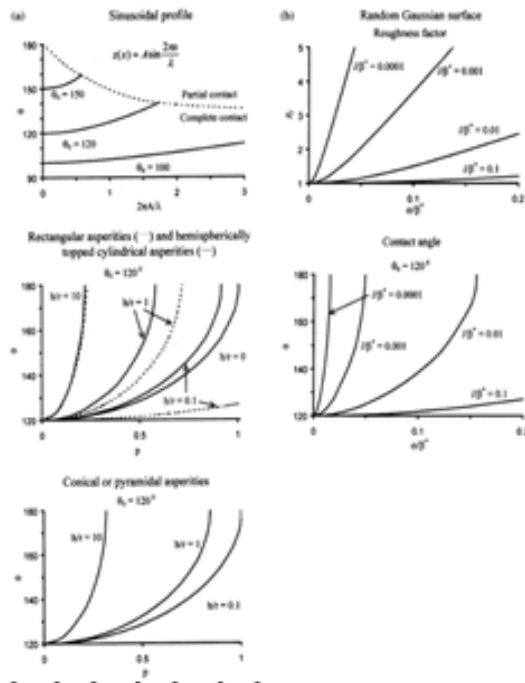


Figura 2.17 a) ángulo de contacto para superficie rugosa (h) como una función de los parámetros de la superficie para la superficie con perfil sinusoidal, rectangular (línea punteada) /semiesférica rematada, cilíndrica (línea continua) y cónica / piramidal asperezas, b) Dependencia de la rugosidad factor de (Rf) y el ángulo de contacto para superficie rugosa (h) de la rugosidad parámetros para una superficie gaussiana

- Superficie de rugosidad al azar

Una superficie rugosa es descrita por solo dos parámetros: La desviación estándar de altas asperezas, β^* es un parámetro especial y que puede ser visto como una medida de la aleatoriedad. La alta correlación, β^* , es responsable de la escala horizontal de la superficie, mientras σ para escalas verticales de la superficie. La rugosidad medida es dependiente en la medición de límite de longitud de onda corta y la longitud de onda larga [22,23].

El valor absoluto de la pendiente de una superficie Gaussiana también tiene una distribución Gaussiana como el significado

$$m = \frac{\sigma}{l} \sqrt{\frac{1 - \left[\exp\left(-\frac{\beta^*}{l}\right)\right]^2}{\pi}} \quad (2.136)$$

Donde l es el intervalo de muestreo o de corta longitud de onda límite, que es una distancia entre los puntos de datos durante una medida [38] Para una superficie, el intervalo de muestreo viene dada por una baja longitud de onda límite de la rugosidad de la gaussiana, y es comparable con las dimensiones atómicas.

El factor de rugosidad puede ser calculado como

Para pequeños l/β^*

$$R_f \approx \sqrt{1 + 2 \left(\frac{\sigma}{\beta^*}\right)^2 \frac{2}{\pi(1/\beta^*)}} \quad (2.138)$$

Para valores pequeños de $(\sigma^2/l\beta^*)$

$$R_f \approx 1 + \frac{2}{\pi} \left(\frac{\sigma}{\beta^*}\right)^2 \left(\frac{\beta^*}{l}\right) \quad (2.139)$$

En orden a estimar el valor crítico de parámetros de rugosidad, nosotros asumimos, como en la subsección previa, que el valor promedio absoluto de la pendiente superficial es responsable por la transición para la interfaz compuesto sólido-líquido-aire. El valor absoluto de la pendiente es dada por Ecuación 2.140, también, en una manera similar, el valor crítico de la superficie de rugosidad Gaussiana parámetros es

$$m = \frac{\sigma}{l} \sqrt{\frac{1 - \left[\exp\left(-\frac{\beta^*}{l}\right)\right]^2}{\pi}} = \tan(-\theta_0) \quad (2.140)$$

Es observado, que ambas el factor de rugosidad y el ángulo de contacto debe aproximarse a 180° anterior a el valor crítico de parámetros de rugosidad son alcanzados por los valores de σ/β^* y l/β^* mostrado. $\sigma/\beta^* \ll 0.1$ y el valor promedio de la pendiente es pequeño ($m \ll 0.1$) es difícil a lograr ángulo de contacto altos con superficies al azar Gaussianas con un valor realista de σ/β^* .

2.7 TEORIA DE RABINOWICZ

Rabinowics argumento que el área real de contacto es mucho más grande que la propuesta por deformación, como un resultado de la carga que se aplica a través del trabajo de adhesión. Cuando las dos superficies hacen contacto, hay un decremento en la energía superficial general, que se relaciona al trabajo adhesión (W_{ad}). Para ilustración, si una aspereza cónica con un ángulo de rugosidad, o ángulo de ataque θ , penetra un semiespacio por una distancia dx , el trabajo hecho por la carga normal (W) es igual al trabajo hecho en la deformación del material y al cambio en la energía superficial, que se da por

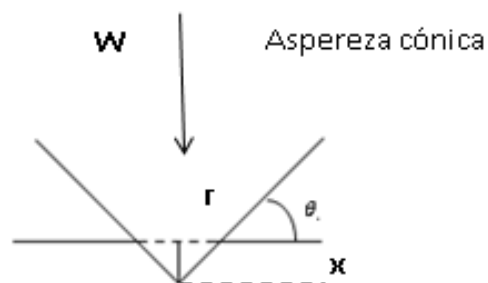


Figura 2.18. Identación de un cono duro dentro de una superficie más suave. [2,39]

$$Wdx = \pi r^2 p dx - (2\pi r) W_{ad} \frac{dx}{\sin \theta} \quad (2.141)$$

Donde p es igual a H para contactos plásticos. Esta ecuación muestra el cambio en la energía superficial que resulta de un incremento en el área real de contacto. Por lo tanto el coeficiente de fricción de acuerdo con Rabinowicz es [2.39].

$$\mu_a = \frac{\tau_a}{H} \left[\frac{1}{1 - 2W_{ad}/(rH \sin \theta)} \right] \quad (2.142)$$

Donde τ_a es el esfuerzo cortante. En la presencia de energía superficial, μ es alta cuando W_{ad}/H es grande o el ángulo de rugosidad θ es pequeño. Rabinowicz mostro que la fricción es una función, del cambio de la energía superficial para metales. Lee por su parte elaboró una correlación entre el cambio en la energía libre superficial y el coeficiente de fricción para polímeros.

O visto de otra forma puede quedar representado como

$$\mu = \frac{s}{H - \frac{2W_{ab} \cot \theta}{r_{comb}}} \quad (2.143)$$

μ Coeficiente de fricción (adimensional)

s Esfuerzo de cortante en la interface (Pa)

W_{ab} Energía de adhesión $\left(J/m^2 \right)$

θ Ángulo promedio de las asperezas superficiales

r_{comb} Radio de contacto real a partir de las asperezas superficiales (m)

H Dureza de indentación del material deformado (Pa)

En base a la ecuación mostrada en la ecuación 2.143 se puede observar los parámetros que se vuelven muy importantes para calcular el coeficiente de fricción como son el trabajo de adhesión, el cual, si es grande, la diferencia entre la dureza y la fracción que contiene el trabajo de adhesión será pequeño, lo cual aumenta el coeficiente de fricción. si es grande el denominador de la ecuación bajara y por lo tanto el coeficiente de fricción será alto, así si el radio de contacto es muy pequeño respecto al numerador de esa fracción, la diferencia entre la dureza y la fracción que contiene el radio de contacto será negativo y por lo tanto se tendrá un coeficiente de fricción negativa lo cual no será real. Si el cortante aumenta igualmente aumentara el coeficiente de fricción, por lo que es importante determinar el material que se utilizara para que el coeficiente sea bajo y así también presente una baja adhesión el cual está relacionado con las fuerzas intermoleculares.

REFERENCIAS

- [1]. Bisson Edmond E, Johnson Robert L, Swikert Max A and Douglas Godfrey;1955; Report 1254.- Friction, Wear and Surface Damage of Metals as Affected By Solid Surface Films; National Advisory Committee for Aeronautics.
- [2]. Barhat Bushan;2013; Introduction to tribology; wiley; Ohio
- [3]. Bowden F. and tabor D; 1964; The friction and lubrication of solids part I; Clarendon Press, London.
- [4]. Flora acuña arias; 2006; Química organica; editorial euned; San José, Costa Rica; Pag.11,12,13
- [5]. Charles Augustin Coulomb, 1736–1806. French physicist and engineer; Hans-Jürgen Butt;2003; Physics and Chemistry of interfaces; WILLEY-VCH; Federal Republic of Germany
- [6]. Keesom,P.(1921) Phys.Z.,22 (129),302.
- [7]. Debye, P.(1920)Phys.Z.,21,178(1921),22,302.
- [8]. London,F. (1930)phys.Z.,21,178(1921),22,302
- [9]. Hunter, R.J. (2001) Foundations of Colloid Science, 2nd edn, OxfordUniversity Press, Oxford.
- [10]. Bradley, R.S. (1932) Philos. Mag.,13, 853.
- [11]. Derjaguin, B.V. (1934) Kolloid-Zeitschrift,69, 155. Shuttleworth, R. (1950) Proc. Phys. Soc.(Lond.) A, 63, 444.

- [12]. Athanase Dupré, 1808–1869, French mathematician, professor at the University of Rennes.
- [13]. Johnson, K.L. (1985) Contact Mechanics, Cambridge University Press, Cambridge. Maugis, D. (2000) Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids, Springer, Berlin Shull, K.R. (2002) Mater. Sci. Eng. R., 36, 1. Barthel, E. (2008) J. Phys. D: Appl. Phys., 41, 163001.
- [14]. Greenwood, J.A. (2009) Philos. Mag., 89, 945
- [15]. Derjaguin, B.V. (1934) Kolloid-Zeitschrift, 69, 155.
- [16]. Derjaguin, B.V., Muller, V.M., and Toporov, Y.P. (1975) J. Colloid Interface Sci., 53, 314.
- [17]. Francisco Chavez Martinez, La tribología ciencia y técnica para el mantenimiento, Editorial limusa. Pag. 59-62.
- [18]. Maquinas, Métodos y Control Dimensional del Procesamiento, EET N° 466, Ing. Oscar Fernando Rodríguez .Pág. 2-8
- [19]. Rugosidades superficiales, Diseño Mecánico, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Carlos III de Madrid, Higinio Rubio Alonso.
- [20]. Adamson AV (1990) Physical chemistry of surfaces. Wiley, NY
- [21]. Israelachvili JN (1992) Intermolecular and surface forces, 2nd edn. Academic Press, London.
- [22]. Bhushan B (1999) Principles and applications of tribology. Wiley,

- [23]. Bhushan B (2002) Introduction to tribology. Wiley, NY
- [24]. Wenzel RN (1936) Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind Eng Chem* 28:988–994.
- [25]. Cassie A, Baxter S (1944) Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc* 40:546–551
- [26]. Erbil HY, Demirel AL, Avci Y (2003) Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science* 299:1377–1380}
- [27]. A. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546
- [28]. R.E. Johnson, R.H. Dettre, Contact angle hysteresis, contact angle, wettability, and adhesion, in: F.M. Fowkes (Ed.), *Advanced Chemical Series*, 43, American Chemical Society, Washington, DC, 1964, pp. 112–135
- [29]. M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Langmuir* 16 (2000) 5754
- [30]. Y.T. Cheng, D.E. Rodak, C.A. Wong, C.A. Hayden, *Nanotechnology* 17 (2006) 1359.
- [31]. K.A. Wier, T.J. McCarthy, *Langmuir* 22 (2006) 2433.
- [32]. D. Que´re´, *Nat. Mater.* 3 (2004) 79.
- [33]. A. Checco, P. Guenoun, J. Dailant, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 186101.
- [34]. Wenzel RN (1936) Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind Eng Chem* 28:988–994.

- [35]. Eustathopoulos N, Nicholas MG, Drevet B (1999) Wettability at high temperatures. Pergamon, Amsterdam
- [36]. Johnson RE, Dettre RH (1964) Contact angle hysteresis. In: Fowkes FM (ed) Contact angle, wettability, and adhesion. Adv Chem Ser 43. American Chemical Society, Washington DC, pp 112–135
- [37]. Flora acuña arias; 2006; Química organica; editorial euned; San José, Costa Rica; Pag.11,12,13
- [38]. Whitehouse DJ, Archard JF (1970) The properties of random surfaces of significance in their contact. Proc R Soc Lond A 316:97–121
- [39]. Rabinowicz E., 1995 “Friction and Wear of Materials” Second edition, wiley, New York

CAPITULO 3

DISEÑO DE LA SUPERFICIE

3.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de este capítulo es encontrar la superficie óptima que presente baja adhesión y un bajo coeficiente de fricción. Utilizando las teorías antes mencionadas en el capítulo 2, serán base para encontrar los parámetros necesarios para seleccionar el tipo de rugosidad que cumpla con nuestro objetivo.

Se presentará la metodología que se utilizó para llegar a tener como última instancia ángulos de contacto y fricción, considerando los diversos análisis para obtener superficies que presenten los efectos de superhidrofobicidad, tomando en cuenta a parte de la rugosidad, las propiedades de los materiales que nos conducirán a la energía superficial, que será esencial para poder calcular los radios de contacto más favorables para nuestro análisis.

Se utilizaron algunos antecedentes de diseños de rugosidades que se han probado experimentalmente para el diseño de nuestra superficie.

3.2 ANALISIS DE LA ENERGIA SUPERFICIAL DE MATERIALES

Para comenzar con nuestro procedimiento empezamos por calcular la energía superficial de nuestros materiales a utilizar. Los pasos a realizar son los siguientes:

- **Configuración molecular:** Para comenzar el procedimiento se requiere saber la forma en la que los elementos están distribuidos a nivel molecular, para poder determinar qué tipos de enlaces se tienen, y así calcular el momento dipolar de la molécula.

Esta configuración servirá para calcular el momento dipolar, que será esencial para determinar las tres interacciones moleculares.

- **Calculo del momento dipolar:** Para el cálculo de este parámetro se requiere conocer las distancias que hay entre los enlaces y las cargas que contienen los elementos. Existen artículos que dan a conocer el momento dipolar de los materiales de manera experimental.

$$\mu = Q_d d \quad (2.144)$$

- **Interacción de Keemson:** Procedemos a calcular la primera interacción que es la de keemson. Y para esto se necesitan conocer la permisividad dieléctrica del vacío, la constante de boltzmann y a la

temperatura en la que se va a trabajar. Se encontrará el coeficiente de orientación.

- **Interacción de Debye:** Para determinar el coeficiente de inducción se va a requerir la energía de polarizabilidad que se define como la energía que se necesita para que una molécula tenga un momento dipolar.
- **Interacción de London:** Sabemos que en la unión de las moléculas, hay algunas que tienen muy poca fuerza de atracción que pueden llegar a ser muy pequeñas, y aunque quizá no sean tan relevantes esta interacción las cuantifica. Y para encontrar el coeficiente de disipación se necesitan las energías de polarizabilidad de las moléculas, además de la frecuencia en la que se encuentre la molécula a esta interacción. Y el conocimiento de la constante de Planck.
- **Constante total:** Obteniendo las constantes anteriores se procede a calcular la constante total que es la suma de cada una de las interacciones y estará en unidades de Jm^6 .
- **Densidad molecular:** Se calculará este parámetro porque será importante para encontrar la constante de Hamaker. Comenzaremos a determinar el peso molecular de nuestro compuesto en unidades de g/mol . Y también se necesitará la densidad del material para sustituirlos en la siguiente formula:

$$\text{cantidad de moléculas} = \frac{\text{densidad del compuesto}}{\text{peso molecular}} \quad (2.145)$$

Resultará la cantidad de moléculas que hay en el compuesto en un volumen de 1 m^3

- **Constante de Hamaker:** Junto con el coeficiente que se calculó y la densidad del compuesto podemos fácilmente determinar la constante de Hamaker sustituyéndolo en la ecuación (2.29).
- **Energía superficial:** Como último paso se procede a calcular la energía superficial por la ecuación (2.35) de acuerdo a la distancia interatómica que se tenga dentro del compuesto. Las unidades de la energía superficial son mJm^{-2} (mili Joule por cada metro cuadrado).

3.3 DETERMINACIÓN DE RADIO DE CONTACTO

Para determinar el radio de contacto se requiere hacer diversas consideraciones y analizar varios casos. Para comenzar, como parámetro esencial se necesitara encontrar el trabajo de adhesión que existe entre los dos materiales a utilizar, por medio de la ecuación (2.52) y (2.103).

Como se mencionó anteriormente existen diversas formas de calcular el radio de contacto entre dos materiales entre los cuales están las teorías de JKR, HERTZ Y DMT que son las más usuales para la determinación de este factor. Pero para utilizar cualquiera de las 3 teorías necesitamos conocer las condiciones en la que se va a trabajar. Como si la fuerza de adhesión será un parámetro importante que se tomará en cuenta, si los materiales con las

que estamos trabajando son muy duros o blandos, si la deformación será despreciable o si se considerará.

Aparte de tener muy en cuenta estas consideraciones para estar más seguros de cuál de las 3 teorías es la más óptima para nuestro cálculo, utilizaremos el parámetro de tabor para determinar cuál teoría es la mejor y está más apegada a nuestras necesidades. En el caso de las condiciones que son importantes para el radio de contacto para nuestro proyecto se descartó la teoría de Hertz por lo que no considera la fuerza de adhesión más sin embargo las teorías subsecuentes a esta están basadas en la de Hertz.

Para determinar el parámetro de tabor ecuación (2.97) necesitamos los siguientes factores:

- Radio reducido: Para encontrar el radio de contacto se modela como si fueran esferas los que están en contacto, así que se necesita saber los radios que tendrán los materiales para poder obtener un radio que se le conoce como “radio reducido”. El radio de la esfera se puede obtener en artículos o los radios que más han utilizado en experimentación. Ecuación (2.61)
- Módulo de Young reducido: Es el módulo que relaciona a los dos materiales junto con el coeficiente de Poisson de cada material. Ecuación (2.58)

Como vimos en la teoría el parámetro de tabor nos da las limitaciones para saber con más exactitud cuál de las dos teorías vamos a utilizar si la JKR o DMT. Las limitaciones son: Para valores de $\mu_T \ll 1$, la teoría DMT debería ser válida y para $\mu_T \gg 1$, la teoría de JKR debería ser aplicable.

Y posteriormente se procede a calcular el radio de contacto real.

3.4 DETERMINACIÓN DE LA RUGOSIDAD A UTILIZAR

En este punto ya se tiene el radio de contacto que nos dará una fuerza de adhesión baja, utilizando las energías superficiales para encontrarla. Ahora se tratará de encontrar la geometría que tendrá la superficie para que presente un ángulo de contacto de 180° o lo más aproximado posible, y también la densidad de asperezas que contribuyan a este objetivo.

Ya que la forma en que estén distribuidas las asperezas y la geometría que tenga, serán fundamentales para que se presente el fenómeno de hidrofobicidad, el cual nos servirá con un parámetro importante, para saber que nuestra superficie presentará baja fricción y poca adherencia, he ahí la importancia de calcular este fenómeno.

3.4.1 TIPO DE SUPERFICIE: COMPUESTA O LISA (HOMÓGENEA)

Es fundamental saber qué tipo de superficie es con la que vamos a trabajar, si es una superficie compuesta se tendría que analizar el efecto de triple línea, y también el efecto de fijación en los bordes de nuestra aspereza, lo

cual sería un factor negativo en cuanto a la búsqueda del ángulo de contacto alto, mas sin embargo, con este tipo de superficies es posible encontrar un ángulo alto siempre y cuando se establezca la interfaz y se utilicen diversas rugosidades de niveles nanométricas y micrométricas.

Para las superficies lisas también conocidas como homogéneas, son las rugosidades en las que el líquido entra totalmente en los valles de la aspereza. Con esta superficie es un poco más sencillo determinar los ángulos de contacto.

En el caso del diseño se necesita conocer en qué tipo de superficie se quiere trabajar, aunque cuando se miden ángulos de contacto experimentalmente es ahí donde podemos determinar con exactitud la superficie con la que estamos trabajando.

Para el efecto de esta tesis se analizó para una superficie homogénea.

3.4.2 GEOMETRIA DE LAS RUGOSIDADES

Se analizaron cuatro tipos de rugosidades como se muestran en la figura siguiente:

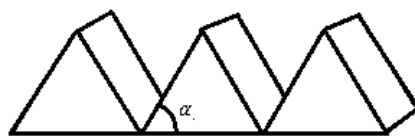


Figura 3.1. Perfil diente de sierra

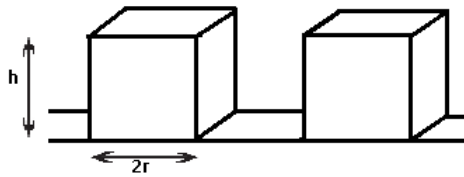


Figura 3.2 Superficie con asperezas rectangulares

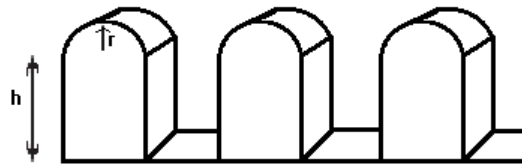


Figura 3.3 Superficie con asperezas cilíndricas

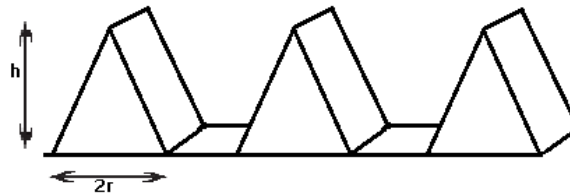


Figura 3.4 Superficie con aspereza cónica o piramidal.

Cada geometría tiene sus ecuaciones en cuanto a su superficie de área real de contacto, que en el otro capítulo se expresarán adecuadamente.

Cada superficie tiene un parámetro de rugosidad conocido como R_f . Este parámetro contiene una relación de aspecto que es igual a la relación de la altura con el radio de contacto. Esta relación es importante, ya que si se varía adecuadamente podremos tener ángulos de contactos altos. También se tiene la densidad de asperezas, la cual relaciona el número de asperezas

por unidad de área. Esta densidad influye considerablemente al calcular el ángulo de contacto, lo cual es muy importante también.

Se harán graficas que varíen estos diversos aspectos en cada una de las rugosidades y así, encontraremos la rugosidad más óptima para alcanzar nuestro objetivo, que es un ángulo de contacto alto.

3.5 COEFICIENTE DE FRICCIÓN DE RABINOWICZ

Al llegar a este punto, nuestra superficie ya estará calculada, y faltará saber, cuanta fricción puede presentar, ya que como se mencionó con anterioridad, se pretende que tenga un bajo coeficiente de fricción, pero conservando las características que se han ido trabajando anteriormente en la superficie. Conoceremos otras propiedades de nuestro material que son importantes, y finalmente encontraremos el coeficiente de fricción de los dos materiales que se han analizado por medio de la ecuación de Rabinowicz que se aplica para superficies a nivel microscópico.

CAPITULO 4

RESULTADOS

4.1 INTRODUCCIÓN

En este apartado se expondrán los diversos cálculos que se fueron realizando a lo largo del proyecto, explicando paso a paso el desarrollo del mismo. Dando a conocer los diversos resultados en gráficas y explicando las consideraciones que se realizaron para la obtención de la superficie que satisficiera nuestras especificaciones.

4.2 DESARROLLO

Para efecto de esta tesis se requirió el diseño de la superficie utilizando un compuesto conocido como polidimetilsiloxolano (que es un compuesto de silicón) de grado médico. La utilización de este compuesto fue con la intención de que este diseño y material sea aplicado en el ámbito médico. Este compuesto estará en contacto con la piel.

Para comenzar con el análisis se requirió saber cuál es la cadena molecular que conforma al polidimetilsiloxano, el cual se muestra a continuación:

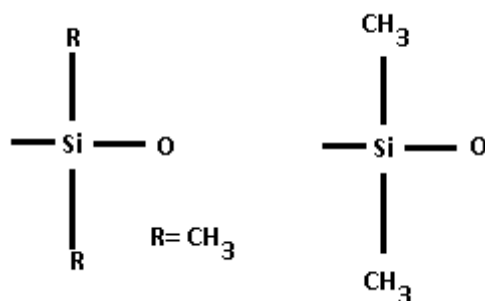


Figura 4.1 Cadena molecular del polidimetilsiloxano

Viendo los enlaces que tiene el compuesto, se procedió a buscar las propiedades que serían necesarias para calcular las interacciones moleculares, los cuales se mostrarán en la tabla 4.1 a continuación.

Tabla 4.1 Propiedades del silicón

Propiedad	Unidades de medida	cantidad
Distancia de los enlaces		
Si – O ¹	Å	1.63
C – H ¹	Å	1.07
C – Si ¹	Å	1.88
Constante de Boltzmann ²	JK ⁻¹	1.381 x 10 ⁻²³
Temperatura	C°	25
Permisividad del vacío ²	A s V ⁻¹ m ⁻¹	8.85419 x 10 ⁻¹²
Momento Dipolar ³	D	21.48
Constante de Planck ²	J s	6.62607 x 10 ⁻³⁴

Frecuencia ²	Hz	3 x 10 ¹⁵
Densidad ³	Kg/m ³	1120
Peso molecular ³	g/mol	5970
Numero de Avogadro	mol ⁻¹	6.022 x 10 ²³

- 1) M. Andriot, Silicones in Industrial Applications, Pag.3
 - 2) Hans-Jürgen and Michael Kappl, Surface and Interface Forces, Wiley-Vch, 2010
 - 3) Alex C. M. Kuo, Poly(dimethylsiloxane), Oxford University Press Inc, 1999.
- Calculo de la interacción de Keemson: Tomando la ecuación 2.18 para la constante de orientación, se supuso que cada interacción será calculado con dos moléculas de silicón.

$$C_{orient} = \frac{(7.165728 \times 10^{29} \text{ c m})^4}{3(4\pi * 8.85419 \times 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1})^2 * 4.12 \times 10^{-21} \text{ J}}$$

$$= 1.7247 \times 10^{-73} \text{ J m}^6$$

- Calculo de la interacción de Debye: Se calculó la energía de polarización y posteriormente el coeficiente de inducción.

$$\alpha = 4\pi(8.85419 \times 10^{-12} \text{ c}^2/\text{Nm}^2) \left(1.63 \text{ \AA} * \frac{10^{-10} \text{ m}}{\text{ \AA}}\right)^3$$

$$\alpha = 4.8163 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^2$$

$$C_{ind} = \frac{(4.8163 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^2)(7.165728 \times 10^{29} \text{ c m})^2}{(4\pi * 8.85419 \times 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1})^2} = 1.9993 \times 10^{-76} \text{ J m}^6$$

- Cálculo de la interacción de London: Mediante una reducción se tiene que $v_1 = v_2 = v$ ya que se está calculando en base a dos moléculas de silicón y la ecuación que se obtiene es la siguiente.

$$C_{disp} = \frac{3}{2} \frac{(4.8163 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^2)^2}{(4\pi * 8.85419 \times 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1})^2} \frac{1}{2} (6.62607 \times 10^{-34} \text{ Js})(3 \times 10^{15} \text{ Hz})$$

$$C_{dis} = 2.7961 \times 10^{-77} \text{ Jm}^6$$

- Cálculo de la constante total

$$\begin{aligned} C_{total} &= 1.7247 \times 10^{-73} \text{ Jm}^6 + 1.9993 \times 10^{-76} \text{ Jm}^6 + 2.7961 \times 10^{-77} \text{ Jm}^6 \\ &= 1.7270 \times 10^{-73} \text{ Jm}^6 \end{aligned}$$

Teniendo este dato se procede a calcular la densidad molecular como sigue:

$$\text{numero de moles} = \frac{1120 \times 10^3 \text{ g}}{5970 \text{ g/mol}} = 187.6046 \text{ mol}$$

Será esta cantidad por cada 1 m^3 de unidad de volumen. Se calculó el número de moléculas con el número de Avogadro:

$$187.6046 \text{ mol} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1.129755 \times 10^{26} \text{ moléculas en } 1 \text{ m}^3$$

- Calculo de la constante de Hamaker

$$A_H = \pi^2 (1.7270 \times 10^{-73} \text{ Jm}^6) (1.129755 \times 10^{26})^2 \text{ J}$$

$$A_H = 2.1755 \times 10^{-20} \text{ J}$$

- finalmente la energía superficial que se obtiene es el siguiente:

$$\gamma_s = \frac{2.1755 \times 10^{-20} \text{ J}}{24\pi \left(1.6 \text{ \AA} * \frac{10^{-10} \text{ m}}{\text{ \AA}}\right)^2} = 11.2 \text{ mJm}^{-2}$$

Llegando a este punto se procedió a calcular el trabajo de adhesión entre la piel y el polidimetilsiloxano, teniendo en cuenta los valores en la tabla siguiente.

Se hizo dos cálculos, ya que encontramos en artículos un máximo de energía superficial del silicón. Se hará con el fin de comparar el trabajo de adhesión con nuestra energía superficial y con la máxima energía superficial encontrada

Tabla 4.2 Propiedades mecánicas de silicón y piel

Propiedad	Unidad de medida	Cantidad
Energía superficial artículos del polidimetilsiloxano ¹	mJm^{-2}	20.4
Energía superficial de la Piel ²	mJm^{-2}	25
Poisson silicón ³		0.5
Poisson piel ⁴		0.5
Módulo de Young Silicón ⁵	N/m^2	45×10^6
Módulo de Young Piel ⁶	N/m^2	110×10^6
Esfuerzo cortante ⁷	Pa	411×10^3
Dureza ^{3*} (convertido a Pa)	Pa	3.4545×10^6
Grosor de la epidermis diámetros ⁸	mm	0.07 a 12
Rangos de radios de esfera del silicón	mm	0.01 a 0.1

- 1) Shafrin, Surface Energy Data for PDMS, 1975.
- 2) Kris Godbey, Silicone Adhesives, Pag 2
- 3) Alex C. M. Kuo, Poly(dimethylsiloxane), Oxford University Press Inc, 1999
- 4) S. Diridollou, Skin ageing: Changes of Physical properties of human skin in vivo, International Journal of Cosmetic Science, april 2001.
- 5) Adrian Martinez, Polidimetilsiloxano con nanoparticulas de dióxido de silicio para la fabricación de microcanales usados en análisis Bioquimicos
- 6) R.T. Tregear, The mechanical properties of skin, The Society of Cosmetic Chemists of Great Britain, 1969
- 7) A. Santiago- Alvarado, Propiedades de membranas PDMS, julio 2009
- 8) F.M. Hendriks, Mechanical Properties of Different Layers of Human Skin, Philips.

Adhesión con la energía superficial calculada para el primer cálculo

$$w_{ab1} = 11.2mJm^{-2} + 25mJm^{-2} - \left(\sqrt{11.2mJm^{-2}} - \sqrt{25mJm^{-2}} \right)^2 = 33.47mJm^{-2}$$

Adhesión con la energía superficial dado por artículos para el segundo cálculo

$$w_{ab2} = 20.4mJm^{-2} + 25mJm^{-2} - \left(\sqrt{20.4mJm^{-2}} - \sqrt{25mJm^{-2}} \right)^2 = 45.1664 mJm^{-2}$$

Para saber cuál de las teorías se utilizará para encontrar el radio de contacto, se necesitó tener el parámetro de Tabor que en base a su delimitación se pudo saber exactamente cuál de las tres teorías se acopla más a nuestras necesidades. Por lo tanto sacaremos un radio reducido del promedio de los radios que se tienen en la tabla 4.2 y un módulo reducido.

Para la piel se utilizara un radio de 0.0205 mm y para el silicón 0.0550 mm

$$R^* = \frac{1}{\frac{1}{0.0205mm} + \frac{1}{0.0550mm}} = 0.0149mm$$

$$E^* = \left(\frac{1 - 0.5^2}{45 \times 10^6 Pa} + \frac{1 - 0.5^2}{110 \times 10^6 Pa} \right)^{-1} = 42.5806 \times 10^6 Pa$$

Para el parámetro de Tabor para la energía superficial encontrada.

$$\mu_{T1} = \left(\frac{(33.47 mJm^{-2})^2 (0.0149 mm)}{(42.5806 \times 10^6 Pa)^2 \left(1.6 \text{Å} * \frac{10^{-10} m}{\text{Å}} \right)^3} \right)^{1/3} = 130.9899$$

Para el parámetro de Tabor para la energía superficial dado por artículos.

$$\mu_{T2} = \left(\frac{(45.1664 mJm^{-2})^2 (0.0149 mm)}{(42.5806 \times 10^6 Pa)^2 \left(1.6 \text{Å} * \frac{10^{-10} m}{\text{Å}} \right)^3} \right)^{1/3} = 159.9599$$

Observando que para los dos casos el parámetro de Tabor es mayor que uno, procederemos a utilizar la teoría de JKR para obtener el ángulo.

Lo que se pretende ahora que sabemos que teoría utilizar es, saber que radios de esferas de cada uno de los materiales es el mejor para que tengamos una fuerza de adhesión baja, por lo tanto se hará una gráfica para la energía superficial que se calculó y otra para el que fue dado por artículos utilizando una variación de radios de esferas en los rangos dados en la tabla 4.2 y la ecuación (2.92).

Para energías superficiales encontradas

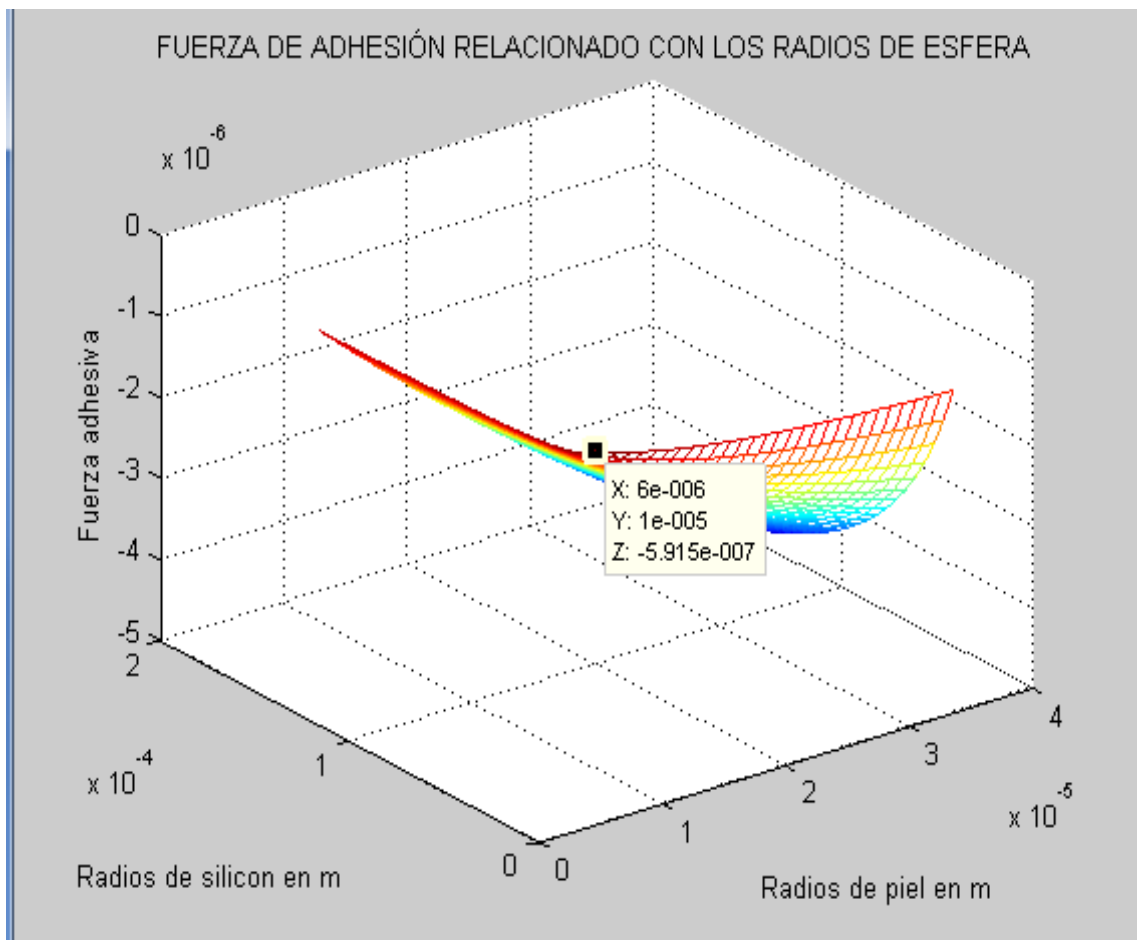


Figura 4.2 Fuerza de adhesión relacionado con los radios de esfera de la energía superficial encontrada.

Para la figura anterior se presenta una gráfica, que relaciona el radio del silicón, el de la piel y la influencia de estos dos parámetros con la fuerza adhesiva, teniendo una gráfica que tiene forma de una maya que va desde valores mayores a menores, entonces, se buscó que la fuerza de adhesión fuera la más mínima, para así obtener el radio reducido que necesitamos para la ecuación del trabajo de adhesión.

Para energías superficiales dadas de artículos

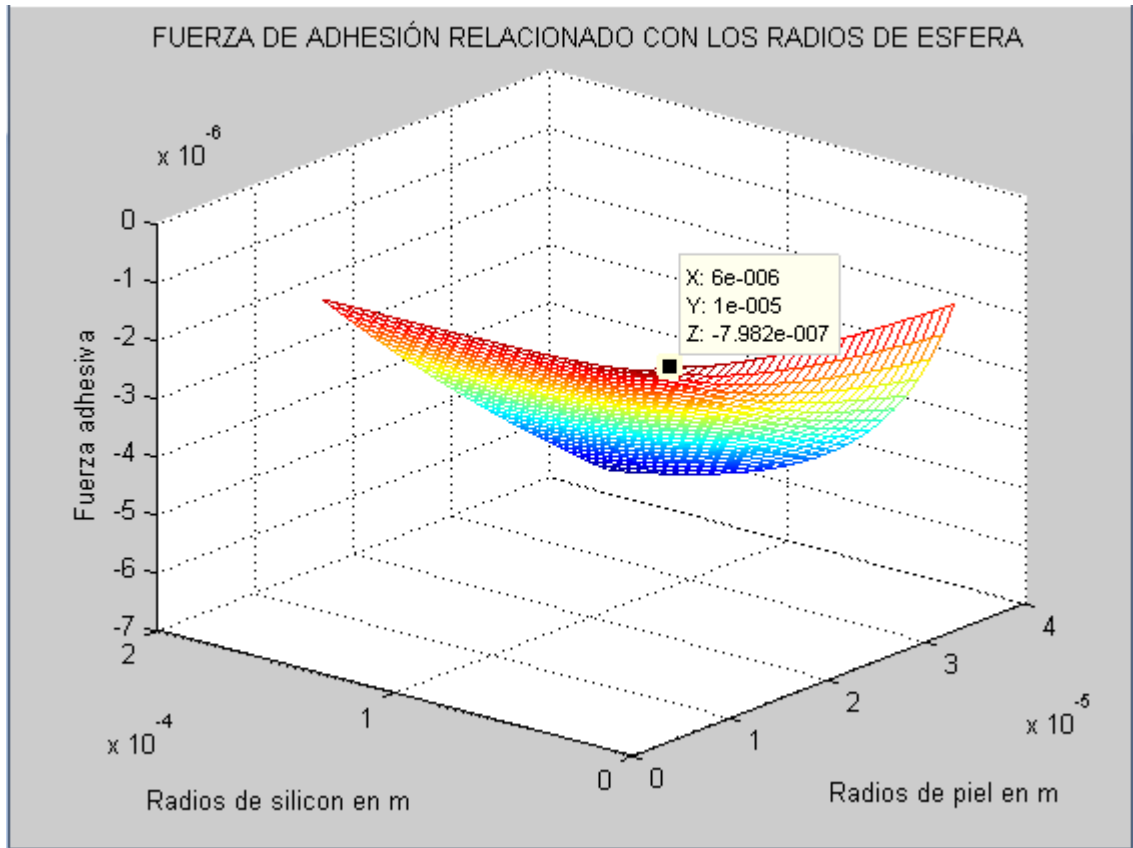


Figura 4.3 Fuerza de adhesión relacionado con los radios de esfera de la energía superficial de artículos.

Y la figura 4.3 es de un segundo cálculo, por parámetros que fueron obtenidos de artículos.

Como podemos observar en ambos casos se encuentra una baja adhesión con un radio de 0.006mm de piel, y de silicón de 0.01mm aunque para la fuerza adhesiva para el primer cálculo fue de -5.915×10^{-7} N y para el segundo cálculo es de -7.982×10^{-7} N.

Por lo tanto el radio reducido que se usara para ambos casos es:

$$R^* = \frac{1}{\frac{1}{0.006mm} + \frac{1}{0.01mm}} = 3.75\mu m$$

Para el radio de contacto para la energía superficial determinada.

$$a_1^3 = \frac{3(3.75\mu m)}{4(42.5806 \times 10^6 Pa)} \left(-5.915 \times 10^{-7} N + 3\pi(33.47mJm^{-2})(3.75\mu m) \right. \\ \left. + \sqrt{6\pi(33.47mJm^{-2})(3.75\mu m)(-5.915 \times 10^{-7} N) + ((3\pi)(33.47mJm^{-2})(3.75\mu m))^2} \right)$$

$$a_1 = 6.1065 \times 10^{-7} m$$

Para el radio de contacto para la energía superficial de artículos.

$$a_2^3 = \frac{3(3.75\mu m)}{4(42.5806 \times 10^6 Pa)} \left(-7.982 \times 10^{-7} N + 3\pi(45.1664 mJm^{-2})(3.75\mu m) \right. \\ \left. + \sqrt{6\pi(45.1664 mJm^{-2})(3.75\mu m)(-7.982 \times 10^{-7} N) + ((3\pi)(45.1664 mJm^{-2})(3.75\mu m))^2} \right)$$

$$a_2 = 6.7480 \times 10^{-7} m$$

Ya teniendo los radios de contactos que nos permitirán una baja adhesión, seguiremos con la determinación de la forma geométrica de las asperezas que nos dará un ángulo de contacto alto. Nosotros trabajaremos con una superficie homogénea. En la tabla 4.3 se muestran el ángulo de contacto en función de la geometría, en los cuales se involucran la relación de aspecto y la densidad de asperezas.

Tabla 4.3 Ángulos de contacto en función de la geometría.

FORMA DE LAS ASPEREZAS	PARAMETRO DE PAQUETE	ÁNGULO DE CONTACTO
Perfil periódico diente de sierra	-----	$\cos \theta = \frac{\cos \theta_0}{\cos \alpha}$
Asperza rectangular con base cuadrada	$p = 2r\sqrt{\eta}$	$\cos \theta = \left(1 + 2p^2 \frac{h}{r}\right) \cos \theta_0$
Asperza cilíndrica, base circular	$p = r\sqrt{\pi\eta}$	$\cos \theta = \left[1 + p^2 \left(1 + \frac{2h}{r}\right)\right] \cos \theta_0$
Asperza cónica con base circular	$p = r\sqrt{\pi\eta}$	$\cos \theta = \left[1 + p^2 \sqrt{1 + \left(\frac{h}{r}\right)^2}\right] \cos \theta_0$
Asperzas piramidales con base cuadrada	$p = 2r\sqrt{\eta}$	$\cos \theta = \left[1 + p^2 \sqrt{1 + \left(\frac{h}{r}\right)^2}\right] \cos \theta_0$

Michael Nosonovsky, Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces, Springer-Verlag 2005.

Para cada rugosidad se variaron la relación de aspecto y el parámetro de embalaje el cual está en términos de la densidad de asperezas. Se hizo con la finalidad de saber cómo afecta la relación de aspecto y cuan apretadas están las rugosidades, y así conocer que tanto hay que ajustar los

parámetros para las diversas rugosidades que se quieran utilizar y tener un ángulo de contacto alto.

Las gráficas son las siguientes:

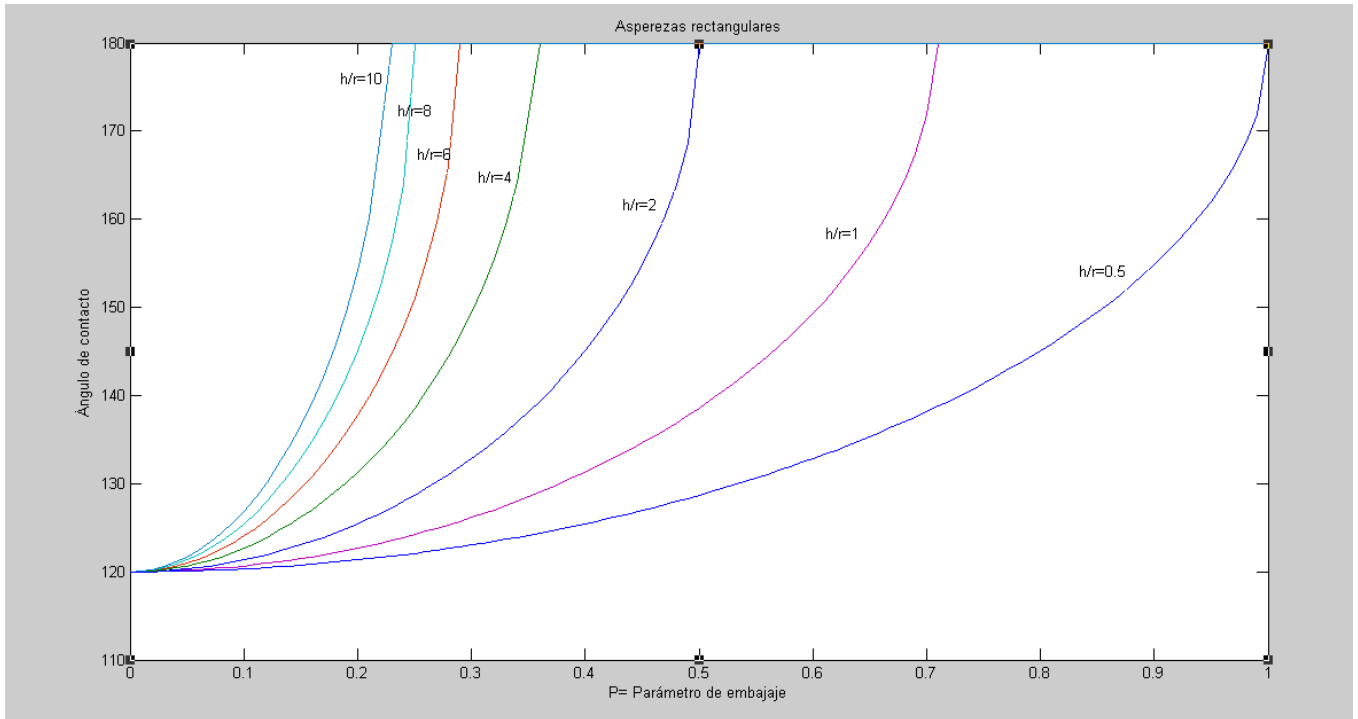


Figura 4.4 Variación de la relación de aspecto y parámetro de embalaje de la aspereza rectangular con base cuadrada

Para la aspereza rectangular se observa la variación de la relación de aspecto, respecto al parámetro de empaquetamiento, da un cierto ángulo de contacto, y viendo las variaciones, entre más grande sea la relación de aspecto y menor el parámetro de empaquetamiento el ángulo de contacto se acerca más a 180°. Y respecto a la gráfica a un parámetro de empaquetamiento de 0.2 con una relación de aspecto de 10 logramos alcanzar un ángulo de contacto de 180°.

Y para las gráficas siguientes, en la figura 4.5 igualmente a un parámetro de empaquetamiento de 0.2 y una relación de aspecto de 10 se llega a un ángulo de contacto de 180, y para la figura 4.6 el ángulo de 180° se obtiene con un parámetro de empaquetamiento de 0.3 y una relación de aspecto de 10.

En las gráficas se observa que todas las líneas de la gráfica comienzan con un ángulo de 120 grados, ya que utilizamos un ángulo estático de 120° y esta se vuelve igual al ángulo de contacto y esta es la razón que de allí comienza la gráfica hasta el ángulo de 180°.

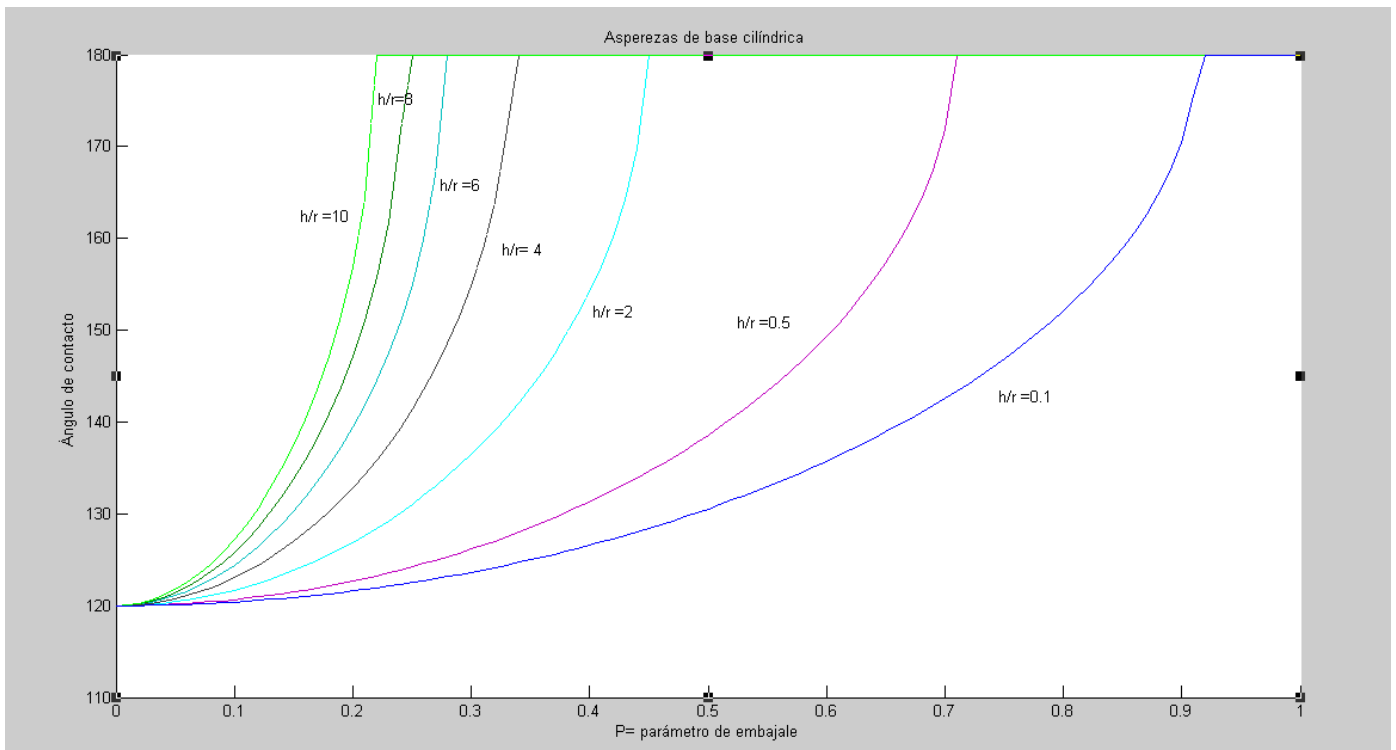


Figura 4.5 Variación de la relación de aspecto y parámetro de embalaje de la asperza cilíndrica con base circular

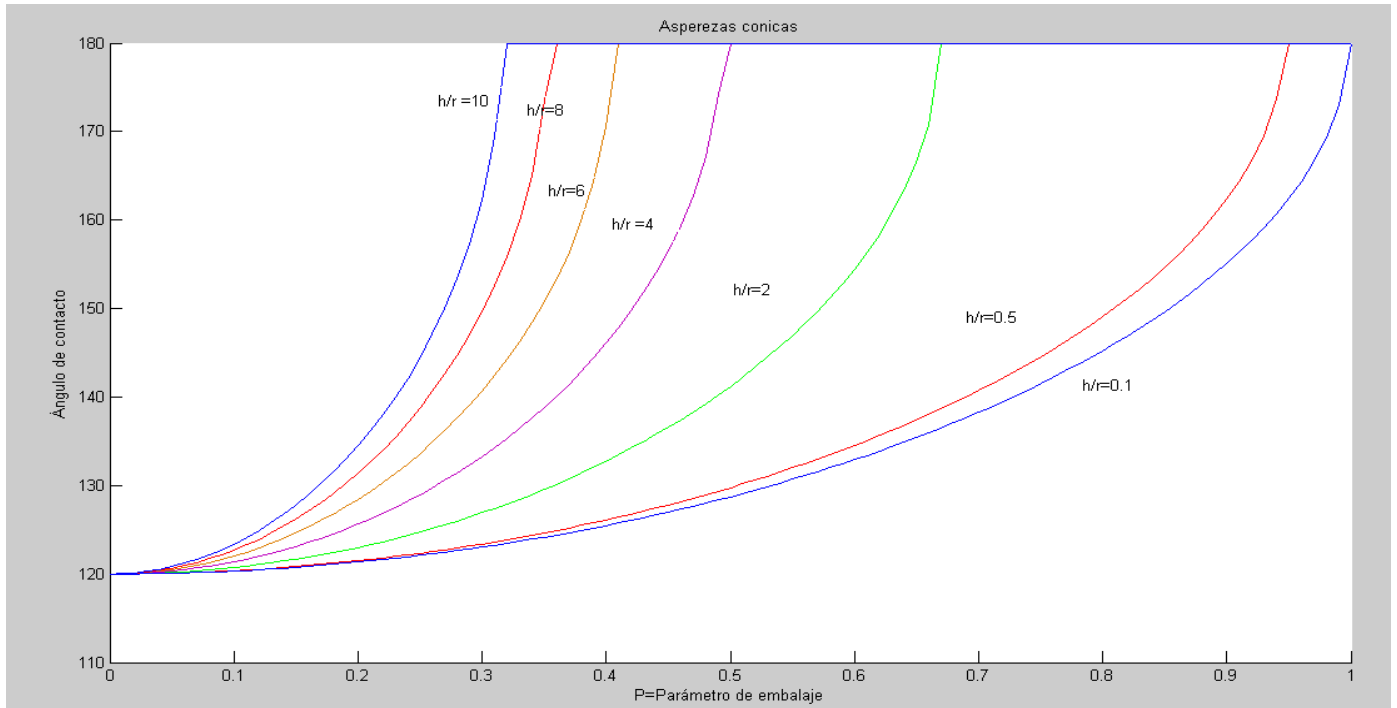


Figura 4.6 Variación de la relación de aspecto y parámetro de embalaje de la aspereza cónica con base circular y asperezas piramidales con base cuadrada.

Posteriormente uniremos todas las formas en una sola gráfica para seleccionar así cual es la superficie que fácilmente se acerca a los 180° o cual es la que llega más rápidamente a este valor. Para la Figura 4.6 se varía la relación de aspecto y se mantiene constante el parámetro de empaquetamiento que esta dado en cuanto a la geometría y la orientación de la rugosidad. La relación de aspecto para los dos cálculos de las diferentes energías superficiales serán el mismo ya que es la relación de la altura entre el radio.

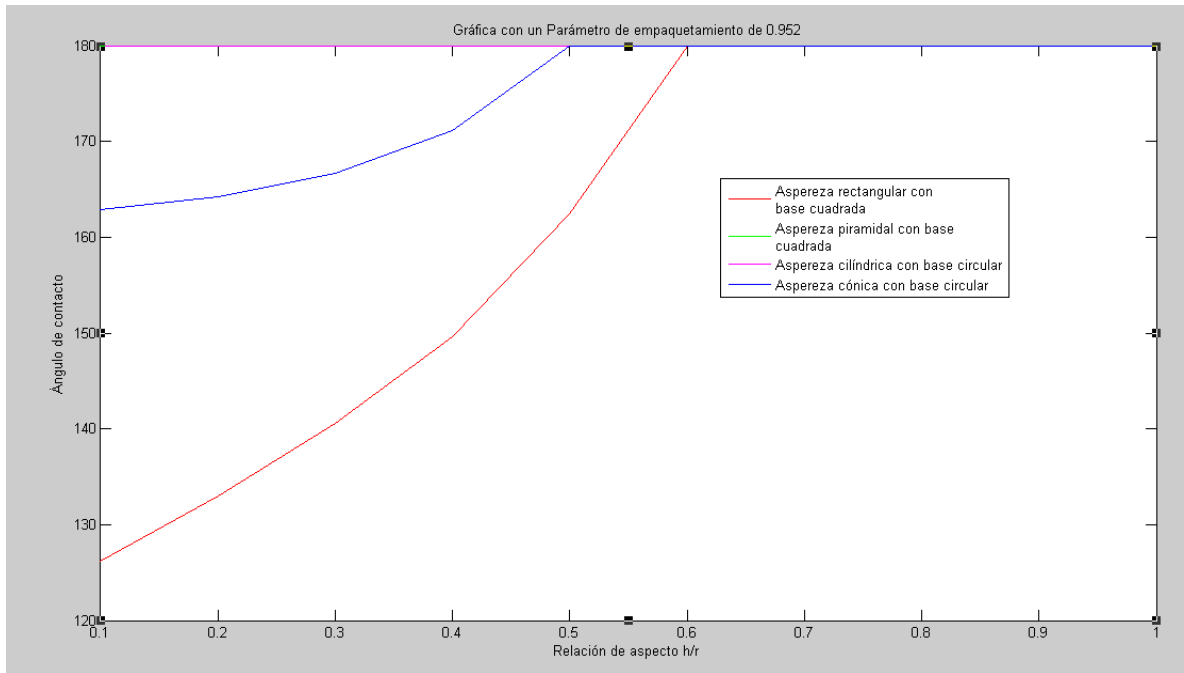


Figura 4.7 Gráfica de todas las asperezas variando la relación de aspecto con determinado parámetro de empaquetamiento.

Para la siguiente gráfica que se presenta, se mantiene la relación de aspecto de 10 y se varía el parámetro de empaquetamiento para las diferentes formas.

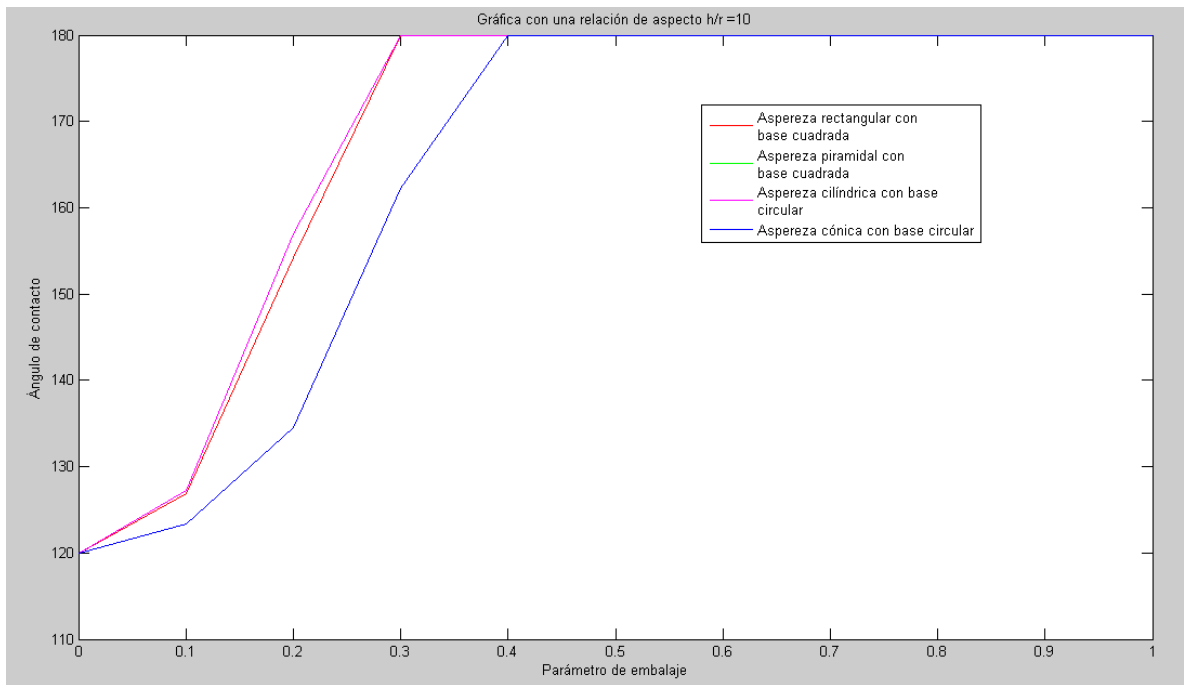


Figura 4.8 Gráfica de rugosidades en relación con el parámetro de embalaje y el ángulo de contacto sin variar la relación de aspecto.

En los dos casos podemos ver que estos dos aspectos que se variaron son muy importantes para la determinación de un ángulo de contacto alto. Sabiendo que el parámetro de embalaje es importante, en la figura 4.8 se muestra como se calcula la densidad de asperezas en cuanto a su orientación de cada aspereza. Se tomó una aspereza cilíndrica ya que como podemos observar en las dos gráficas anteriores esta llegaba a un ángulo de contacto más rápido que las otras asperezas.

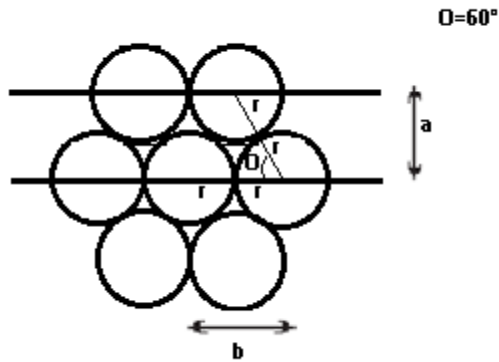


Figura 4.9 Asperza cilíndrica con una distribución hemisférico.

Para el cálculo de la densidad de aspereza se necesita saber la distancia que hay entre los centros por una fila que son los parámetros “a” y “b”. Y en el caso de la figura 4.8 su densidad de aspereza es:

$$a = 2r * \text{sen}(60) = \sqrt{3}r$$

$$b = 2r$$

Y la densidad de aspereza se encuentra como sigue:

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{3}r} * \frac{1}{2r} = \frac{1}{2\sqrt{3}r^2}$$

Y el parámetro de empaquetamiento se obtiene para asperezas cilíndricas

$$p = r \sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}r^2}} = 0.952$$

Con este valor alcanzaríamos un ángulo de 180 grados rápidamente para este tipo de aspereza. Entonces viendo que al variar el ángulo “O” para los dos lados “a” y “b” nosotros podemos formar diversas figuras, y diferentes

formas de distribuir las asperezas. La Figura 4.9 muestra la variación del ángulo de inclinación θ y la densidad de asperezas.

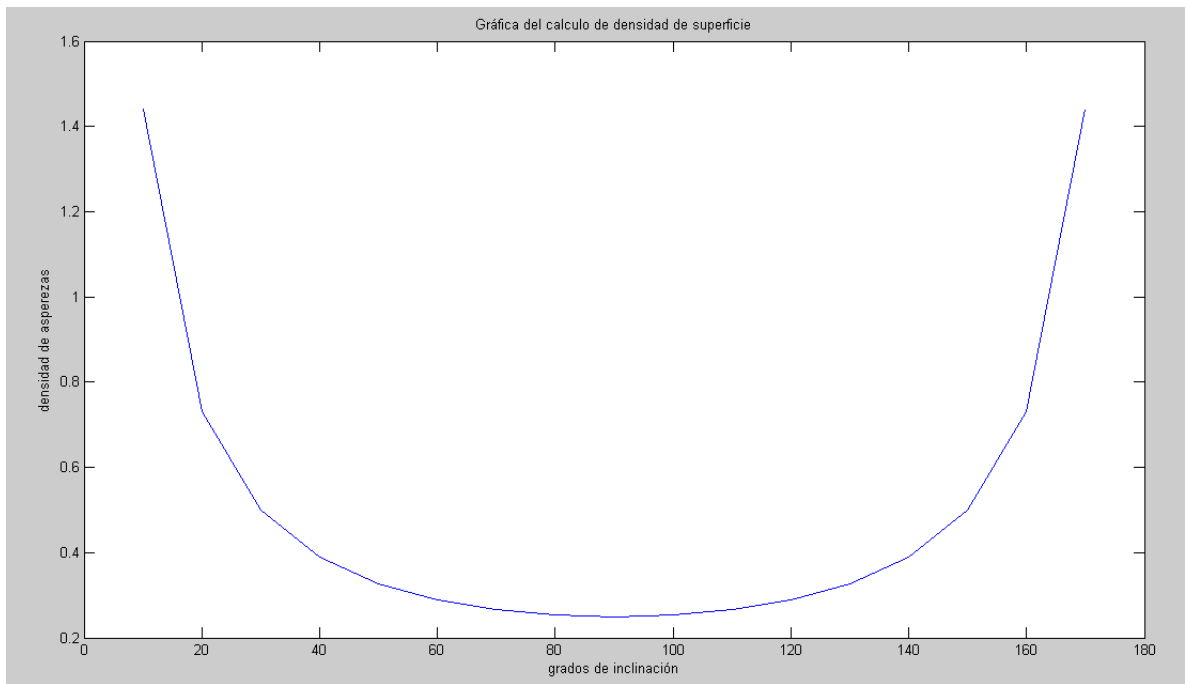


Figura 4.10 Gráfica de la densidad de asperezas de superficie en función a la variación de grados de inclinación θ para uno de los dos lados sea "a" o "b" y a 0° el lado que no se varía.

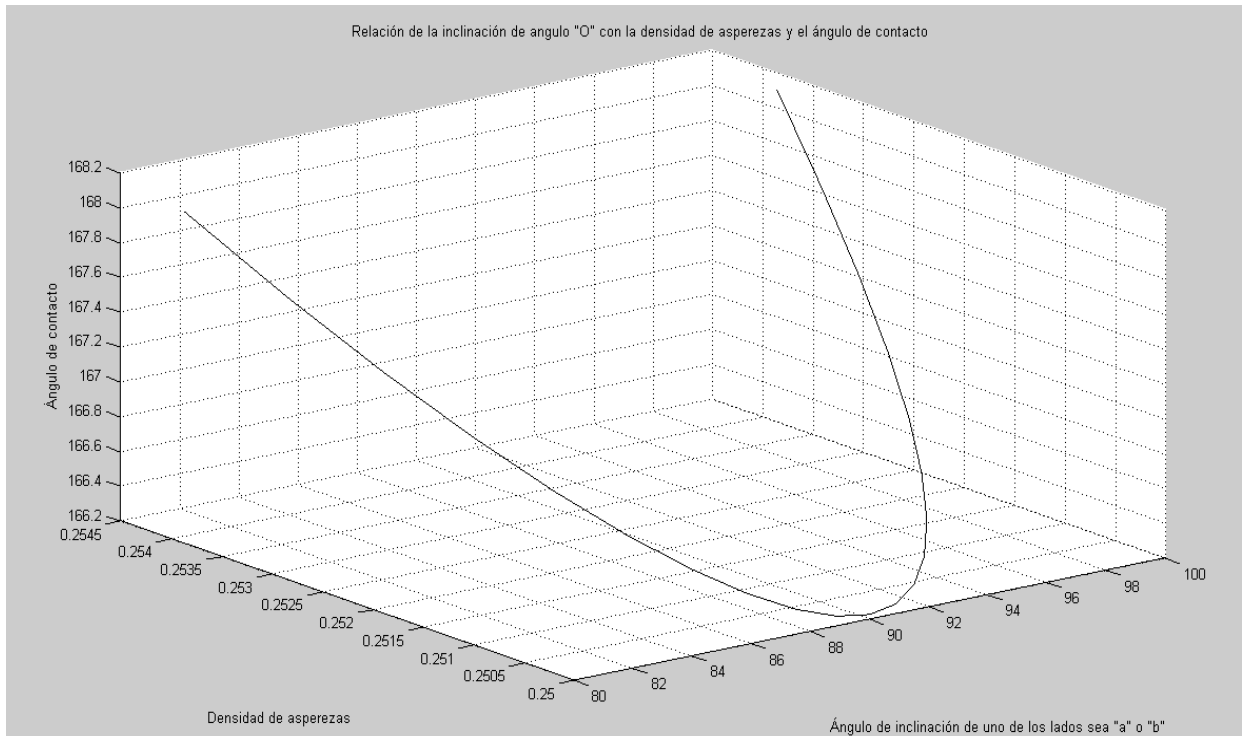


Figura 4.11. Relación de la inclinación de ángulo "O" con la densidad de asperezas y el ángulo de contacto.

Tomando en cuenta todo el análisis anterior, se determinó que la superficie óptima para que hubiera una baja adhesión y ángulo de contacto alto, presentando el fenómeno de superhidrofobicidad es la aspereza cilíndrica con base circular y un empaquetamiento que tenga como valor 0.2 con una relación de aspecto de 9. Entonces nuestro ángulo de contacto será:

CALCULO 1 PARA NUESTRA ENERGÍA SUPERFICIAL CALCULADA

$$h_1 = 9r = 9(6.1065 \times 10^{-7} m) = 5.49585 \times 10^{-6} m$$

$$\theta = \cos^{-1}\{[1 + (0.2)^2(1 + 2(9))] \cos 120^\circ\} = 151.642^\circ$$

Se tomó este factor de empaquetamiento ya que no queremos que este tan ajustado, y se prefirió variar la relación de aspecto ya que será más sencillo manufacturar en algún caso la rugosidad.

Así se calculó el coeficiente de fricción en base a Rabinowicz. Para los dos cálculos:

$$\mu_1 = \frac{411 \times 10^3 Pa}{3.4545 \times 10^6 Pa - \frac{2(33.47 \times 10^3) \cot(151.642)}{6.1065 \times 10^{-7}}} = 0.1124$$

$$\mu_2 = \frac{411 \times 10^3 Pa}{3.4545 \times 10^6 Pa - \frac{2(45.1664 \times 10^3) \cot(151.642)}{6.1065 \times 10^{-7}}} = 0.1102$$

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

5.1 CONCLUSIONES

Desde que se comenzó el estudio de la superficie se encontró muchas formas de poder llegar a crear una superficie hidrofóbica, pero sobre todo se basó en la forma de la rugosidad, la cual sería importante para lograr el objetivo de una forma cabal. Ya que mientras se estudió las superficies que están presentes en la naturaleza, que se presentan como impermeables, y que permiten que se forme la gota en su superficie, se estudió la geometría y distribución de las rugosidades, las cuales se comenzaron a buscar semejanzas con ciertas geometrías ya conocidas.

En esta búsqueda se estudiaron principalmente cuatro tipos de superficies, y como se sabe, lo que se pretendía es que estas superficies tuvieran un ángulo de contacto lo más alto posible de manera teórica, por lo cual se comenzó a variar ciertos parámetros para saber, que tanto afectan al ángulo de contacto.

En la variación de los parámetros se encontró que si se varía la relación de aspecto a un valor de 10 o mayor, este nos daría un ángulo de contacto alto, y así también la manufactura de esta aspereza será mucho más fácil, ya que el orden de radios de contacto está en micras y son muy pequeñas. El parámetro de aspecto en varias gráficas se vio que con una relación de 0.2 se podría obtener fácilmente ángulos de contacto altos. Así que por eso se utilizó este parámetro.

Otra cosa que se pudo observar en las diferentes gráficas que se presentaron en el capítulo de resultados fue, que la aspereza con forma cilíndrica y base circular, fue el primero en alcanzar un ángulo de contacto alto tanto en la variación relación de aspecto y densidad de aspereza. Además de que hay ciertas asperezas que por la forma geométrica, presentan pendientes muy extremas y estas influyen a que se pueda formar una superficie compuesta con el efecto “triple línea” la cual es sólido-aire-agua, y por lo tanto este fenómeno puede volver inestable la superficie y no presentar un ángulo de contacto alto, lo que también conduciría a que la gota pueda fijarse en la superficie y esta gota no podría moverse con libertad, y esto nos daría como resultado una superficie con mucha adhesividad. A sí que, además de que nuestra superficie nos da un ángulo de contacto alto, también su forma en su rugosidad tiene pendientes suaves lo que permite que sea una superficie homogénea, sin paquetes de aire en

medio de las asperezas, y por lo tanto no tendríamos una fijación para la gota, y esta podrá moverse con libertad.

Se concluyó que con una superficie cilíndrica con base circular, es la mejor para obtener un ángulo de contacto alto.

Entrando en el lado de las energías superficiales, se encontró el radio óptimo de contacto que nos permitió una fuerza adhesiva pequeña, para las condiciones de los materiales que están interactuando, que en nuestro caso fue la piel y el silicón (polidimetilsiloxano). Encontrando así un radio entre $6.1065 \times 10^{-7}m$ y $6.7480 \times 10^{-7}m$. Con este radio se encontró la altura de nuestra aspereza, teniendo para nosotros una relación de aspecto de 9, y la altura fue de $5.49585 \times 10^{-6}m$, obteniendo un ángulo de contacto aproximadamente de 150° lo cual nos da una superficie hidrofóbica y muy cercana a la superhidrofobicidad. Y por último se calculó el coeficiente de fricción y se obtuvo como resultado un coeficiente de 0.11, lo que es un coeficiente bajo y por lo tanto la superficie no presenta mucha fricción.

5.2 TRABAJOS FUTUROS

Este proyecto podrá ser antesala para el diseño de alguna superficie, por lo tanto se puede tomar como referencia, ya que esta investigación es aplicable para cualquier tipo de material, y la determinación de radio de contacto se puede determinar siguiendo los pasos descritos en el Capítulo 3. Y así se puede tomar la superficie que se expuso aquí, lo cual seguramente dará

como resultado superficies hidrofóbicas, independientemente del tipo de material que se esté utilizando.

Se podría estudiar otros tipos de formas geométricas de superficies para poder analizar cómo se comportarían estas superficies en comparación a las superficies aquí descritas. Se podrían Variar las dimensiones de las rugosidades teniendo diversos tipos de formas y tamaños para poderlas distribuir de una forma jerárquica. Así como hacer superficies que puedan ir variando las rugosidades, creando superficies que puedan ser elásticas y poder modificar el área de contacto para ajustarse a ciertas necesidades.

Y lo ideal sería que se pudiera manufacturar esta superficie y comprobar de forma real, lo que aquí se ha expuesto de forma teórica y con análisis matemáticos. Para pruebas de hidrofobicidad de la superficie, se puede realizar como se explica en el apéndice A.

APENDICE A

PRUEBAS DE HIDROFOBICIDAD

Se hicieron pruebas de hidrofobicidad a diferentes materiales que componen los catéteres Foley, que se venden hoy en día en el mercado, para comparar sus ángulos de contacto, ya que como sabemos estas están relacionados con el trabajo de adhesión y también con el coeficiente de fricción. Esencialmente se quiso observar cuanto se ha tratado de optimizar las superficies, en dispositivos médicos.

En la figura 1.1 se muestra los elementos que componen al banco de pruebas de hidrofobicidad.

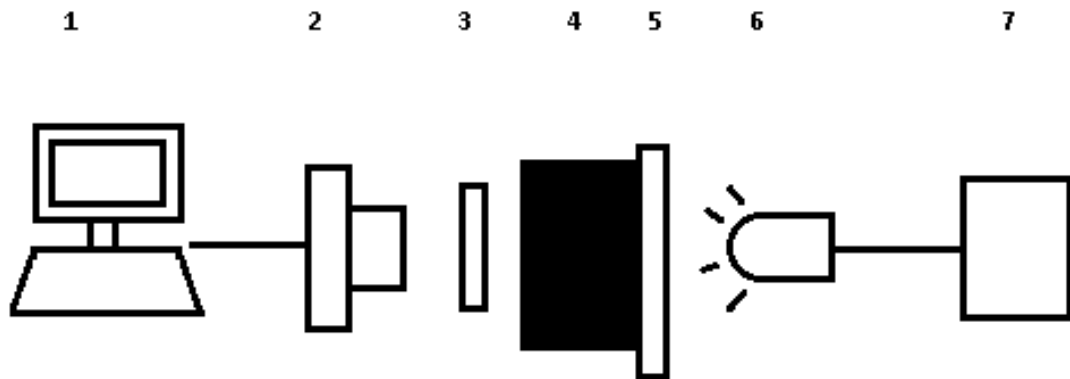


Figura 1. 1. 1) Computadora, 2) Cámara, 3) Muestra, 4) Caja negra, 5) Placa difusora de luz, 6) luz, 7) Regulador de luz

Para hacer la prueba de hidrofobicidad se necesitó de una cámara que fotografiara la gota a analizar, y se utilizó una cámara con gran resolución y que se pudiera manipular el zoom, la caja negra sirvió para que la luz se concentrara en un solo lugar y además no hubiera perturbaciones de otra fuente de luz alrededor, la placa difusora sirvió para que la luz pudiera ser dispersada y no llegara directamente a la gota y así se pudiera ver lo que es la sombra de la gota, el regulador de luz sirvió para poder modificar la intensidad de la luz.

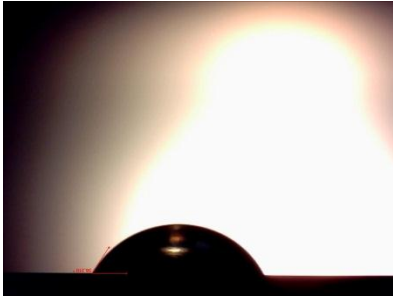
Después de tener todos los instrumentos en el lugar respectivo, se procedió a calibrar la intensidad de la luz, la cámara y la distancia que habría entre la muestra y la cámara hasta que se obtuviera una sombra bien definida de la gota. Posteriormente, se procedió a medir el ángulo de contacto trazando una línea recta en la superficie del material y una línea tangente en la curvatura de la gota, y así medir el ángulo de contacto.

Se hicieron pruebas a 7 materiales diferentes y uno con lubricante, los cuales sus resultados promediados se muestran en la tabla siguiente

MATERIAL	ANGULO DE CONTACTO
Látex siliconizado	114.99°
Látex siliconizado 2	108.47°
Látex	67.38°
Silicón	111.34°
Silicón 2	101.91°
Silicón compuesto	110.35°
Silicón recubierto con plata	109.85°
Silicón con lubricante	84.41°

Las pruebas de hidrofobicidad que se hicieron se muestran en las siguientes imágenes: (se hicieron 7 pruebas por cada material para sacar un valor promedio el cual está en la tabla, de los cuales se muestra una imagen de cada uno de los materiales)

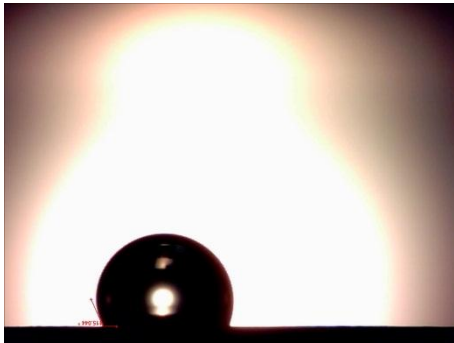
Látex



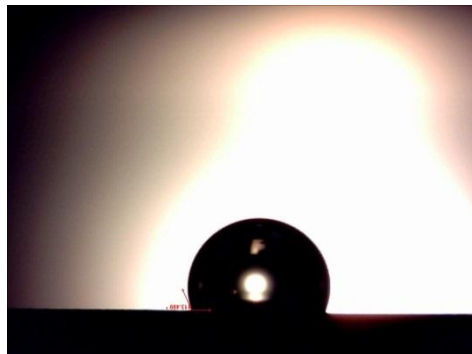
Silicón



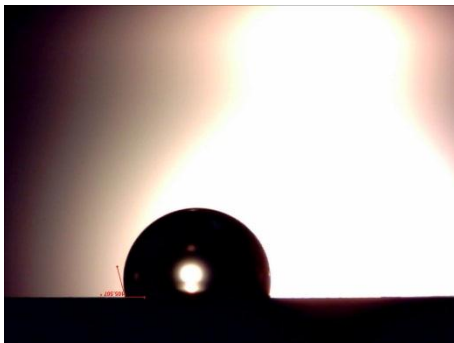
Silicón compuesto



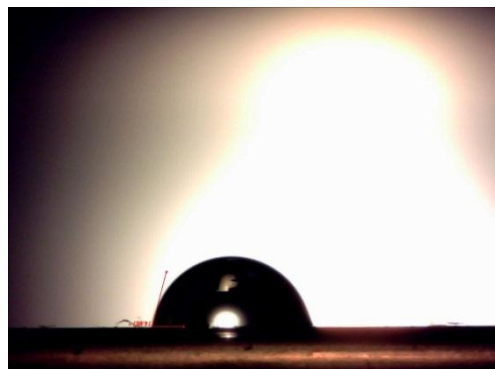
Látex siliconizado



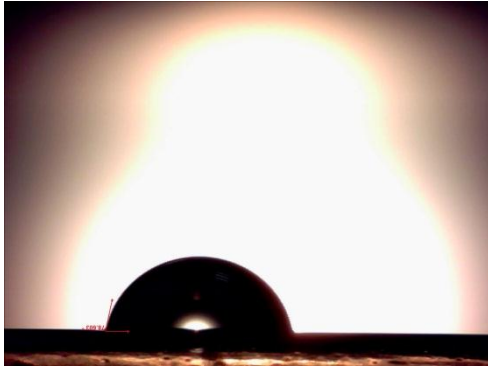
Silicón recubierto con plata



Silicón 2



Silicón con lubricante



Látex siliconizado 2

