

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica



DESIGN, FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI SUPERFICI
PROTOTIPALI MICRO-STRUTTURATE PER LA RIDUZIONE DELL'ATTRITO
INTERNO DI UNA SIRINGA

Relatore: Ing. Marco Sorgato

Correlatore: Prof. Giovanni Lucchetta

Laureando: Davide Rappo

Matr. 2016570

Anno Accademico 2022-2023

SOMMARIO

La maggior parte delle siringhe pre-riempite sono lubrificate con olio di silicone per consentire al pistone di scorrere più facilmente all'interno del cilindro, tuttavia è stato osservato che l'agitazione di una siringa non solo porta al rilascio di gocce di silicone all'interno del farmaco, ma anche all'aggregazione di proteine. Ciò può indurre degli effetti dannosi all'uomo. Inoltre, per essere fabbricate implicano due step del processo manifatturiero.

Per eliminare l'olio di silicone e per ridurre gli step dalla catena di processo, si è pensato di sviluppare una siringa pre-riempita priva di olio siliconico e avente - sulla superficie interna - delle micro-cavità in modo da limitare l'aumento dell'attrito che ne deriva.

La forma delle micro-strutture può influenzare significativamente l'attrito, tuttavia non c'è un valore univoco dei parametri geometrici di esse che generano la massima riduzione dell'attrito, a causa anche di in-accuratezze geometrico-dimensionali delle micro-strutture realizzate.

Il processo di Two Photon Polymerization permette la fabbricazione di strutture di geometria complessa con elevatissima risoluzione, anche sub-micrometrica. Per questo motivo, è stata scelta per fabbricare dei prototipi micro-strutturati variando diversi parametri geometrici al fine di determinare i fattori più significativi in ottica della riduzione dell'attrito.

Verrà svolta un'ottimizzazione dei parametri di processo al fine di ottenere dei campioni in tempi ragionevoli e con un elevato grado di polimerizzazione. Successivamente verranno fabbricati dei prototipi micro-strutturati con i parametri di processo ottimizzati. Le superfici prototipali verranno sottoposte a caratterizzazione metrologica per verificare accuratezza, precisione e ripetibilità del processo. Infine verrà determinato comportamento di bagnabilità, in quanto la generazione di micro-strutture su una superficie può promuovere l'idrofobicità o l'idrofilicità e quindi influenzare l'effetto di lubrificazione e - di conseguenza - l'attrito.

INDICE

INTRODUZIONE

I) REVISIONE DELLA LETTERATURA

- 1) L'attrito nei polimeri
- 2) La riduzione dell'attrito
- 3) I parametri d'influenza
 - 3.1 La Forma
 - 3.2 La velocità di slittamento
 - 3.3 L'Area Density
 - 3.4 L'Aspect Ratio
 - 3.5 La disposizione delle micro-cavità
- 4) Le tecnologie di Surface texturing
- 5) La stampante 3D Photonic Professional GT
 - 5.1 Il principio di funzionamento
 - 5.2 Le resine e le reazioni chimiche
 - 5.3 I principali dispositivi della stampante

II) MATERIALI E METODI

- 6) La tecnologia Two Photon Polymerization
 - 6.1 Il pre-processing
 - 6.1.1 Model
 - 6.1.2 Slice
 - 6.1.3 Fill
 - 6.1.4 Output
 - 6.1.5 La preparazione del campione
 - 6.2 Il post-processing
 - 6.3 La dimensione e forma dei singoli blocchi
 - 6.4 Il confronto fra la modalità Solid e Shell
 - 6.5 L'effetto della Laser power e della Scan speed
 - 6.6 Il confronto tra la polimerizzazione 1PP e 2PP: le stitch lines
 - 6.7 I prototipi micro-strutturati: Design of experiment
- 7) La caratterizzazione metrologica
 - 7.1 Il profilometro ottico S Neox SensoFar
 - 7.2 Il microscopio elettronico a scansione (SEM)
 - 7.3 La rugosità superficiale: i parametri Sa e Svk
 - 7.4 La dimensione e forma dei singoli blocchi
 - 7.5 Il confronto fra la modalità Solid e Shell
 - 7.6 L'effetto della Laser power e della Scan speed
 - 7.7 Il confronto tra la polimerizzazione 1PP e 2PP: le stitch lines

- 7.8 I prototipi micro-strutturati: Design of experiment
 - 7.8.1 I parametri geometrici
 - 7.8.2 La rugosità superficiale
- 8) I test tribologici
 - 8.1 Il tribometro
 - 8.2 Il confronto tra la polimerizzazione 1PP e 2PP: le stitch lines
 - 8.3 La bagnabilità delle superfici micro-strutturate
 - 8.4 I prototipi texturizzati: il Coefficiente di attrito

III) RISULTATI E DISCUSSIONI

- 9) Risultati delle caratterizzazioni metrologiche
 - 9.1 La dimensione e forma dei singoli blocchi
 - 9.2 Il confronto fra la modalità Solid e Shell
 - 9.3 L'effetto della Laser power e della Scan speed
 - 9.4 Il confronto tra la polimerizzazione 1PP e 2PP: le stitch lines
 - 9.5 I prototipi texturizzati: Design of experiment
 - 9.5.1 La Slicing distance e la Hatching distance
 - 9.5.2 I parametri geometrici
 - 9.5.2.1 La profondità
 - 9.5.2.2 La larghezza
 - 9.5.2.3 L'Area Density
 - 9.5.2.4 L'Aspect Ratio
 - 9.5.3 La rugosità superficiale
 - 9.6 La rugosità superficiale dei campioni di gomma
- 10) I test tribologici
 - 10.1 Il confronto tra la polimerizzazione 1PP e 2PP: le stitch lines
 - 10.2 La bagnabilità delle superfici micro-strutturate

IV) CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1.1. Rappresentazione schematica di una siringa monouso [2].

Figura 1.2. a) Strato di olio siliconico (freccia rossa) nel cilindro della siringa adiacente alla guarnizione di gomma; b) goccioline di olio di silicone nel vitreo anteriore di un paziente che si era recentemente ripreso da endoftalmite non infettiva in seguito all'iniezione intravitreale di un farmaco anti-angiogenico; c) goccioline di olio di silicone viste al microscopio ottico rilasciate dalla siringa dopo l'agitazione [3].

Figura 1.3. Forze di adesione e di deformazione massiva sviluppate da pneumatici di gomma su strada [4].

Figura 1.4. Modello di Yandel che tiene conto dei due contributi di isteresi; circa l'80% della dissipazione energetica per isteresi è contenuta all'interno del volume tratteggiato [4].

Figura 1.5. Gomma in contatto e in moto relativo con un'ideale superficie piana avente micro asperità uniformi [4].

Figura 1.6. I valori per cui le rette intersecano l'asse delle ordinate sono pari a 1.4 Kg e 0.7 Kg per il campione più grande e più piccolo rispettivamente; i valori di F_T corrispondenti alle intersezioni delle rette con l'asse delle ordinate rappresentano la forza di micro-isteresi [4].

Figura 2.1. Setup utilizzato durante i test tribologici, pin polimerici di ATSP e UHMPE a contatto con un disco d'acciaio (O1 steel) di diametro pari a 50,6 mm [5].

Figura 2.2. Schema della condizione di contatto tra il campione di diamante e la superficie micro-strutturata di PDMS; il cilindro di diamante ha un raggio di curvatura (R) pari a 25 μm [8].

Figura 2.3. Valori del COF ottenuti dai test sperimentali condotti con tre differenti valori di carico normale [8].

Figura 2.4. Immagine schematica della curva Stribeck, che rappresenta la variazione del COF al variare del parametro di lubrificazione ($\mu^* v / F_N$) [12].

Figura 2.5. Meccanismo per il quale le micro-cavità trattengono delle particelle d'usura [13].

Figura 2.6. Meccanismo per il quale le micro-cavità trattengono particelle d'usura e lubrificante [13].

Figura 2.7. Tipica distribuzione di pressione tra due superfici in moto relativo di cui una è micro-strutturata con cavità circolari e semisferiche [14].

Figura 2.8. Illustrazione schematica del modello nella condizione iniziale, elastomero indeformato [15].

Figura 2.9. Modello geometrico del cilindro micro-strutturato [15].

Figura 2.10. a) le superfici dei due corpi coinvolti; b) la distribuzione della pressione P nel film lungo la linea che passa per i centri delle micro-cavità [15].

Figura 2.11. Forza idrodinamica al variare dell'Aspect Ratio per differenti valori di Area Density [15].

Figura 2.12. a) Illustrazione schematica del processo di casting; b) campione di gomma-micro-strutturato; c) dispositivo utilizzato per i test sperimentali [14].

Figura 2.13. Tipico andamento della forza resistente al moto del pistone durante un test utilizzando glicerolo [14].

Figura 2.14. Valori medi della forza resistente durante l'attrito dinamico e deviazioni standard corrispondenti [14].

Figura 3.1. Tipiche forme delle basi di micro-cavità [13].

Figura 3.2. Performance tribologiche differenti al variare della forma della base e del profilo convergente/divergente [13].

Figura 3.3. Influenza della forma della base delle micro-cavità sull'attrito [13].

Figura 3.4. Tipici profili di micro-cavità [13].

Figura 3.5. Confronto tra il COF di micro-strutture rettangolari con profilo convergente rispetto a uguali strutture ma con profilo divergente [13].

Figura 3.6. COF al variare della velocità di slittamento per differenti profondità di micro-cavità, pari a 3 μm , 3.9 μm e 4.7 μm utilizzando olio come lubrificante [13].

Figura 3.7. Andamento del coefficiente di attrito al variare della velocità angolare, per differenti profondità di cavità: H2 (12 μm), H3 (19 μm) e H4 (24 μm) [13].

Figura 3.8. Variazione del COF al variare dell'Area Density [13].

Figura 3.9. Immagini di una porzione della superficie micro-strutturata, avente micro-cavità con disposizione esagonale [24].

Figura 3.10. Influenza dell'Area Density e della velocità di slittamento sull'attrito [24].

Figura 3.11. Superficie e profilo superficiale corrispondente di 3 superfici micro-strutturate. (a) Area Density pari a 5% e profondità di 5 μm ; (b) Area Density pari a 10% e profondità di 15 μm ; (c) Area Density di 15% e profondità di 5 μm [10].

Figura 3.12. COF al variare della densità di micro-strutture e della profondità di esse [10].

Figura 3.13. COF al variare dell'Aspect Ratio per differenti valori di velocità, compresi tra 40 e 2000 mm/s [24].

Figura 3.14. Porzione superficiale dei campioni micro-strutturati di acciaio, caratterizzati da differenti disposizioni delle micro-cavità(C85) [24].

Figura 3.15. Andamento del COF per differenti valori di velocità, al variare della disposizione delle micro-strutture sulla superficie [24].

Figura 4.1. Sommario e classificazione dei processi che permettono di strutturare una superficie [31].

Figura 4.2. Dimensioni delle strutture realizzabili e velocità di processo corrispondenti a diverse tecnologie di texturizzazione superficiale. I processi multi-step sono contraddistinti dal simbolo * [31].

Figura 4.3. Risoluzione e area di stampa corrispondenti alle principali tecnologie additive [33].

Figura 5.1. Principio di funzionamento e dispositivi impiegati: Galvo, Stage, Piezo e Z-drive [35].

Figura 5.2. La stampante Photonic Professional GT (Nanoscribe) e l'obiettivo a contatto con la resina durante il processo di polimerizzazione, secondo la modalità DiLL (Deep-in Laser Litography).

Figura 5.3. a) Rappresentazione della distribuzione di intensità luminosa nel caso di assorbimento di 1 o 2 fotoni; b) assorbimento di 1 o 2 fotoni quando si raggiunge lo stato eccitato [37].

Figura 5.4. Distribuzione dell'intensità luminosa nel piano ortogonale e parallelo al fascio. Profili dell'intensità corrispondenti, considerando λ pari a 760 nm e NA pari a 1.4 [34].

Figura 5.5. a) Profilo gaussiano dell'intensità luminosa e soglia di polimerizzazione pari al 75% della intensità totale. b) Profili dell'intensità luminosa corrispondenti al processo 1PP (linea blu) e 2PP (linea viola) [34].

Figura 5.6. Definizione di risoluzione laterale e assiale [39].

Figura 5.7. Fasi della polimerizzazione radicalica. K_d e k_p rappresentano rispettivamente le velocità di decomposizione dell'iniziatore e di propagazione [40].

Figura 5.8. Confronto degli scan field corrispondenti agli obiettivi da 10, 20, 25 e 63 ingrandimenti [44].

Figura 5.9. Interazione tra Stage, Piezo e Z-drive per la combinazione utilizzata nel presente lavoro [45].

Figura 5.10. Sistemi di riferimento e aree di lavoro dei dispositivi Stage, Piezo e Galvo sul substrato [47].

Figura 5.11. Schema del sistema Galvo [47].

Figura 5.12. Applicazioni tipiche della tecnologia TPP: micro-ottica, micro-fluidica, bio-mimetica, connettori, farmaceutica, fotonica e micro-robotica [35].

Figura 5.13. Slicing lungo l'asse z mediante piani paralleli e hatching nel piano xy mediante linee parallele. La lente ha un raggio di curvatura nominale pari a 384 μm e un diametro nominale pari a 240 μm [33].

Figura 5.14. Strutture cubiche a lattice, dalla scala nanometrica a millimetrica [43].

Figura 6.1. Possibili geometrie dei prototipi micro-strutturati.

Figura 6.2. Importato il file STL di un determinato campione da realizzare.

Figura 6.3. Definizione di slicing distance [49].

Figura 6.4. Scelta della modalità di slicing e del valore dello spessore dei layer.

Figura 6.5. a) Rappresentazione schematica della hatching distance; b) Fase di Fill [49].

Figura 6.6. a) Effetto d'ombra di un blocco appena polimerizzato in caso di Block shear angle nullo; b) assenza/riduzione dell'effetto d'ombra grazie al valore non nullo del Block shear angle [45].

Figura 6.7. Output, ultima fase di pre-process.

Figura 6.8. Substrato fissato al porta-campione mediante dell'adesivo; il substrato - standard per la configurazione DiLL e l'obiettivo da 25 ingrandimenti - ha un rivestimento di circa 20 nm di ITO (Indium Tin Oxide) [50].

Figura 6.9. Deposizione della resina sul substrato di vetro.

Figura 6.10. a) Rappresentazione schematica della formula chimica dei solventi PGMEA (Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate); b) Rappresentazione schematica della formula chimica del solvente IPA (Isopropyl alcohol) [51].

Figura 6.11. Illustrazione schematica delle operazioni svolte durante il post-processing, corrispondenti alle due modalità di stampa impiegate [51].

Figura 6.12. Presente in primo piano il substrato di vetro posto nel porta-substrato, in secondo piano le boccette contenenti PGMEA e IPA.

Figura 6.13. A sinistra il prototipo immerso in IPA e PGMEA prima della polimerizzazione mediante la fonte luminosa UV, al centro la lampada UV utilizzata e a destra un'immagine della lampada accesa durante la post-polimerizzazione.

Figura 6.14. a) blocco cubico e scan field corrispondente all'obiettivo da 25 ingrandimenti (diametro 400 μm); b) blocco esagonale e medesimo scan field.

Figura 6.15. Illustrazione schematica del campione fabbricato attraverso la modalità Solid e Shell.

Figura 6.16. a) stampo cilindrico; b) riempimento di resina IP-S liquida; c) resina polimerizzata in seguito al processo 1PP; d) superficie lucidata, campione pronto per essere testato.

Figura 6.17. Rappresentazione schematica della definizione di Area Density.

Figura 6.18. Illustrazione schematica delle distanze calcolate per il dimensionamento delle superfici micro-strutturate.

Figura 7.1. Il profilometro ottico Sensofar S Neox.

Figura 7.2. Microscopio elettronico a scansione FEI Quanta 450 SEM.

Figura 7.3. Illustrazione schematica del parametro di rugosità S_a [53].

Figura 7.4. a) Rappresentazione schematica dei parametri funzionali S_{pk} , S_k e S_{vk} rispetto alla curva "material ratio"; b) Illustrazione schematica del parametro di rugosità S_{vk} [54].

Figura 7.5. Porzioni della superficie di ciascun prototipo, di area pari a 876,55 x 659,83 μm^2 .

Figura 7.6. Procedura applicata per valutare il parametro di rugosità S_a .

Figura 7.7. Immagine tridimensionale del prototipo fabbricato mediante la modalità Shell.

Figura 7.8. Metodo impiegato per testare la stabilità meccanica dei prototipi.

Figura 7.9. Immagini relative al campione fabbricato con un valore di Laser power pari a 37,5 mW e un valore di Scan speed pari a 10 mm / s.

Figura 7.10. Porzioni di superficie corrispondenti al campione di gomma e a quello fabbricato mediante il processo 1PP.

Figura 7.11. Rappresentazione schematica delle 5 porzioni di superficie valutate per ogni prototipo micro-strutturato.

Figura 7.12. Superficie di area 876,55 x 659,83 μm^2 da cui è stata valutata la profondità di ciascuna micro-cavità.

Figura 7.13. Profilo superficiale di una micro-cavità avente base circolare e profilo piano (Run1).

Figura 7.14. Immagini analizzate mediante il software SensoVIEW, poi importate nel Software ImageJ; procedura svolta per determinare la larghezza di ogni cavità valutata; in rosso le frecce corrispondenti alla larghezza lungo l'asse x e y di una micro-cavità.

Figura 7.15. a) procedura per determinare il passo di una cavità lungo l'asse x; b) procedura per determinare il passo di una cavità lungo l'asse y; c) determinazione dell'area che circonda la cavità considerata.

Figura 7.16. a) procedura per determinare il passo di una cavità lungo l'asse x; b) procedura per determinare il passo di una cavità lungo l'asse y; c) determinazione dell'area che circonda la cavità considerata.

Figura 7.17. Confronto tra il profilo superficiale del prototipo Run4 ottenuto settando il tool "Form removal Plane" e quello "Form removal Polynomial 3D".

Figura 8.1. Il Tribometro MFT-5000 (Rtec Instruments) utilizzato durante i test sperimentali.

Figura 8.2. Supporti realizzati in PLA tramite tecnologia additiva impiegati durante per le prove d'attrito.

Figura 8.3. La stampante 3D Raise3D Pro3 impiegata per la fabbricazione dei supporti per i campioni di gomma e di IP-S.

Figura 8.4. Setup di prova utilizzato durante i test. A sinistra si può osservare il campione di resina fabbricato mediante il processo 1PP, a destra quello ottenuto tramite la stampante PPGT.

Figura 8.5. Curve di "Stribeck" ottenute testando differenti superfici micro-strutturate di PDMS [60].

Figura 8.6. Classificazione della bagnabilità di una superficie in base al valore dell'angolo di contatto [61].

Figura 8.7. Schema dell'angolo di contatto di una goccia d'acqua su una superficie solida [61].

Figura 8.8. Illustrazioni schematiche dei modelli di Wenzel (a sinistra) e di Cassie-Baxter (a destra) [61].

Figura 8.9. Passaggi svolti durante il posizionamento di una goccia sulla superficie dei prototipi.

Figura 8.10. Componente per rendere immobili i substrati durante i test tribologici.

Figura 8.11. Design iniziale (a sinistra), intermedio (al centro) e definitivo (a destra) del supporto dei campioni di gomma.

Figura 9.1. Blocchi di forma esagonale di dimensioni a sinistra pari a $450 \times 450 \times 200 \mu\text{m}$, a destra pari a $450 \times 400 \times 200 \mu\text{m}$.

Figura 9.2. Immagini dei campioni corrispondenti alla combinazione di Laser Power e Scan Speed impostata in fase di pre-processing, con un range rispettivamente pari a $25 \div 50 \text{ mW}$ e $50 \div 130 \text{ mm/s}$.

Figura 9.3. Immagini dei campioni corrispondenti alla combinazione di Laser Power e Scan Speed impostata in fase di pre-processing, con un range rispettivamente pari a $25 \div 50 \text{ mW}$ e $150 \div 200 \text{ mm/s}$.

Figura 9.4. Effetto della Scan Speed sul tempo per fabbricare un campione di dimensioni pari a $1 \times 3 \times 0,2 \text{ mm}$, settando un valore di Laser power pari a 50 mW .

Figura 9.5. Profilo superficiale di una porzione di superficie di area pari a $270 \times 270 \mu\text{m}^2$ corrispondente al Run3 (Circle, Curved, profondità $5 \mu\text{m}$, Area Density nominale pari a 50%).

Figura 9.6. Valor medio di rugosità superficiale e tempo di fabbricazione al variare della modalità di Slicing settata.

Figura 9.7. Profilo superficiale corrispondente al Setting2 (Slicing distance pari a $1 \mu\text{m}$, Hatching distance pari a $0,5 \mu\text{m}$).

Figura 8.9. a) posizionamento di una goccia attraverso una siringa da $0,1 \text{ mL}$; b) goccia posizionata sulla superficie del campione (Run6); c) determinazione dell'angolo di contatto statico.

Figura 9.9. Effetto della Slicing distance sulla profondità delle micro-cavità dei prototipi con profilo piano e profondità nominale pari a $5 \mu\text{m}$; la linea tratteggiata rappresenta il valore nominale di profondità.

Figura 9.10. Valori medi di profondità e corrispondenti deviazioni standard rappresentativi di 20 micro-cavità per prototipo; in blu le barre relative ai valori nominali.

Figura 9.11. Valori medi di profondità e deviazioni standard corrispondenti dei campioni aventi micro-strutture di profondità nominale pari a $5 \mu\text{m}$; la linea tratteggiata in rosso rappresenta il valore nominale di profondità.

Figura 9.12. Valori medi di profondità e deviazioni standard corrispondenti dei campioni aventi microstrutture di profondità nominale pari a $27,5\text{ }\mu\text{m}$; la linea tratteggiata in rosso rappresenta il valore nominale di profondità.

Figura 9.13. Valori medi di profondità e deviazioni standard corrispondenti dei campioni aventi microstrutture di profondità nominale pari a $50\text{ }\mu\text{m}$; la linea rossa tratteggiata rappresenta il valore target di profondità.

Figura 9.14. Confronto tra il valore nominale e quello reale del parametro di lunghezza, inteso come il lato o il diametro della base superiore delle micro-cavità.

Figura 9.15. Valori medi di Area Density e corrispondenti deviazioni standard rappresentativi di 20 micro-cavità per prototipo; in blu le barre relative ai valori nominali.

Figura 9.16. Valori medi di Aspect Ratio e corrispondenti deviazioni standard rappresentativi di 20 micro-cavità per prototipo; in blu le barre relative ai valori nominali.

Figura 9.17. Valori medi di Aspect Ratio e deviazioni standard corrispondenti dei prototipi aventi microstrutture di profondità nominale pari a $5\text{ }\mu\text{m}$; la linea tratteggiata in rosso rappresenta il valore target.

Figura 9.18. Valori medi di Aspect Ratio e deviazioni standard corrispondenti dei prototipi aventi microstrutture di profondità nominale pari a $27,5\text{ }\mu\text{m}$; la linea tratteggiata in rosso rappresenta il valore target.

Figura 9.19. Valori medi di Aspect Ratio e deviazioni standard corrispondenti dei prototipi aventi microstrutture di profondità nominale pari a $50\text{ }\mu\text{m}$; la linea tratteggiata in rosso rappresenta il valore target.

Figura 9.20. Valor medio e deviazione standard del parametro S_a per ogni prototipo realizzato.

Figura 9.21. Porzioni di superficie di area pari a $290 \times 290\text{ }\mu\text{m}^2$, dopo aver applicato in sequenza i filtri Form Removal Plane, Crop, Threshold e Form Removal Polynomial 3D.

Figura 9.22. a) porzione di superficie di area pari a $876,55 \times 659,83\text{ }\mu\text{m}^2$ del prototipo Run1, presenti 4 cavità e 1 contorno attorno ad ognuna di esse; b) porzione di superficie di area pari a $876,55 \times 659,83\text{ }\mu\text{m}^2$ del prototipo Run12, presenti 35 cavità e numerosi contorni attorno ad ognuna di esse.

Figura 9.23. Effetto dell'Area Density sulla media aritmetica della differenza media delle altezze rispetto al piano medio.

Figura 9.24. Valori medi e deviazione standard del parametro S_{vk} per ogni prototipo fabbricato; evidenziati in nero i valori corrispondenti ai tre replicati.

Figura 9.25. Immagini relative a due porzioni di superficie di due prototipi caratterizzati da un valore nominale di Area Density pari a 50%.

Figura 9.26. Effetto dell'Area Density sulla profondità delle valli presenti al di sotto del "core".

Figura 9.27. Valori di rugosità superficiale S_a per ogni campione di gomma che verrà utilizzato nei test tribologici.

Figura 10.1. Andamento del COF durante il moto relativo tra un campione di gomma e il prototipo privo di stitch lines.

Figura 10.2. Andamento del COF durante il moto relativo tra un campione di gomma e il prototipo fabbricato mediante il processo TPP, stitch lines presenti.

Figura 10.3. COF corrispondenti ai campioni fabbricati attraverso il processo 1PP e 2PP.

Figura 10.4. Valori medi dell'angolo di contatto e deviazioni standard corrispondenti per campione; la linea tratteggiata rappresenta il limite oltre al quale una superficie si definisce idrofobica; in nero le barre relative ai tre replicati.

Figura 10.5. Influenza dell'Area density sulla bagnabilità, a parità di Aspect Ratio e forma delle cavità; la linea tratteggiata rappresenta il limite oltre al quale una superficie si definisce idrofobica.

Figura 10.6. Effetto dell'Aspect Ratio sulla bagnabilità, a parità di Area Density, Surface shape e Bottom shape.

Figura 10.7. Andamento dell'angolo di contatto all'aumentare del volume totale d'aria; si può osservare la linea di tendenza tratteggiata in nero.

Figura 10.8. Destabilizzazione dell'interfaccia composita a causa delle capillary waves [64].

Figura 10.9. Andamento dell'angolo di contatto all'aumentare del parametro di rugosità superficiale S_a .

Figura 10.10. Possibile influenza del parametro funzionale S_{vk} sulla bagnabilità delle superfici micro-strutturate.

Figura 10.11. Diagramma di Pareto ottenuto attraverso il software statistico Minitab; la barra relativa al volume d'aria eccede la linea rossa di riferimento, a dimostrazione del fatto che questo parametro è statisticamente significativo nell'influenzare la bagnabilità.

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 2.1. Differenti tipologie di micro-textures per la riduzione dell'attrito.

Tabella 2.2. Geometria dei campioni texturizzati di PDMS

Tabella 3.1. Geometrie ottimali in termini di riduzione dell'attrito a parità di lubrificante utilizzando olio [13].

Tabella 3.2. Valori ottimi di Area Density ottenuti testando determinati materiali con diverse micro-strutture [13].

Tabella 3.3. Valori del coefficiente di attrito corrispondenti all'Area Density, per una velocità di 400 mm/s [24].

Tabella 3.4. Valore ottimo di profondità e/o Aspect Ratio[13].

Tabella 4.1. Confronto tra differenti tecnologie di ablazione laser al variare della durata dell'impulso [32].

Tabella 5.1. Proprietà chimiche della resina IP-S [41].

Tabella 5.2. Proprietà fisiche e meccaniche della resina IP-S [41].

Tabella 5.3. Caratteristiche principali degli obiettivi da 63 e 25 ingrandimenti [42] [43].

Tabella 6.1. Caratteristiche delle principali modalità di movimentazione del fascio laser [46].

Tabella 6.2. Principali parametri di processo settati per fabbricare i due campioni.

Tabella 6.3. Principali parametri di processo settati variando solamente la forma dei singoli blocchi.

Tabella 6.4. Modalità e parametri di processo settati.

Tabella 6.5. Prototipi e valori corrispondenti di Laser power e Scan speed.

Tabella 6.6. Valori di lunghezza, profondità e Aspect Ratio corrispondenti agli autori menzionati.

Tabella 6.7. Valori di Area Density corrispondenti agli studi teorici / sperimentali presenti nella letteratura.

Tabella 6.8. Fattori e livelli corrispondenti.

Tabella 6.9. Combinazioni fattore-livello secondo il piano fattoriale completo, le celle di colore scuro corrispondono ai prototipi "replicati".

Tabella 6.10. Valori del passo nominale funzioni dell'Area Density e della forma delle cavità per ogni prototipo.

Tabella 6.11. Passaggi svolti per determinare il numero e la posizione delle micro-strutture per ogni riga.

Tabella 6.12. Passaggi svolti per determinare il numero e la posizione delle micro-strutture per ogni colonna.

Tabella 6.13. Valori nominali delle distanze utilizzate per il dimensionamento e numero di micro-strutture per ogni prototipo (riga per colonna).

Tabella 6.14. Immagini relative ad una porzione di superficie corrispondente ad un determinato campione micro-strutturato.

Tabella 6.15. Valori dei principali parametri di processo settati per fabbricare i campioni micro-strutturati.

Tabella 7.1. Principali caratteristiche tecniche del Profilometro Sensofar S Neox.

Tabella 7.2. Principali caratteristiche tecniche del Microscopio Elettronico a Scansione FEI Quanta 450 SEM.

Tabella 7.3. Immagine della porzione di superficie acquisita e del corrispondente profilo superficiale, relativa al campione “Shell”.

Tabella 7.4. Metodo applicato per valutare la rugosità superficiale dei campioni di gomma.

Tabella 7.5. Area della porzione di superficie corrispondente al valore di Area Density e alla forma della cavità, ritagliata utilizzando il comando Crop.

Tabella 7.6. Metodo applicato per determinare i parametri di rugosità superficiale S_a e S_{vk} per ogni prototipo fabbricato.

Tabella 8.1. Principali caratteristiche tecniche della stampante Raise3D Pro3.

Tabella 8.2. Principali parametri utilizzati nei test tribologici.

Tabella 8.3. Procedura per la determinazione dell’angolo di contatto statico.

Tabella 8.4. Proprietà fisiche della resina e dell’elastomero [2].

Tabella 9.1. A sinistra le immagini di una porzione della superficie di ciascun campione, di area pari a $660 \times 876 \mu\text{m}^2$. A destra il profilo superficiale corrispondente.

Tabella 9.2. Confronto tra i due prototipi in termini di valor medio della stitch line, tempo di processo e rugosità superficiale.

Tabella 9.3. Immagini - acquisite con il SEM - dei due componenti realizzati con distinte modalità di stampa.

Tabella 9.4. Immagini acquisite con il Profilometro ottico e valori medi di stitch lines (3 valori in 1 zona 1×1) corrispondenti ai campioni.

Tabella 9.5. Tempi di fabbricazione per i rispettivi prototipi.

Tabella 9.6. Immagini relative alle condizioni di carico imposte mediante un sensore di forza.

Tabella 9.7. Entità dello Stitching tra blocchi adiacenti, in corrispondenza di un valore di Laser Power pari a 25 mW e di Scan Speed pari a 50000 e 100000 $\mu\text{m/s}$.

Tabella 9.8. Mismatch tra blocchi adiacenti, in corrispondenza di un valore di Laser Power pari a 37,5 e 50 mW, al variare della Scan Speed.

Tabella 9.9. Superfici di area pari a $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$ e i corrispondenti profili superficiali.

Tabella 9.10. Valori di rugosità superficiale S_a per ogni campione impiegato nelle prove d’attrito.

Tabella 9.11. Parametri di processo settati per fabbricare il campione Run3.

Tabella 9.12. Immagine di una porzione di superficie dopo aver applicato i filtri Form Removal Plane, Crop ($270 \times 270 \mu\text{m}^2$) e Form Removal Polynomial 3D per valutare il parametro di rugosità superficiale S_a .

Tabella 9.13. Tempo di fabbricazione, rugosità superficiale e valore medio di profondità corrispondenti ai due set di parametri di processo.

Tabella 9.14. Valori medi di profondità delle micro-cavità per prototipo, al variare dei parametri di processo.

Tabella 9.15. Parametri di processo settati per ogni prototipo micro-strutturato.

Tabella 9.16. Porzioni di superficie - acquisite con lo strumento 3D - di area pari a $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$.

Tabella 9.17. Porzione di superficie acquisita e corrispondente profilo superficiale per ogni prototipo micro-strutturato.

Tabella 9.18. Valor medio, deviazione standard ed errore relativo di profondità per ogni prototipo fabbricato.

Tabella 9.19. Valor medio, deviazione standard ed errore relativo corrispondenti alle superfici micro-strutturate fabbricate.

Tabella 9.20. Valore target, valor medio, deviazione standard ed errore relativo di Area Density per ogni prototipo fabbricato.

Tabella 9.21. Valore target, valor medio, deviazione standard ed errore relativo di Aspect Ratio per ogni prototipo fabbricato.

Tabella 9.22. Valor medio e deviazione standard della rugosità superficiale per ogni prototipo.

Tabella 9.23. Valori medi e deviazione standard del parametro S_{vk} per ogni superficie micro-strutturata.

Tabella 9.24. Valori di rugosità superficiale S_a per ogni campione di gomma.

Tabella 10.1. Valori medi e deviazioni standard del COF dinamico.

Tabella 10.2. Valor medio e deviazione standard dell'angolo di contatto misurato per prototipo.

Tabella 10.3. Volume nominale delle cavità corrispondenti dei prototipi Run5, Run8, Run15 e Run17.

Tabella 10.4. Volume totale d'aria per prototipo, ottenuto dalle misurazioni.

Tabella 10.5. Analisi della varianza: P-Value corrispondenti ai tre parametri d'influenza.

INTRODUZIONE

La maggior parte delle siringhe pre-riempite sono lubrificate con olio di silicone per consentire al pistone di scorrere più facilmente all'interno del cilindro e quindi per limitare la forza d'iniezione richiesta. Siringhe di questa tipologia sono ampiamente utilizzate da decenni per scopi biomedicali, come ad esempio per la chirurgia del distacco di retina.

Tuttavia, è stato osservato che l'agitazione di una siringa - per espellere aria prima dell'iniezione del farmaco o durante il trasporto di essa - non solo porta al rilascio di gocce di silicone all'interno del farmaco, ma anche all'aggregazione di proteine. Ciò può indurre degli effetti dannosi all'uomo. Per esempio, nel caso di iniezioni intravitreali, si possono generare delle infiammazioni oculari, come ad esempio la miodesopsia.

Le siringhe pre-riempite e prive di olio di silicone – attualmente disponibili - sono caratterizzate da un rivestimento uniforme sulla superficie della guarnizione di gomma, utile per ridurre l'attrito tra essa e la barra cilindrica (*Crystal Zenith con rivestimento di Flurotec, siringhe PLAJEX con rivestimento i-coatingTM*). Per essere fabbricate, implicano due step del processo manifatturiero:

- 1) Fabbricazione del cilindro polimerico e della guarnizione di gomma;
- 2) Rivestimento della superficie esterna del pistone.

Anche quelle lubrificate con olio di silicone implicano due step di processo a causa dell'inserimento dell'olio all'interno della siringa.

Per eliminare l'olio di silicone e per ridurre gli step dalla catena di processo, si è pensato di sviluppare una siringa pre-riempita, priva di rivestimento e di olio siliconico. Tuttavia aumenterebbe l'attrito, con un conseguente aumento della forza richiesta per iniettare il farmaco.

Numerosi studi hanno dimostrato che superfici nano / micro-strutturate – sotto forma di cavità o canali - generano una riduzione dell'attrito rispetto alle corrispondenti superfici lisce, grazie alla riduzione dell'area reale di contatto, all'intrappolamento di particelle d'usura e di lubrificante.

A differenza dei micro-canali, in determinate condizioni di esercizio le micro-cavità possono originare un effetto idrodinamico benefico in termini di riduzione dell'attrito. Inoltre, da un punto di vista applicativo, le micro-cavità genererebbero un minore trafilamento del farmaco. Si vuole quindi incorporare - sulla superficie interna di una siringa - delle micro-cavità, con lo scopo di ridurre l'attrito tra la superficie interna di essa e la guarnizione di gomma, in assenza di olio lubrificante. La replicazione di queste strutture avverrà mediante la tecnologia di stampaggio ad iniezione. Rispetto alle siringhe "oil-free" caratterizzate da un rivestimento sulla superficie della gomma, si eliminerebbe così lo step manifatturiero legato al rivestimento stesso, risultando in una produzione più rapida e meno onerosa.

La forma delle micro-strutture può influenzare significativamente l'attrito, tuttavia non c'è un valore univoco dei parametri geometrici di esse che generano la massima riduzione dell'attrito, a causa dei differenti materiali, condizioni di esercizio e in-accuratezze geometrico-dimensionali delle micro-strutture testate. Ad esempio, ci sono pubblicazioni che dimostrano un valore ottimo di Aspect Ratio pari a circa 0,01, altre invece un valore pari a 0,1.

È importante quindi avere un metodo di fabbricazione preciso ed accurato per eliminare gli errori causati da in-accuratezze geometriche-dimensionali di micro-strutture.

Ci sono numerose tecniche per fabbricare superfici micro-strutturate, come ad esempio la Laser Surface Texturing (LST) e la CNC machining. Queste sono rapide ma limitate in termini di minima dimensione producibile e complessità geometrica.

Diversamente, le tecnologie additive permettono la realizzazione di strutture di forma complessa. Tra queste, il processo di Two Photon Polymerization permette la fabbricazione di componenti con elevatissima risoluzione, anche sub-micrometrica, con altezze comprese da poche decine di nanometri fino a qualche millimetro, con spessori dei layer anche ben al di sotto del micrometro.

In aggiunta si presta molto bene per fabbricare prototipi in quanto non richiede alcun tipi di stampo o maschera.

Durante il processo, un fascio laser al femtosecondo viene indirizzato mediante una serie di specchi galvanici su una lente di un obiettivo, a contatto con una resina fotosensibile. Successivamente viene concentrato attraverso la lente, polimerizzando localmente il materiale.

Per questi motivi, è stata scelta questa tecnologia per fabbricare dei prototipi micro-strutturati, variando parametri geometrici come ad esempio l'Aspect Ratio, l'Area Density e la forma delle cavità.

Le superfici prototipali verranno caratterizzate per verificare l'accuratezza, la precisione e la replicabilità del processo.

I) REVISIONE DELLA LETTERATURA

1) L'attrito nei polimeri

Negli ultimi decenni, i materiali polimerici sono sempre più utilizzati per impieghi biomedicali, ad esempio in prodotti per somministrare farmaci [1].

I materiali polimerici utilizzati per fabbricare prodotti di questo tipo devono aderire a standard molto rigidi: devono durare almeno quanto il prodotto, devono essere biocompatibili e non tossici, non devono perdere le caratteristiche dichiarate durante il periodo di esercizio del prodotto. Questi materiali presentano diversi vantaggi: ampia gamma di rigidità (soft rubber, hard plastics), minore densità rispetto ai metalli, non sono corrosivi, possono essere trasparenti o opachi, di facile colorazione e sterilizzazione, richiedono un minore costo di fabbricazione.

Comunque, il loro impiego in prodotti di somministrazione di farmaci, siringhe in particolare, spesso implica problemi legati all'attrito, inteso come la resistenza al moto relativo di due corpi che strisciano uno sull'altro sotto l'azione di un carico normale.

Questi prodotti sono formati da (Figura 1.1):

- un corpo cilindrico cavo all'interno del quale scorre uno stantuffo, entrambi in materiale polimerico (tipicamente Polipropilene);
- raccordo (o punta) su cui viene innestato un ago, anch'esso cavo, tramite cui passano liquidi e gas;
- guarnizione di gomma di gomma (anello o capsula), posta sull'estremità interna dello stantuffo [2].

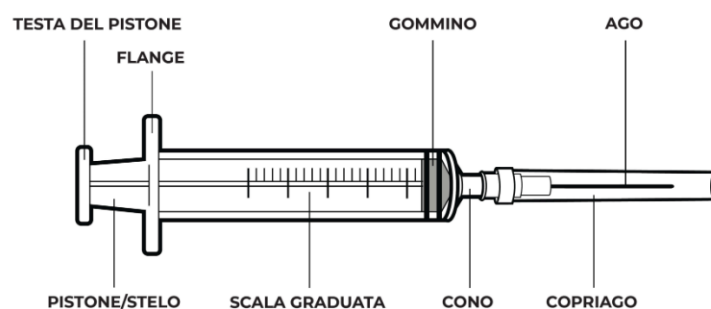


Figura 1.1. Rappresentazione schematica di una siringa monouso [2].

La guarnizione di gomma:

- non deve alterare la soluzione farmacologica;
- deve aderire alla superficie della barra cilindrica in modo da evitare trafilamenti del farmaco e del lubrificante, inoltre dev'essere impermeabile al vapor d'acqua;
- deve garantire un movimento regolare del pistone.

Convenzionalmente si utilizza gomma vulcanizzata (*butyl rubber*) per prevenire trafilamenti di fluido.

Durante la fase di iniezione del farmaco, l'attrito tra la guarnizione e la barra cilindrica dev'essere limitato. Affinchè un operatore sanitario possa iniettare un farmaco manualmente attraverso una siringa, in genere la forza resistente non dev'essere superiore a 8 N.

L'olio di silicone ha un grandissimo vantaggio nel ridurre l'attrito tra guarnizione e barra cilindrica, tuttavia implica uno step aggiuntivo nella catena di processo (rivestimento su una delle due superfici o inserimento di olio siliconico). Inoltre, essendo a contatto diretto con la soluzione farmacologica:

- può reagire con questa originando degli aggregati proteici dannosi alla salute;
- dal rivestimento stesso si possono separare delle micro-particelle di silicone andando a contaminare il farmaco.

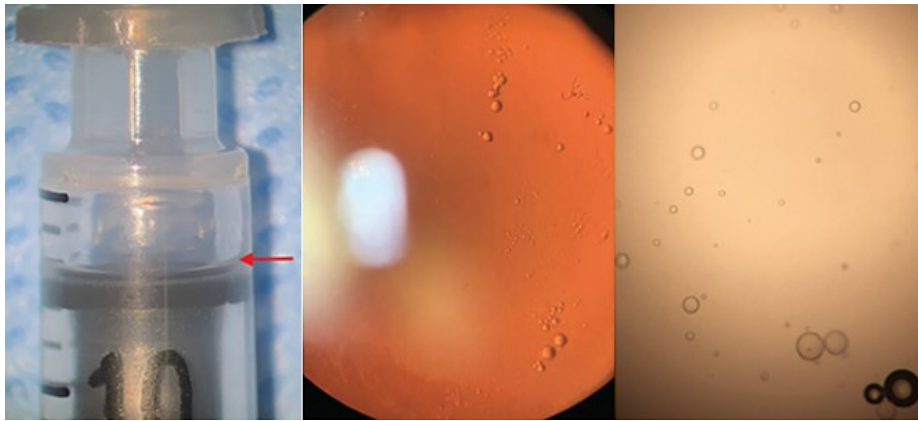


Figura 1.2. a) Strato di olio siliconico (freccia rossa) nel cilindro della siringa adiacente alla guarnizione di gomma; b) goccioline di olio di silicone nel vitreo anteriore di un paziente che si era recentemente ripreso da endoftalmite non infettiva in seguito all'iniezione intravitreale di un farmaco anti-angiogenico; c) goccioline di olio di silicone viste al microscopio ottico rilasciate dalla siringa dopo l'agitazione [3].

Per eliminare l'olio di silicone e per ridurre gli step dalla catena di processo, si è pensato di sviluppare una siringa pre-riempita, priva di rivestimento e di olio siliconico [3]. Tuttavia, ciò implica un aumento dell'attrito, con un conseguente aumento della forza richiesta per iniettare il farmaco.

La tribologia è ben consolidata per quanto riguarda i metalli, meno per i polimeri, gomme in particolare [4]. Infatti, a causa delle differenti proprietà chimiche e fisiche, le leggi che descrivono i meccanismi di attrito nei materiali metallici non si possono applicare agli elastomeri.

Ad esempio, considerati due corpi in moto relativo e a contatto l'uno contro l'altro a causa di una forza applicata normale alla superficie di contatto:

- se si comprimono due superfici metalliche piane e macroscopicamente lisce, le micro-asperità a contatto si deformano plasticamente creando delle giunzioni ("cold welding")
- se una delle due superfici è di gomma, questa si deformerà elasticamente, inoltre l'adesione tra esse deriva dai legami di Van Der Waals, meccanismo differente rispetto alla cold welding.

Schallamach ha affermato che, analogamente ai metalli, la forza d'attrito generata dalla gomma è proporzionale all'area reale di contatto (area di tutte le asperità a contatto tra loro) [4].

Tabor sperimentalmente dimostrò che durante il rotolamento di sfere e cilindri d'acciaio su superfici di gomma, con e senza lubrificante, si induce una deformazione massiva per isteresi al corpo di

gomma ("*bulk deformation hysteresis*") seguita da un ritorno elastico. Massiva perché coinvolge una porzione del volume della gomma. A questa deformazione è associata una componente di attrito per isteresi.

La forza di attrito per adesione tra due superfici si origina quasi totalmente dalle Forze di Van der Waals. Queste sono molto più deboli rispetto a quelle presenti nei metalli responsabili dell'adesione.

Savkoor ha supposto che, durante il moto relativo tra un corpo di gomma con una superficie di un materiale più duro avente micro-asperità superficiali, quest'ultime generano un aggrappaggio meccanico ("*mechanical interlocking*") che aumenta la resistenza al moto relativo. Questa andrebbe a costituire un'ulteriore componente di attrito detta *surface deformation hysteresis*.

Kummer - dai risultati sperimentali ottenuti - formulò un modello generalizzato di attrito. La Forza resistente al moto è indotta da 3 meccanismi di attrito:

- Adesione;
- Deformazione massiva per isteresi;
- Usura.

Siano F_{ai} e F_{hi} le forze associate rispettivamente all'adesione e alla deformazione massiva indotte dal contatto tra la gomma e l' i -esima asperità della superficie dell'altro corpo durante il moto relativo ad una velocità v (Figura 1.3). La forza complessiva di adesione F_A e di deformazione massiva F_{Hb} si ottiene dalla somma delle forze F_{ai} . La forza di adesione aumenta al diminuire della rugosità superficiale della superficie più dura, tant'è che per ridotte rugosità superficiali è stato dimostrato sperimentalmente che il meccanismo dominante di attrito è l'adesione.

In ciascun istante, la forza tangenziale di attrito è pari alla somma delle 3 forze:

$$F = F_A + F_{Hb} + F_C$$

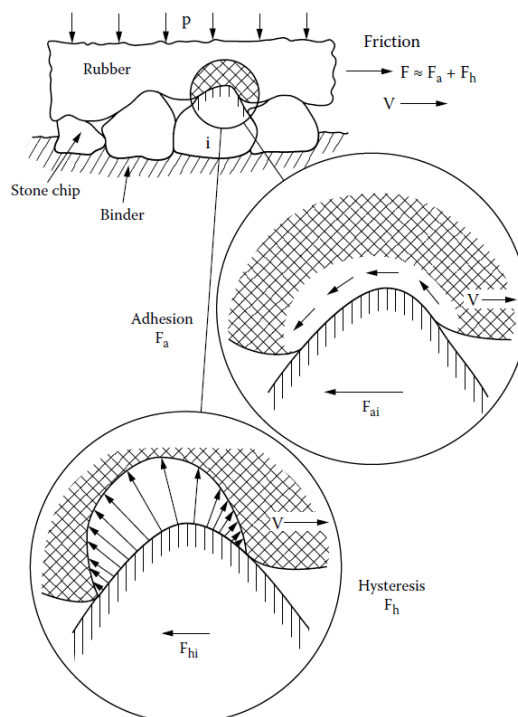


Figura 1.3. Forze di adesione e di deformazione massiva sviluppate da pneumatici di gomma su strada [4].

Da test condotti tra un pneumatico e l'asfalto è emersa l'esistenza di due contributi d'isteresi durante il moto relativo:

- uno legato alla deformazione massiva (*macro isteresi*), la quale coinvolge parte del volume dell'elastomero;
- l'altro legato alla deformazione elastica delle micro-asperità della gomma a causa delle micro-asperità dell'altra superficie (*micro isteresi*) (Figura 1.4).

Il coefficiente di attrito per isteresi, che tiene conto dei due fenomeni, è pari alla somma dei due coefficienti di attrito:

$$\mu_{Ht} = \mu_{Hb} + \mu_{Hs}$$

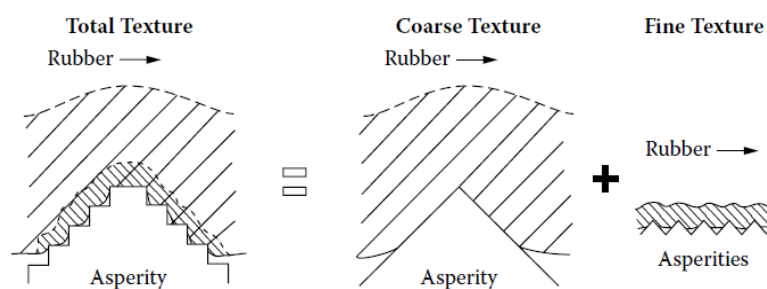


Figura 1.4. Modello di Yandel che tiene conto dei due contributi di isteresi; circa l'80% della dissipazione energetica per isteresi è contenuta all'interno del volume tratteggiato [4].

In 26 su 27 test tribologici eseguiti comprimendo una gomma contro una superficie più dura ed in moto relativo, è stata osservata una *forza di micro-isteresi* (F_{Hs}), indipendente dalla forza normale applicata (Figura 1.5).

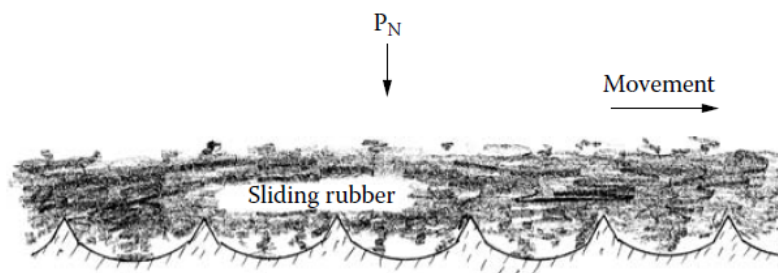


Figura 1.5. Gomma in contatto e in moto relativo con un'ideale superficie piana avente micro asperità uniformi [4].

Questa componente di forza è indotta dalla deformazione della superficie della gomma mentre aderisce con le microasperità e dipende sia dall'adesione tra i due materiali che dalla rugosità superficiale del materiale più duro (Figura 1.5). Infatti in quasi tutti i grafici $F_T - P_N$ di ciascun test le rette che interpolano i dati sperimentali non passano per l'origine (Figura 1.6).

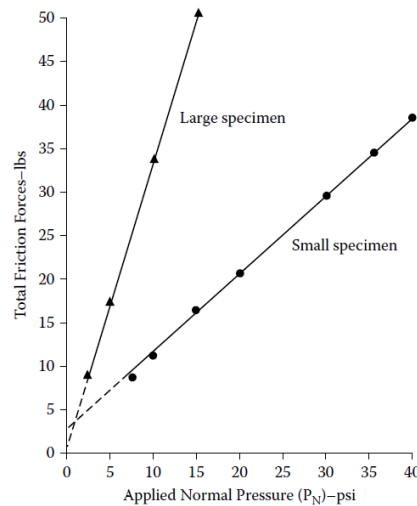


Figura 1.6. I valori per cui le rette intersecano l'asse delle ordinate sono pari a 1.4 Kg e 0.7 Kg per il campione più grande e più piccolo rispettivamente; i valori di F_T corrispondenti alle intersezioni delle rette con l'asse delle ordinate rappresentano la forza di micro-isteresi [4].

Quindi con o senza lubrificante, il meccanismo di microisteresi è quasi sempre presente ed è responsabile di una forza che si oppone al moto relativo tra gomma e un materiale più duro e macroscopicamente liscio.

Sperimentalmente il meccanismo di microisteresi è stato osservato:

- in un pneumatico di un'automobile mentre avanza su una strada di cemento asciutta e bagnata (con acqua);
- in un pneumatico del veivolo B-29 mentre avanza su una strada asciutta di cemento;
- in suole di scarpe.

Si può concludere che, in generale, la forza di attrito (F_T) che si genera dal contatto tra una gomma ed una superficie più dura e macroscopicamente liscia in moto relativo è composta da 4 termini, ciascuno associato ad un distinto meccanismo di attrito:

$$F_T = F_A + F_{Hs} + F_{Hb} + F_C$$

Dove:

F_A = forza di attrito indotta dall'adesione tra le due superfici (*legami di Van Der Waals*);

F_{Hs} = forza di attrito indotta dalla deformazione superficiale per isteresi (*micro isteresi*);

F_{Hb} = forza di attrito indotta dalla deformazione massiva per isteresi (*macro isteresi*);

F_C = forza di attrito indotta dall'usura (*cohesion loss*).

Alla luce di quanto appena detto, la complessità di questi meccanismi rappresenta un problema pratico per molti dispositivi medici costituiti da parti in gomma, siringhe in particolare. In questi prodotti, l'attrito ha una notevole importanza, infatti un valore troppo elevato genera una forza resistente al moto del pistone tale da rendere più difficile l'iniezione.

Numerosi studi hanno dimostrato che superfici nano / micro-strutturate generano una riduzione dell'attrito rispetto alle corrispondenti superfici lisce, grazie alla riduzione dell'area reale di contatto,

all'intrappolamento di particelle di usura e – in determinate condizioni di lubrificazione – all'effetto idrodinamico [5] [6].

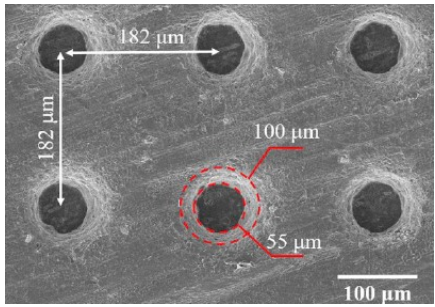
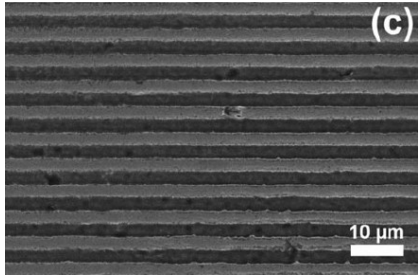
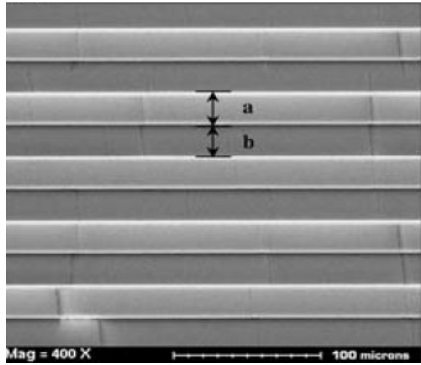
2) La riduzione dell'attrito

La texturizzazione superficiale può essere definita come un qualsiasi processo che modifica la superficie di un componente, realizzando delle strutture ingegnerizzate ripetitive con una certa forma e geometria, volutamente create per dare una certa funzionalità ad una superficie [7].

Rispetto al tradizionale metodo di modifica della composizione di un materiale, la modifica della superficie di un componente ha il vantaggio di non interessare in alcun modo il materiale interno, che può così conservare le sue proprietà caratteristiche. I principali processi di Surface Texturing saranno descritti dettagliatamente nel capitolo 4.

Si possono texturizzare superfici di vari materiali come metalli, ceramici e polimeri.

La forma delle micro/nano - texture può essere concava o convessa. Si possono realizzare delle cavità (dette anche “dimples”), dei canali (detti anche “grooves”) e delle protrusioni (dette anche “pillars”) (Tabella 2.1).

Rif.	Autori	Materiale	Strutture	Immagine	Riduzione COF [%]
[5]	Gheisari, R., Lan, P., Polycarpou, A.	ATSP e UHMWPE	Dimples		29 % (ATSP) e 25 % (UHMWPE)
[6]	Bieda, Matthias, Schmädicke, C., Roch, T., Lasagni, A.	Acciaio 100Cr6	Grooves		62,50 %
[8]	He, B., Chen, W., Wang, J	PDMS	Grooves		50,77 %

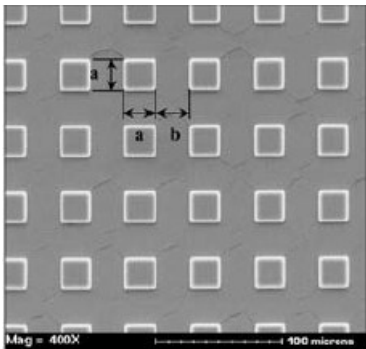
[8]	He, B., Chen, W., Wang, J	PDMS	Pillars		40 %
-----	---------------------------	------	---------	--	------

Tabella 2.1. Differenti tipologie di micro-textures per la riduzione dell'attrito.

Gheisari et al. hanno studiato gli effetti sull'attrito di micro-dimples realizzati sulle superfici di cilindri di ATSP e di UHMWPE [5]. Le cavità sono caratterizzate da un diametro superiore e inferiore rispettivamente pari a 100 e 55 μm , con un'altezza pari a 65 μm . Sono stati eseguiti dei test in condizioni di "starved lubrication" mediante la modalità "pin-on-disk" (Figura 2.1). È stata applicata una forza pari a 184 N per un range di velocità angolare compreso tra 5 e 1500 rpm (velocità di slittamento pari a 8 ÷ 2278 mm/s).

Dai test è stato determinato il valor medio del COF durante la fase di attrito dinamico. Rispetto alle corrispondenti superfici lisce, è stata ottenuta una riduzione del COF pari a 25 % per il campione di UHMWPE e pari a 29% per quello di ATSP.



Figura 2.1. Setup utilizzato durante i test tribologici, pin polimerici di ATSP e UHMPE a contatto con un disco d'acciaio (O1 steel) di diametro pari a 50,6 mm [5].

Bieda et al. hanno studiato gli effetti sull'attrito testando dischi micro-strutturati d'acciaio 100Cr6, caratterizzati da micro-canali realizzati mediante la tecnologia DLIPP (*Direct Laser Interference Patterning*) [6]. Queste strutture sono caratterizzate da un passo pari a 5 μm e Aspect Ratio tra 0,02 e 0,17. I test d'attrito sono stati svolti in presenza di lubrificante (SAE 10W-60 oil) mediante la modalità "ball-on-disk" con il disco fatto ruotare a differenti velocità. I risultati hanno mostrato una riduzione del COF dal 25 al 65 %. La massima riduzione è stata ottenuta con Aspect Ratio tra 0,07 e 0,11 grazie all'effetto idrodinamico.

Bo He et al. hanno eseguito dei test tribologici tra un cilindro di diamante e due campioni di PDMS, aventi rispettivamente micro-canali e micro-protusioni, di altezza pari a circa 2,5 μm (Figura 2.2). Le

dimensioni sono listate in Tabella 2.2. Durante i test, sono stati applicati dei carichi normali pari a 5, 10 e 25mN con una velocità di slittamento pari a 1 $\mu\text{m/s}$.

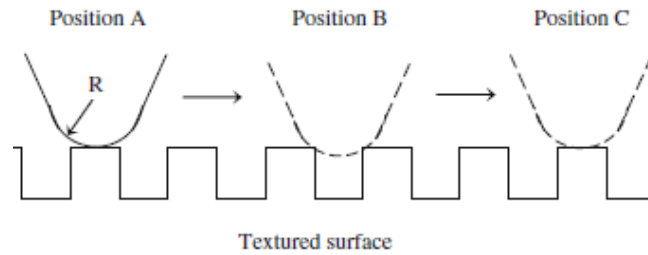


Figura 2.2. Schema della condizione di contatto tra il campione di diamante e la superficie micro-strutturata di PDMS; il cilindro di diamante ha un raggio di curvatura (R) pari a 25 μm [8].

Pattern	Dimensione [μm]	Passo [μm]
P1	24,1	9,2
P2	24,1	28,7
P3	24,1	46,0
G1	5,38	9,42
G2	24,1	25,5

Tabella 2.2. Geometria dei campioni texturizzati di PDMS [8].

Il COF corrispondente alla superficie P1 ottenuto applicando un carico di 5 mN è minore del 62 % rispetto a quello associato alla superficie priva di micro-strutture. Anche per carichi di 10 mN il COF corrispondente alle superfici micro-strutturate è minore (Figura 2.3). La riduzione dell'attrito è dovuta alla minore area reale di contatto.

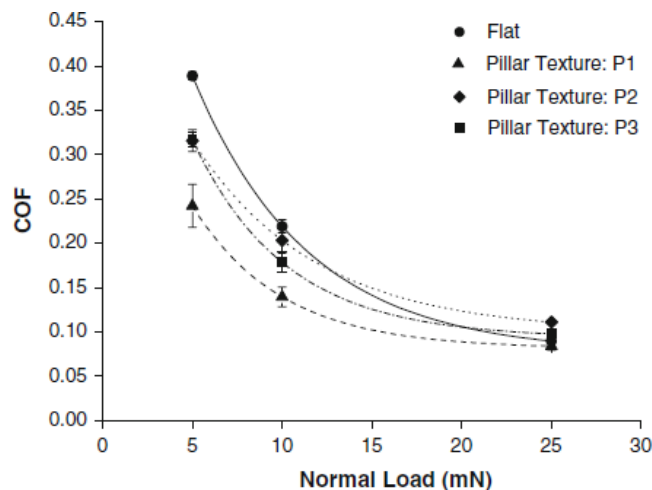


Figura 2.3. Valori del COF ottenuti dai test sperimentali condotti con tre differenti valori di carico normale [8].

L'effetto della micro-strutturazione superficiale sulle proprietà tribologiche di un componente si manifesta attraverso diversi meccanismi.

Micro-cavità e micro-canali permettono di trattenere delle particelle d'usura generate durante lo scorrimento, riducendo l'abrasione delle superfici ad opera di queste [9] [10]. Inoltre riducono l'area reale di contatto tra le due superfici, inducendo quindi:

- una minore adesione tra esse;
- una minore generazione di particelle d'usura.

In aggiunta, in presenza di micro-cavità si può originare una pressione idrodinamica tale da ridurre l'attrito tra due superfici.

In generale, vi sono diversi regimi di lubrificazione quando due superfici in contatto si muovono relativamente tra di loro, in funzione della velocità del moto, del carico applicato, della quantità e viscosità del lubrificante adottato (Figura 2.4) [11].

L'apporto del lubrificante al contatto può essere classificato principalmente in quattro condizioni:

- 1) *Dry friction*;
- 2) *Boundary lubrication (BL) o Starved lubrication*;
- 3) *Mixed lubrication (ML)*;
- 4) *Full Film Lubrication* [12].

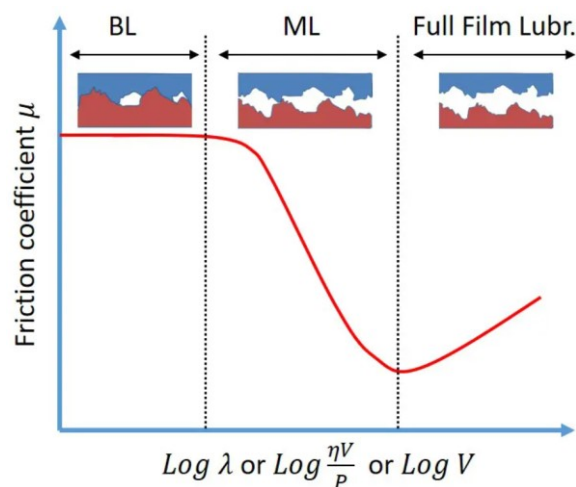


Figura 2.4. Immagine schematica della curva Stribeck, che rappresenta la variazione del COF al variare del parametro di lubrificazione ($\mu^* v / F_N$) [12].

In condizioni di *Dry friction*, non c'è lubrificante tra le due superfici e in genere il COF è maggiore di 0,15. In condizioni di *Boundary lubrication (BL)* – detta anche *Starved lubrication* - il lubrificante è in quantità tale da non evitare il contatto tra le asperità delle due superfici che sostengono totalmente il carico applicato. Queste interrompono la continuità del film di lubrificante. Il COF in questo caso è in genere compreso tra 0,08 e 0,15. Questo regime è presente per ridotti valori di velocità o per elevati valori del carico applicato.

Per maggiori spessori del film di lubrificante, esso inizia a separare le due superfici: parte del carico è sostenuto dalle asperità solide e parte dal lubrificante. In questo caso la forza resistente totale è indotta prevalentemente dall'attrito tra le superfici, ma anche dalla viscosità del fluido. In questo caso si parla di *Mixed lubrication (ML)*. Comunque, la forza totale è minore rispetto a quella del regime precedente.

Per spessori ulteriormente maggiori, le due superfici in moto relativo sono completamente separate. Si parla in questo caso di *Full Film lubrication (FF)*. Il carico applicato è totalmente sostenuto dal fluido, e la forza resistente deriva solamente dalla forza viscosa del film compreso tra i due corpi. Come si può osservare dalla Figura 2.4, in questo regime il COF aumenta all'aumentare del parametro di lubrificazione (viscosità*velocità / carico normale) perché, per aumentare lo

spessore del film o si deve aumentare la viscosità del fluido, o si aumenta la velocità, o si diminuisce il carico applicato. Ciò induce un aumento delle forze viscosse e quindi della forza resistente al moto.

In assenza di lubrificante l'influenza della texturizzazione sull'attrito dipende esclusivamente dai parametri geometrici delle textures e dalle proprietà dei due materiali [13].

La texturizzazione superficiale mediante micro-cavità si sta dimostrando una tecnologia efficace nel ridurre l'attrito tra componenti meccanici in moto relativo e in condizioni di lubrificazione [14].

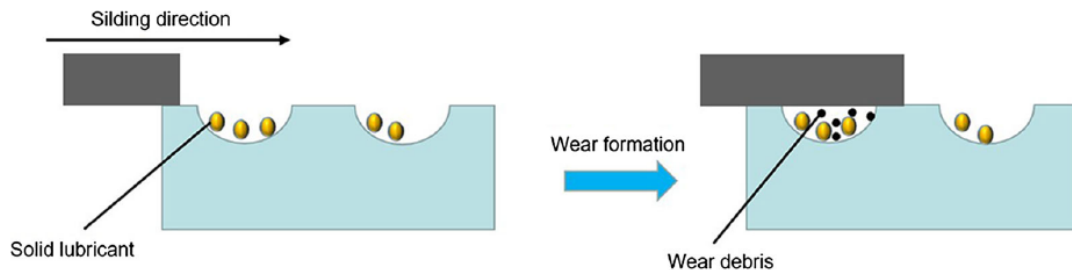


Figura 2.5. Meccanismo attraverso il quale le micro-cavità trattengono delle particelle d'usura [13].

In presenza di lubrificante, una superficie micro-strutturata con cavità o canali permette di trattenere più liquido rispetto alla corrispondente superficie liscia. Il lubrificante immagazzinato all'interno può - in determinate condizioni (lo sfregamento tra superfici a contatto genera calore che causa un aumento della temperatura del fluido) - espandere termicamente venendo rilasciato tra le superfici a contatto riducendo attrito e usura (Figura 2.6).

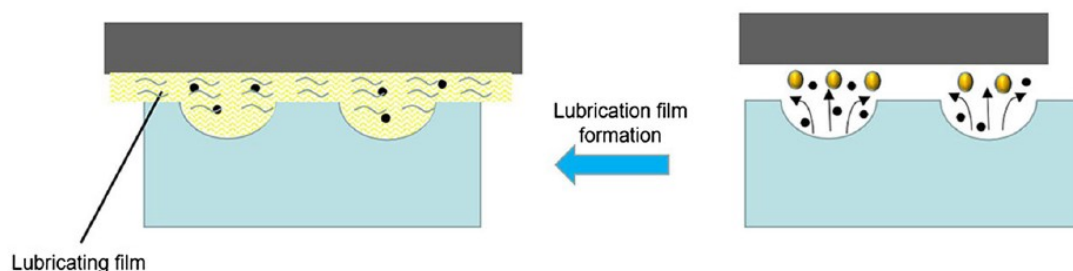


Figura 2.6. Meccanismo per il quale le micro-cavità trattengono particelle d'usura e lubrificante [13].

In presenza di micro-cavità, quando il lubrificante presente tra le superfici è in quantità tale da separarle completamente, si può generare una forza di pressione ("*Load carrying capacity*") che tende ad allontanarle, riducendo così la forza resistente al moto (Figura 2.7). In ciascuna micro-cavità, la pressione del fluido diminuisce in corrispondenza della zona divergente e aumenta in corrispondenza di quella convergente. Un netto incremento di pressione in ogni cavità genera una forza di pressione che tende ad allontanare le superfici. La distribuzione della pressione può essere calcolata mediante l'equazione di Reynolds.

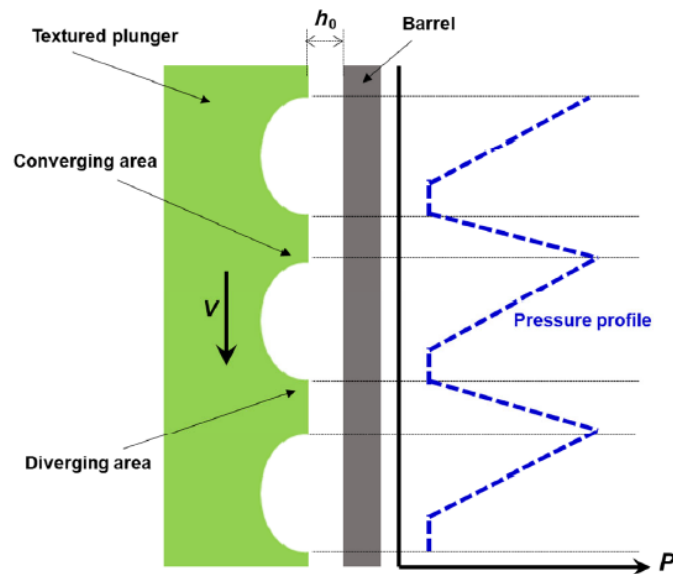


Figura 2.7. Tipica distribuzione di pressione tra due superfici in moto relativo di cui una è micro-strutturata con cavità circolari e semisferiche [14].

La texturizzazione superficiale può essere efficace anche quando uno dei due materiali è elastomerico, quindi molto deformabile (modulo elastico di circa 10 Mpa). Questo infatti può deformarsi a causa delle forze idrodinamica e viscosa, si parla in questo caso di Soft Elasto Hydrodynamic Lubrication (SEHL). Applicazioni tipiche della SEHL sono le guarnizioni elastomeriche.

Si riporta successivamente due studi rivelatosi particolarmente significativi per il presente lavoro.

È stato sviluppato un modello teorico per studiare il potenziale uso della tecnologia di LST per realizzare micro-cavità di base circolare e profilo piano su una superficie di un cilindro rigido, in moto rispetto ad un corpo elastomerico e in presenza di un lubrificante, in condizioni di soft elasto-hydrodynamic lubrication (SEHL) (Figure 2.8 e 2.9) [15].

Mediante l'equazione di Reynolds è stata determinata la distribuzione di pressione all'interno del film per investigare l'influenza di diversi parametri – come l'Aspect Ratio e l'Area Density – sull'attrito.

Il corpo elastomerico ha una lunghezza finita lungo gli assi x_1 e x_2 rispettivamente pari a l_1 ed l_2 , mentre ha una lunghezza infinita lungo l'asse x_3 . La distanza iniziale tra i due corpi è pari a c , mentre durante il moto varia ed è pari a $h(x_1, x_3)$.

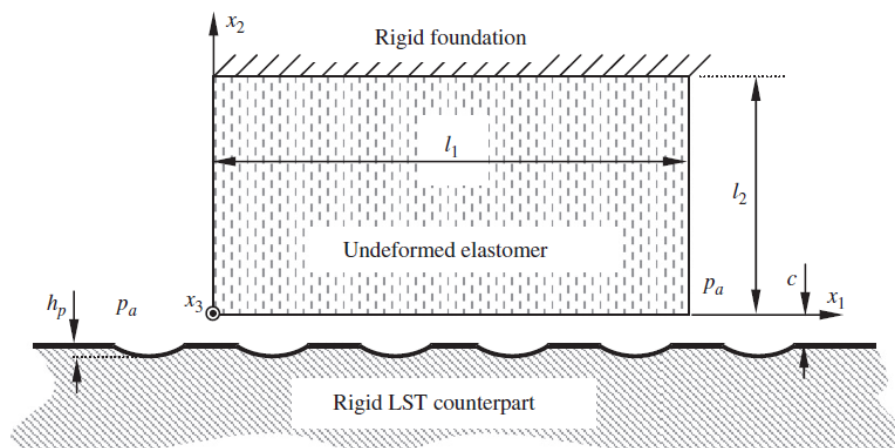


Figura 2.8. Illustrazione schematica del modello nella condizione iniziale, elastomero indeformato [15].

I micro-dimples – profondi h_p e di raggio r_p - sono uniformemente distribuiti con un'area density S_p . Ciascuno è posto al centro di un quadrato ideale di lato $2r_1$ (Figura 2.9).

Il raggio di ciascuna circonferenza r_p dipende dall'Area density S_p secondo questa relazione:

$$r_1 = \frac{r_p}{2} \sqrt{\frac{\pi}{S_p}}.$$

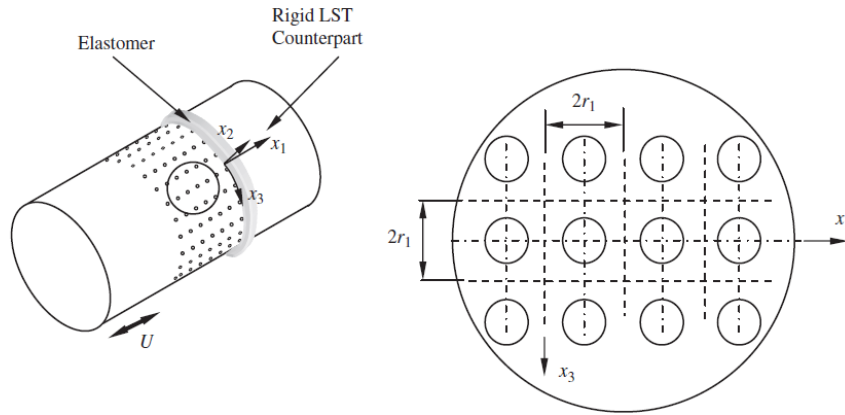


Figura 2.9. Modello geometrico del cilindro micro-strutturato [15].

Durante il moto, il flusso viscoso genera una pressione idrodinamica che tende a separare le due superfici e a deformare l'elastomero.

Attraverso l'equazione di Reynolds è stata determinata la distribuzione di pressione nel film liquido. Mediante simulazione numerica sono stati studiati gli effetti di diversi parametri – come l'Aspect Ratio, l'Area Density, il gioco iniziale C , la lunghezza e lo spessore dell'elastomero (rispettivamente L_1 e L_2) - sulla forza idrodinamica e sulla forza di attrito viscoso.

In particolari sono stati considerati tre valori di Aspect Ratio (0.02, 0.1 e 0.2) e tre di Area Density (0.05, 0.3 e 0.5).

Le forze che influenzano l'attrito sono state definite come

$$W = \frac{1}{A} \iint_A P(X_1, X_3) dX_1 dX_3 = \frac{r_p}{6\mu U} w \quad \text{Load-carrying capacity}$$

Questa si ottiene integrando la pressione per l'area. È pari al rapporto tra la pressione media presente nel film (w) rispetto alla forza idrodinamica di apertura ($6\mu U/r_p$).

$$F_f = \frac{1}{A} \iint_A \frac{dX_1 dX_3}{6H} = \frac{r_p}{6\mu U} f_f \quad \text{Forza di attrito viscoso (adimensionale)}$$

È il rapporto tra il valore medio della forza di taglio rispetto alla forza idrodinamica di apertura.

La Figura 2.10a mostra il profilo dell'elastomero (indeformato e deformato) e la superficie strutturata mentre si muove ad una velocità U rispetto ad esso. Come si può osservare dalla Figura 2.10b, la pressione aumenta nella zona convergente di ciascuna cavità e diminuisce in quella

divergente.

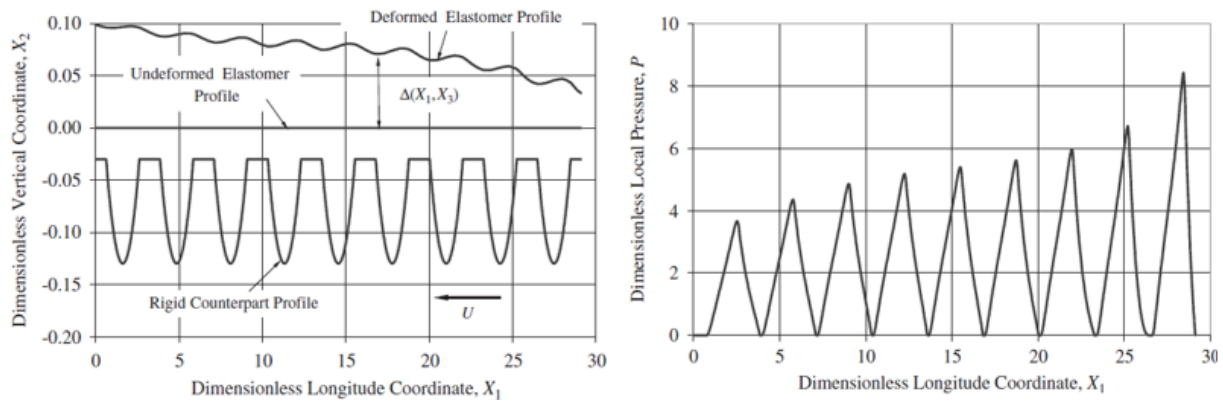


Figura 2.10. a) le superfici dei due corpi coinvolti; b) la distribuzione della pressione P nel film lungo la linea che passa per i centri delle micro-cavità [15].

Dalla simulazione numerica si è visto che i parametri più significativi per massimizzare le performance tribologiche sono l'Aspect Ratio e l'Area Density. A parità di quest'ultima, c'è un valore dell'Aspect Ratio che massimizza la forza di pressione idrodinamica e quindi minimizza la forza di attrito (Figura 2.11). Esso definisce la pendenza dello spessore di film convergente in ciascuna micro-cavità, significativa in termini di pressione idrodinamica. L'Aspect Ratio ottimo varia leggermente al variare dell'Area Density (0,06 ÷ 0,08).

La forza idrodinamica – a parità di Aspect Ratio – aumenta all'aumentare dell'Area Density fino ad un valore di questa pari a 0,3, oltre al quale risulta poco influenzata dall'Area Density.

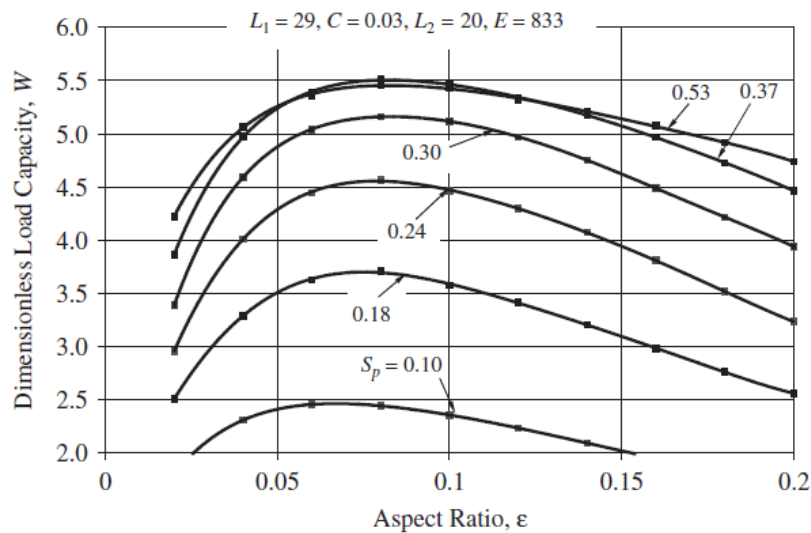


Figura 2.11. Forza idrodinamica al variare dell'Aspect Ratio per differenti valori di Area Density [15].

In un altro studio, Kasem et al. hanno studiato gli effetti della micro-strutturazione mediante micro-dimples di una guarnizione di gomma (modulo elastico di circa 3 Mpa) per ridurre l'attrito interno di una siringa [14]. Il campione di gomma micro-strutturato è stato ottenuto mediante "Casting" all'interno di uno stampo pre-fabbricato, negativo della geometria da ottenere (Figura 2.12a, Figura 2.12b). Durante il moto relativo, l'asimmetrica distribuzione di pressione idrodinamica all'interno di ciascuna micro-cavità genera una forza che tende ad allontanare le due superfici, riducendo così l'attrito.

Sono stati realizzati tre campioni di gomma, uno liscio e due micro-strutturati, caratterizzati da un diametro di 200 μm e da una profondità rispettivamente pari a 20 e 50 μm (Aspect Ratio pari a 0,1 e 0,4), per studiare l'influenza della profondità. Successivamente sono stati inseriti in una siringa da 5 mL (diametro interno pari a 12,5 mm), riempita con acqua, glicerolo o etanolo. I test sono stati svolti ad una velocità di 2,5 mm/s.

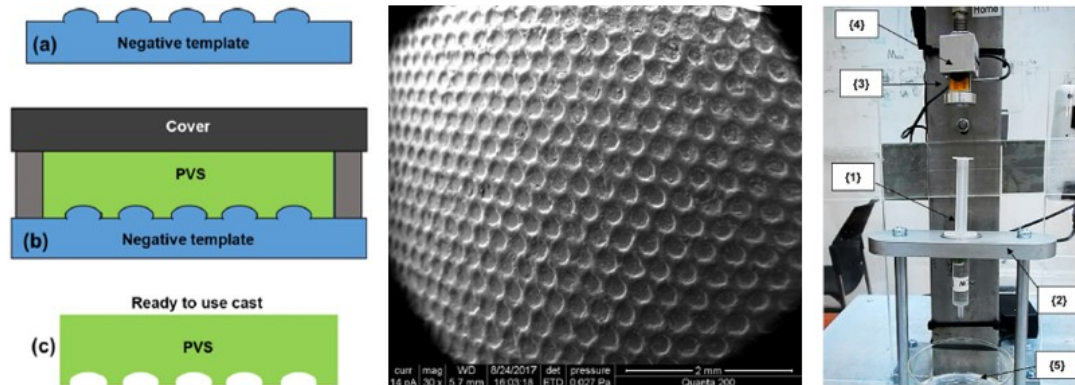


Figura 2.12. a) Illustrazione schematica del processo di casting; b) campione di gomma-micro-strutturato; c) dispositivo utilizzato per i test sperimentali [14].

La forza resistente deriva dalla viscosità del fluido e dall'attrito tra le due superfici. Quindi a parità di liquido utilizzato e velocità costante, si può assumere costante la componente viscosa. Di conseguenza, una variazione della forza resistente significa una variazione della forza di attrito.

Dalla Figura 2.13 si possono osservare le tre fasi distinte di attrito:

- 1) fase di attrito statico: la forza necessaria per muovere il pistone aumenta, la guarnizione di gomma inizia a deformarsi elasticamente;
- 2) massima forza resistente e quindi massima forza di attrito statico (velocità costante significa forza viscosa costante), pistone ancora fermo;
- 3) fase di attrito dinamico: il pistone inizia a muoversi, la forza di attrito si stabilizza.

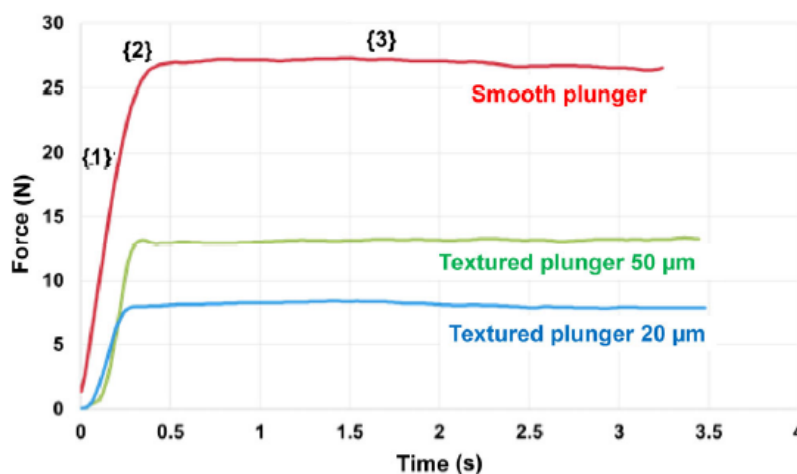


Figura 2.13. Tipico andamento della forza resistente al moto del pistone durante un test utilizzando glicerolo [14].

Dalla Figura 2.14 si può osservare che la guarnizione priva di micro-cavità genera una forza resistente maggiore rispetto a quella corrispondente ai campioni micro-strutturati, per ogni liquido utilizzato. Inoltre, le micro-cavità profonde 20 μm inducono la maggiore riduzione dell'attrito.

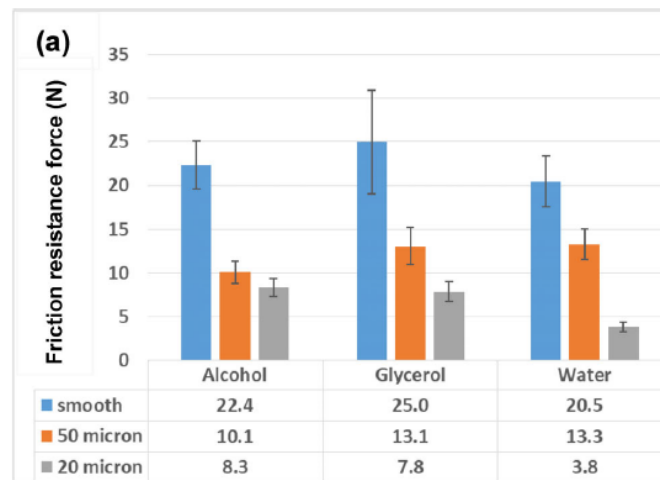


Figura 2.14. Valori medi della forza resistente durante l'attrito dinamico e deviazioni standard corrispondenti [14].

Da questi risultati emerge quindi che le superfici che presentano micro-cavità permettono di ridurre l'attrito rispetto alle corrispondenti superfici lisce, grazie alla riduzione dell'area reale di contatto, all'intrappolamento di particelle d'usura e di lubrificante e – in determinate condizioni – all'effetto idrodinamico.

Per comprendere meglio il meccanismo con cui queste influenzano l' attrito, nel seguente capitolo sono stati valutati i principali fattori geometrici e non, quali l'Area Density, l'Aspect Ratio, la forma delle cavità, la disposizione di esse e la velocità relativa tra due superfici [13].

3) I fattori d'influenza

3.1 La Forma

La forma della textures può influenzare la pressione idrodinamica e quindi la forza che tende ad allontanare le due superfici in gioco, modificando quindi l'attrito, a parità di lubrificante considerato. Sono state simulate o testate differenti forme di base, tra cui quella rettangolare, quadrata, triangolare, circolare e ad ellisse (Figura 3.1).

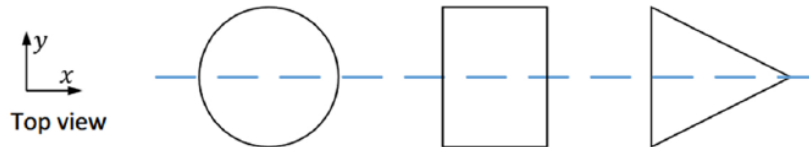


Figura 3.1. Tipiche forme delle basi di micro-cavità [13].

Nella Figura 3.2 è stato confrontato il COF di micro-cavità triangolari e quadrate. Si può notare che, per profili convergenti, la geometria quadrata genera un minore COF rispetto a quella triangolare. Una variazione della base genera quindi una variazione del coefficiente di attrito.

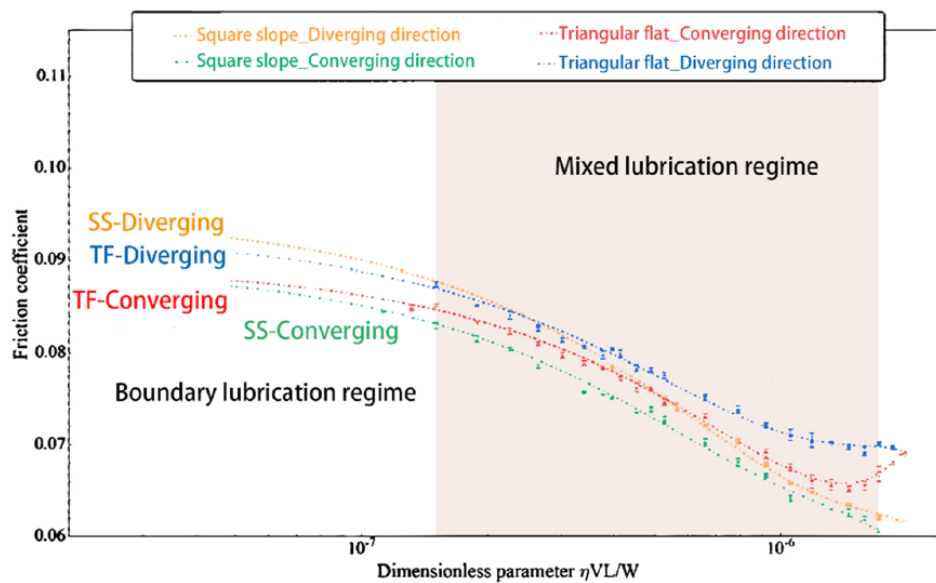


Figura 3.2. Performance tribologiche differenti al variare della forma della base e del profilo convergente/divergente [13].

Anche in altri studi è stata osservata l'influenza della forma delle micro-cavità sull'attrito. Difatti, si può osservare dalla Figura 3.3 che, a parità di profilo convergente, la forma ellittica genera un minore COF per ogni valore di profondità. Segue la forma triangolare, quadrata e circolare.

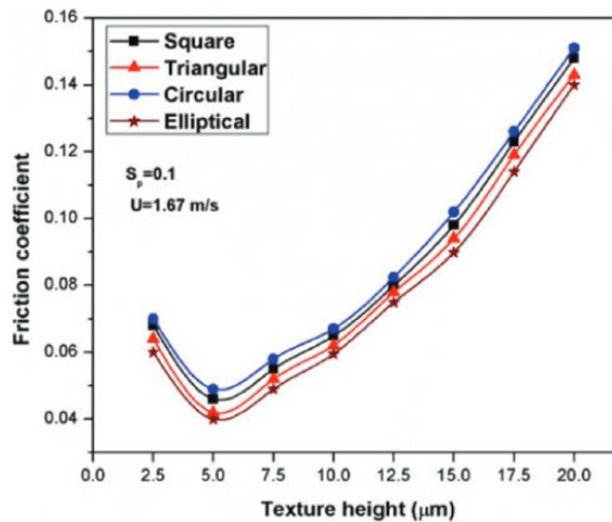


Figura 3.3. Influenza della forma della base delle micro-cavità sull'attrito [13].

È bene sottolineare che l'effetto idrodinamico indotto dalle micro-strutture dipende anche dal lubrificante adottato. Per questo, in Tabella 3.1 sono state riportate differenti geometrie di cavità a parità di lubrificante utilizzato:

Autore	Base ottima	Profilo ottimo
Wang J et al. [16]	Quadrata > Circolare > Triangolare	/
Manser B et al. [17]	Quadrata > Triangolare > Circolare	Convergente > piano
Schuh J et al.[18]	/	Convergente
Lu P et al. [19]	Triangolare convergente > rettangolare	Convergente > Divergente
Lu P et al.[20]	Triangolare convergente > quadrata	Convergente > piano
Qiu M et al.[21]	/	semisferico > piano
Babu P et al.[11]	Ellittica > triangolare > quadrata > circolare	/
Yu H et al. [22]	Ellittica > triangolare > circolare	/
Ullah M et al.[23]	Ellittica, triangolare > rettangolare > circolare	/

Tabella 3.1. Geometrie ottimali in termini di riduzione dell'attrito a parità di lubrificante utilizzando olio [13].

Anche il profilo di una micro-cavità può influenzare l'attrito. Può essere – per esempio - inclinato, semisferico, triangolare o piano (Figura 3.4).

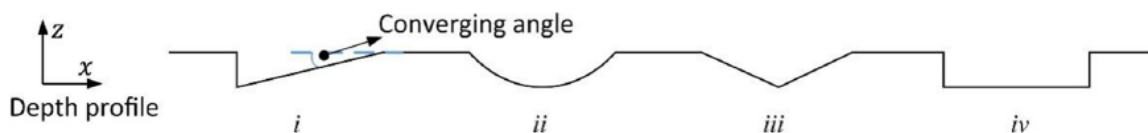


Figura 3.4. Tipici profili di micro-cavità [13].

Diversi studi numerici e sperimentali hanno evidenziato l'influenza del profilo delle micro-cavità sulla pressione idrodinamica. In particolare, mantenendo costante la tipologia di base, micro-cavità con profilo convergente inducono una minore forza d'attrito (Figura 3.2, Tabella 3.1).

Anche in Figura 3.5 si può osservare che, micro-cavità di profilo convergente generano una minore forza resistente rispetto a quelle caratterizzate da un profilo divergente. Ciò a causa del differente effetto in termini di pressione idrodinamica.

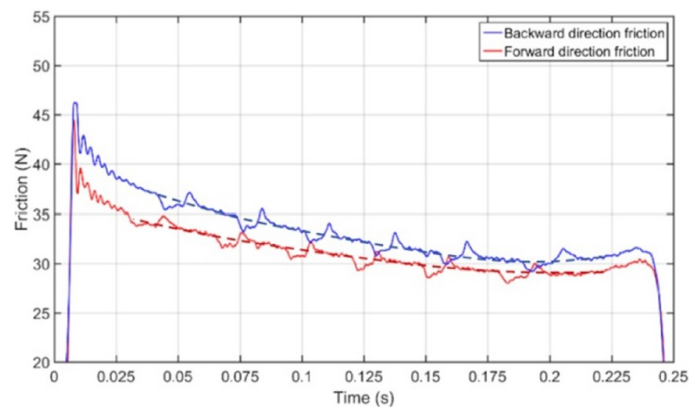


Figura 3.5. Confronto tra il COF di micro-strutture rettangolari con profilo convergente rispetto a uguali strutture ma con profilo divergente [13].

3.2 La velocità di slittamento

In regime di *mixed lubrication*, è stato osservato che all'aumentare della velocità di slittamento, aumenta la pressione idrodinamica del fluido presente tra le due superfici, riducendo così l'attrito. (Figura 3.6).

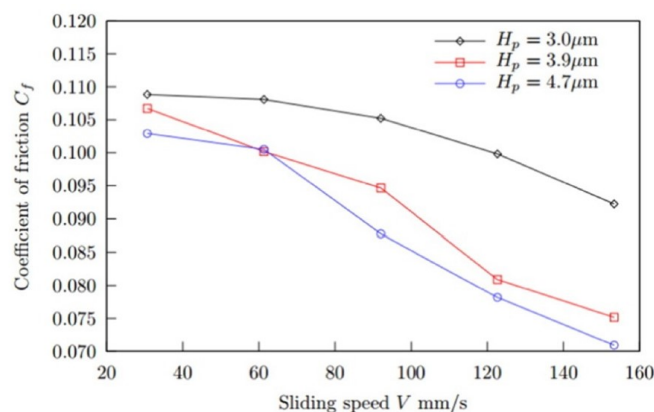


Figura 3.6. COF al variare della velocità di slittamento per differenti profondità di micro-cavità, pari a 3 μm , 3.9 μm e 4.7 μm utilizzando olio come lubrificante [13].

In un altro studio, per valori crescenti della velocità angolare a partire da 200 RPM, cresce l'effetto idrodinamico con la conseguente diminuzione dell'attrito. Tant'è che le due superfici sono completamente separate per velocità prossime a 400 RPM (*Fluid film lubrication*). Per velocità molto inferiori a 200 RPM il lubrificante è presente in quantità elevate, difatti le due superfici sono in contatto tra loro solo attraverso le micro-asperità, che supportano il carico normale applicato (*Boundary lubrication*) [12]. All'aumentare della velocità, la forza centrifuga causa una diminuzione dello spessore del film di fluido, generando un aumento del COF. Per velocità prossime a 200 RPM, del lubrificante rimane all'interno delle micro-cavità e si induce l'effetto idrodinamico.

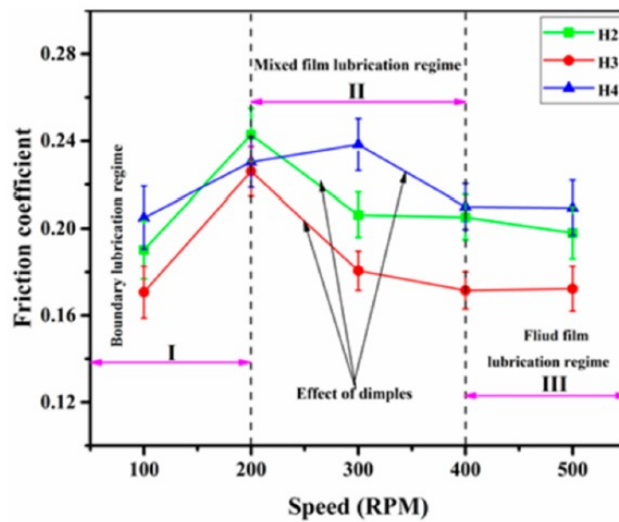


Figura 3.7. Andamento del coefficiente di attrito al variare della velocità angolare, per differenti profondità di cavità: H2 (12 μm), H3 (19 μm) e H4 (24 μm); è stato impiegato olio come lubrificante [13].

3.2 L'Area Density

La riduzione dell'attrito può essere fortemente influenzata dall'Area Density. In vari test sperimentali e simulazioni numeriche è stato osservato che all'aumentare di essa il COF diminuisce per poi aumentare (Figura 3.8, Tabella 3.2) [16].

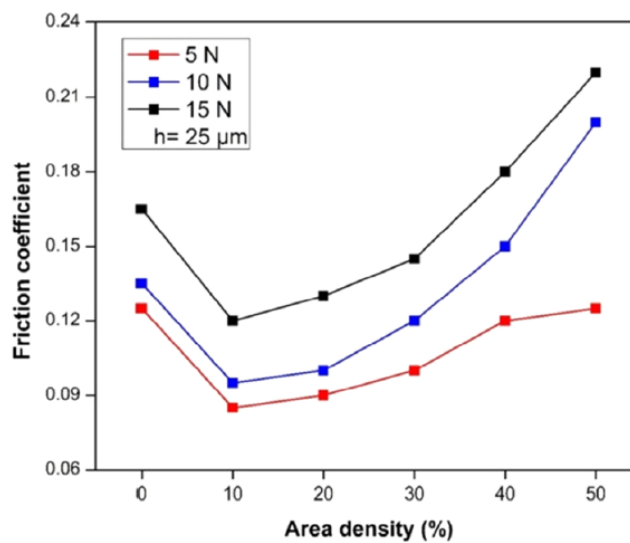


Figura 3.8. Variazione del COF al variare dell'Area Density [13].

Autori	Materiali a contatto	AD ottima	Tipologia dimples	Andamento del COF all'aumentare dell'AD
Wang et al.[16]	Quarzo/ -	8%	quadrati/triangolari/circolari	Diminuisce e poi aumenta
Lu C et al.	Metallo duro YT15	9.5%	triangolari	/
Johannes et al.[24]	Middle carbon steel (C85)/Steel ball	10%	circolari	Diminuisce e poi aumenta
Segu D et al. [25]	/	12%	circolari e ad ellisse	Diminuisce e poi aumenta
Xu Y et al. [26]	Boron cast iron cylinder/Ductil iron Piston ring	12%	circolari	/
Hua X et al.[27]	Copper alloy ring (ZCuPb30)/ bearing steel disc (GCr15)	15%	circolari	/
Niu et al. [10]	Carbon steel disc/steel ball	10%	circolari	Diminuisce e poi aumenta
Shinkarenko et al. [28]	Rubber/harder material	30 %	circolari	/

Tabella 3.2. Valori ottimi di Area Density ottenuti testando determinati materiali con diverse micro-strutture [13].

Johannes et al. svolsero delle prove d'attrito tra due superfici d'acciaio di cui una costituita da micro-cavità circolari di diametro pari a 40 μm e profondità di 4 μm , realizzati mediante la tecnologia LST (Figura 3.9) [24]. Sono stati adottati 4 valori distinti di Area Density: 5%, 10%, 20% e 30% (Figura 3.10). In questo caso essa è stata definita come il rapporto tra l'area totale della superficie superiore orizzontale delle micro-cavità rispetto all'area totale della superficie del campione. Durante le prove è stata applicata una forza costante di 150 N ed è stato utilizzato il lubrificante PAO (*polyalphaolefin*). Sono stati imposti valori di velocità compresi tra 40 e 2000 mm/s.

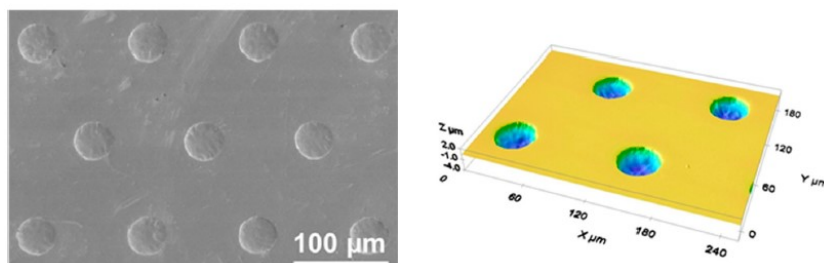


Figura 3.9. Immagini di una porzione della superficie micro-strutturata, avente micro-cavità con disposizione esagonale [24].

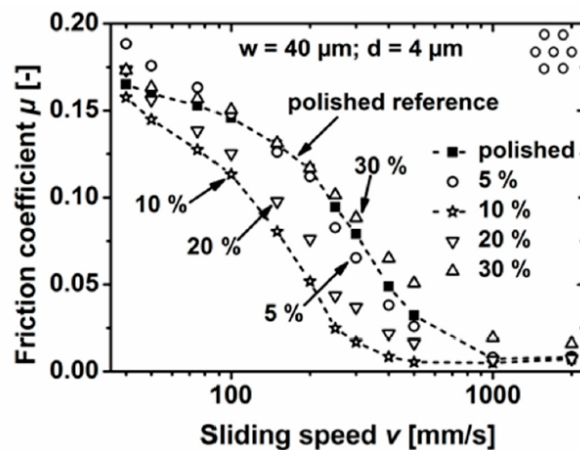


Figura 3.10. Influenza dell'Area Density e della velocità di slittamento sull'attrito [24].

Dal grafico si può notare che, rispetto al coefficiente d'attrito corrispondente alla superficie priva di micro-strutture:

- per un valore di Area Density pari a 5%, per velocità minori di 100 mm/s il COF è addirittura maggiore fino al 30%;
- per un valore di Area Density pari a 10%, al variare della velocità l'attrito è sempre minore, con una riduzione massima pari all' 83% per determinate velocità (Tabella 3.3);
- per un valore di Area Density pari a 20%, il COF è sempre minore;
- per un valore di AD pari a 30%, il COF è leggermente maggiore per quasi tutto il range di velocità, molto simile per valori di velocità compresi tra 150 e 200 mm/s.

Da questi test si può concludere che questo parametro può influenzare significativamente l'attrito. In questo caso quindi, per valori crescenti di Area Density il coefficiente di attrito cala fino ad un minimo per poi aumentare.

Tuttavia, in caso di *hydrodynamic lubrication*, all'aumentare dell'Area Density la forza idrodinamica tende ad aumentare con la conseguente diminuzione dell'attrito. Il trend è quindi differente. Al variare del regime di lubrificazione può quindi variare l'influenza dell'Area Density sull'attrito.

Area Density	COF	COF reduction
5	0,038	22 %
10	0,008	83 %

Tabella 3.3. Valori del coefficiente di attrito corrispondenti all'Area Density, per una velocità di 400 mm/s [24].

Niu et al. svolsero dei test tribologici del tipo "ball on disc" in condizioni di *starved lubrication* [10]. Tramite la tecnologia LST sono state lavorate le superfici di 9 dischi, creando delle micro-cavità di diametro pari a 100 μm , di differente profondità e / o numerosità:

- Area Density pari a 5%, 10% e 15%;
- Profondità pari a 5 μm , 10 μm e 15 μm (Figura 3.11).

Durante i test di attrito è stata applicata una forza normale di 6 N ad una sfera d'acciaio (diametro pari a 6,35 mm e Ra pari a 0,02 μm), in modo da andare in contatto con la superficie micro-

strutturata di un disco rotante. I dischi sono stati fatti ruotare ad una velocità angolare di 480 RPM (velocità di slittamento pari a 100 mm/s). È stato impiegato un olio lubrificante (PAO4).

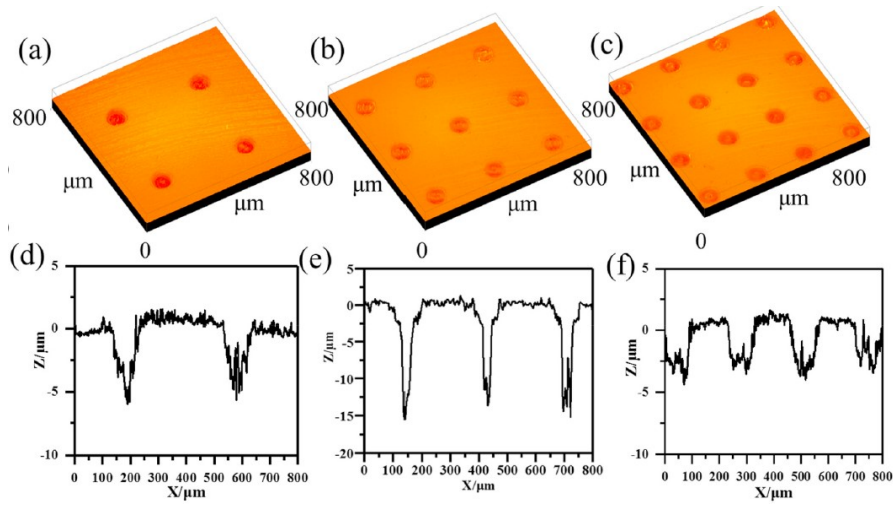


Figura 3.11. Superficie e profilo superficiale corrispondente di 3 superfici micro-strutturate. (a) Area Density pari a 5% e profondità di 5 μm ; (b) Area Density pari a 10% e profondità di 15 μm ; (c) Area Density di 15% e profondità di 5 μm [10].

Le superfici micro-strutturate generano una riduzione del coefficiente di attrito rispetto alla corrispondente superficie liscia (Figura 3.12). Considerando profondità di 5 μm , il COF diminuisce significativamente all'aumentare dell'Area Density. Mentre per profondità di 10 e 15 μm , essa ha una ridotta influenza. Il valore minimo del coefficiente di attrito è stato ottenuto con un'Area Density pari a 10% e con profondità di 10 μm .

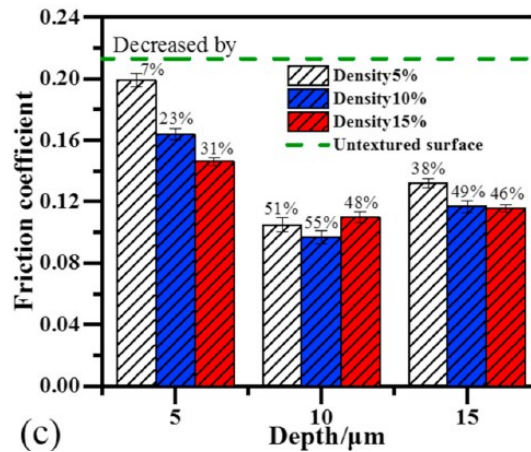


Figura 3.12. COF al variare della densità di micro-strutture e della profondità di esse [10].

3.4 L'Aspect Ratio

È ampiamente dimostrato che la profondità e il diametro delle micro-cavità hanno un diretto impatto sull'intrappolamento di particelle d'usura e sulla quantità di lubrificante immagazzinato, oltre ad influenzare la pressione idrodinamica e quindi la forza che tende a separare le superfici coinvolte [13]. Diverse simulazioni numeriche in regime di SEHL indicano che l'Aspect Ratio è il parametro più importante in termini di effetto idrodinamico [24].

Infatti - a parità di larghezza delle cavità - al diminuire della profondità (e quindi dell'Aspect Ratio):

- la variazione di sezione trasversale del fluido cala, di conseguenza cala l'incremento di pressione tale da indurre una forza idrodinamica;
- si trattengono via via meno particelle e lubrificante.

Tuttavia per elevate profondità (o Aspect Ratio) la sezione trasversale è così elevata da rallentare il fluido all'interno delle micro-cavità, riducendo così la pressione e quindi l'effetto idrodinamico.

Comunque, non c'è una conclusione consistente sul valore ottimo di profondità a causa della:

- variazione dei materiali e lubrificanti utilizzati;
- inaccuratezze geometrico-dimensionali con cui sono state realizzate le micro-cavità [13].

Ad esempio, diverse pubblicazioni sostengono un valore ottimo pari a circa 0,01 (test condotti utilizzando lubrificanti poco viscosi come l'acqua ad esempio), altre invece un valore dell'ordine di 0,1 (utilizzando lubrificanti con viscosità maggiore come oli, destinati a sistemi cilindro-pistone).

Il valore ottimo di Aspect Ratio (e quindi profondità, a parità di larghezza) dipende fortemente dai materiali e attrezzature adottate durante i test sperimentali, come si può notare in Tabella 6. Infatti il valore di ottimo oscilla tra 5 e 40 μm .

Autori	Materiali a contatto	Prof. / AR ottimo	Forma micro-cavità
Wang J et al. [16]	Cylindrical quartz glass plate/cuboid block	30 μm	Quadrata / circolare
Johannes et al. [24]	Middle carbon steel/Steel ball	40 μm / 0,1	circolare
Zhang H et al. [29]	C45 steel pin/ Babbitt alloy (ZSnSb11Cu6) disk	5 μm	Quadrata / triangolare / circolare
Babu P et al. [11]	/	25 μm / 0,05	
Bijani et al.	/	10 μm	Chevron / triangolare
Hua X et al. [27]	Copper alloy ring (ZCuPb30)/ bearing steel disc (GCr15)	19 μm	circolare
Wang H et al.[30]	AISI 1045 cuboid/ C26000 brass cylinder	4,7 μm	Quadrata / circolare
Ullah M et al.[23]	/	30 μm	Quadrata / triangolare /circolare / ellissoidale
Shinkarenko et al. [28]	Rubber/harder material	10 μm / 0,1	circolare

Tabella 3.4. Valore ottimo di profondità e/o Aspect Ratio[13].

Johannes et al. studiarono l'effetto dell'Aspect Ratio sull'attrito, generato dal contatto tra 3 distinte superfici micro-strutturate – realizzate mediante LST - e una sfera d'acciaio. [24]. Le superfici erano costituite da micro-cavità circolari di disposizione esagonale, di diametro pari a 40 μm , Area Density pari a 10 % e profondità rispettivamente pari a 2 μm , 4 μm e 8 μm (Aspect Ratio rispettivamente pari a 0.05, 0.1 e 0.2).

Dai risultati dei test si è potuto osservare che tutte le superfici micro-strutturate generano un minore COF rispetto a quello corrispondente alla superficie priva di micro-cavità (Figura 3.13). La

riduzione maggiore del COF è stata osservata in corrispondenza di un Aspect Ratio pari a 0,1 (quindi con profondità di 4 μm), tant'è che per una velocità di 400 mm/s la riduzione è pari al 82%.

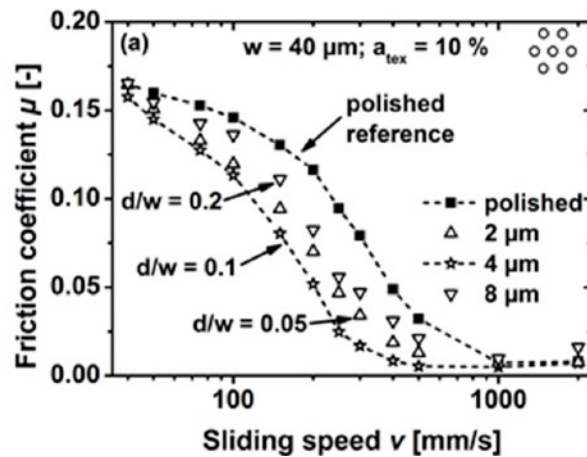


Figura 3.13. COF al variare dell'Aspect Ratio per differenti valori di velocità, compresi tra 40 e 2000 mm/s [24].

Come detto nel paragrafo precedente, Niu et al. svolsero dei test tribologici del tipo “ball on disc” in condizioni di *starved lubrication* [10]. Per ogni valore di Area Density, all'aumentare dell'Aspect Ratio il COF cala per poi aumentare (Figura 3.12). Il valore ottimo di Aspect Ratio è di 0.1, infatti al variare dell'Area Density il COF non varia molto e la riduzione di esso è compresa tra il 48 e il 51 %.

Di conseguenza, da questo studio emerge che la profondità – o l'Aspect Ratio a parità di larghezza – sia il parametro più significativo in termini di riduzione dell'attrito dato che, in corrispondenza del valore ottimo di esso (10 μm), l'Area Density ha una modesta influenza sull'attrito.

3.5 La disposizione delle micro-cavità

Johannes et al. fabbricarono tre superfici micro-strutturate al variare solamente della disposizione delle micro-cavità, per studiare gli effetti di questo parametro sull'attrito [24]. I tre campioni - costituiti da cavità di diametro pari a 40 μm e profondità di 4 μm - si differenziano per la differente disposizione, rispettivamente esagonale, cubica e random. L'Area Density è stata mantenuta costante e pari a 10 % (Figura 3.14).

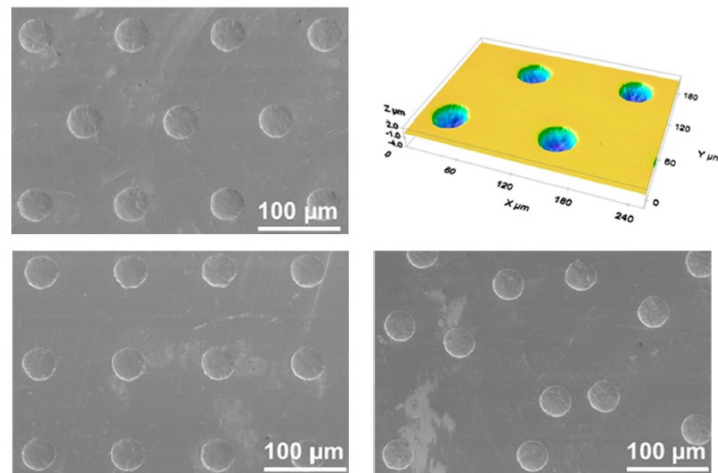


Figura 3.14. Porzione superficiale dei campioni micro-strutturati di acciaio, caratterizzati da differenti disposizioni delle micro-cavità (C85) [24].

Dai test è emerso che il campione caratterizzato dalla disposizione esagonale genera la maggiore riduzione del coefficiente di attrito rispetto alla corrispondente superficie liscia, per quasi tutto il range di velocità (Figura 3.15). La massima riduzione del COF - ottenuta per una velocità di 400 mm/s – è pari all’ 82 %. Comunque, anche le altre due configurazioni generano un COF minore rispetto a quello corrispondente al componente privo di micro-strutture. Per velocità minori di 50 mm/s, la disposizione random genera un COF maggiore rispetto a quello del campione liscio, mentre per velocità comprese tra 200 e 500 mm/s non c’è una variazione importante di COF tra la disposizione random e cubica.

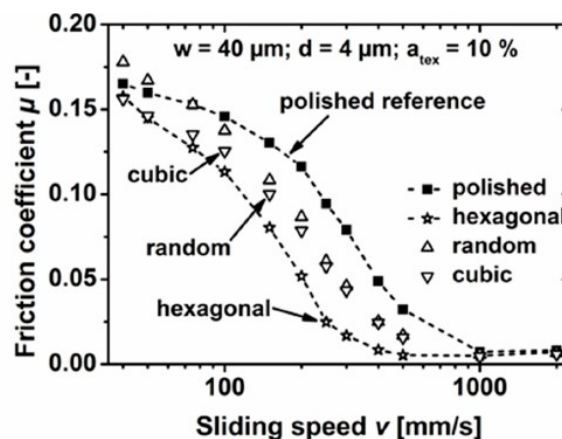


Figura 3.15. Andamento del COF per differenti valori di velocità, al variare della disposizione delle micro-strutture sulla superficie [24].

In conclusione, da questi studi emerge che i parametri geometrici delle micro-strutture - Aspect Ratio, Area Density e forma – possono influenzare notevolmente l’attrito. Tuttavia, non c’è un valore univoco di questi che genera la massima riduzione del coefficiente di attrito, tant’è che alcuni risultati sono contraddittori, a causa per esempio:

- del differente processo impiegato per realizzare le micro-strutture e quindi alle possibili inaccuratezze e imprecisioni geometrico-dimensionali delle micro-cavità;
- delle differenti tipologie di test tribologici (“pin-on-disk”, “ball-on-disk” etc.);
- dei differenti materiali e lubrificanti impiegati.

È importante quindi avere un metodo di fabbricazione preciso ed accurato per eliminare gli errori causati da in-accuratezze geometriche-dimensionali delle superfici micro-strutturate.

Nel successivo paragrafo, verranno evidenziati i vantaggi e i limiti delle principali tecnologie che permettono di micro-strutturare una superficie.

4) Le tecnologie di Surface texturing

Le tecnologie che permettono di micro o nano-strutturare una superficie si basano su differenti meccanismi di funzionamento, quindi differenti tipologie di energia [31]. Il processo può essere di tipo meccanico, termo-elettrico, elettro-chimico o additivo. Si possono suddividere in base alla presenza o meno di una maschera per lavorare selettivamente la superficie (Figura 4.1).

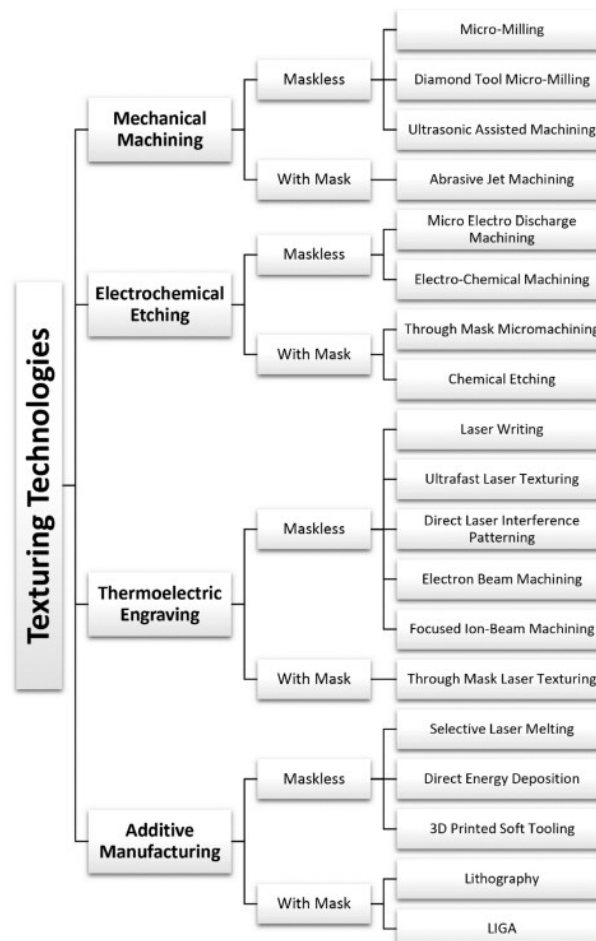


Figura 4.1. Sommario e classificazione dei processi che permettono di strutturare una superficie [31].

Le caratteristiche di queste tecnologie possono essere riassunte come segue.

Il processo di *micro-milling* permette di realizzare strutture tridimensionali fino a circa decine di micrometri, con Aspect Ratio fino a 4. Tuttavia con limitata accuratezza e precisione a causa di possibili bave, vibrazioni dell'utensile (via via maggiori al diminuire del diametro dell'utensile) e fluttuazioni delle forze di taglio. Utilizzando la tecnologia *ultrasound-assisted* si arriva al di sotto di 20 µm.

Mediante il processo di *Abrasive Jet Machining (AJM)* viene rimosso selettivamente del materiale sfruttando l'energia cinetica di particelle abrasive utilizzando una maschera. Questa definisce la più piccola dimensione realizzabile, dell'ordine di 50 µm. Aspect Ratio fino a 0,5. L'accuratezza del processo dipende fortemente dalla tipologia di particelle utilizzate (allumina o carburo di silicio).

Il processo di *Chemical etching* sfrutta l'energia chimica per rimuovere materiale in maniera selettiva grazie ad una maschera posta sulla superficie da lavorare. Essa definisce la geometria e la dimensione delle strutture, aventi Aspect Ratio fino a circa 1. Grazie al suo principio di funzionamento, è la tecnologia più veloce per strutturare superfici estese. Tuttavia, le strutture non sono né troppo piccole né troppo accurate.

La tecnologia μ EDM permette di strutturare superfici metalliche attraverso delle scariche elettriche che rimuovono materiale dell'elettrodo e del pezzo da lavorare. Questi due sono immersi in un fluido dielettrico che permette la rimozione di particelle d'usura e il raffreddamento dei due materiali. All'aumentare dell'intensità di corrente aumenta il MRR ma anche la rugosità superficiale, diminuendo l'accuratezza del processo. Infatti, elevate finiture superficiali e strutture dell'ordine di poche decine di micrometri possono essere ottenute solo con energie modeste e quindi con basse velocità di processo. Possono essere realizzate textures di differente forma, con Aspect Ratio fino a 2. Mediante il processo di *Ultrasound-assisted ECMM* si supera il limite dimensionale (minima dimensione producibile fino a 3 μ m e Aspect Ratio fino a 3).

Il processo di *Laser Writing* sfrutta il fascio laser per rimuovere il materiale per ablazione (ossia fusione e successiva evaporazione). Il calore generato crea una zona termicamente alterata caratterizzata da micro-cricche e nano-bolle (*Heat Affected Zone, HAZ*). Permette di fabbricare strutture fino a poche decine di micrometri con Aspect Ratio fino a 3. Tuttavia l'accuratezza non è elevatissima a causa della ri-solidificazione del materiale fuso attorno alla zona rimossa.

Il processo *DLIP* è il più veloce in assoluto in quanto due o più fasci laser si incontrano generando un'interferenza ottica che crea un pattern di strutture sulla superficie. Il principio di funzionamento permette di realizzare strutture di dimensioni comprese tra 0,1 e 500 μ m, tuttavia non di geometria complessa.

La tecnologia *Through Mask Laser Texturing* è più veloce rispetto alla Direct Writing grazie alla presenza di una maschera interposta tra fascio e superficie da lavorare. La minima dimensione producibile è di pochi micrometri.

Mediante un fascio laser pulsante di durata pari a qualche fs (*Femtosecond laser texturing*), si possono fabbricare strutture anche di decine di nanometri, più piccole del limite di diffrazione. Tuttavia non c'è pieno controllo della geometria a causa del meccanismo di interferenza (Tabella 4.1).

Caratteristiche del processo	ns	ps	fs
Risoluzione laterale (xy)	10 μ m	5 μ m	$\leq 5 \mu$ m
Risoluzione assiale (z)	3 μ m	1 μ m	$\leq 1 \mu$ m
Costi di attrezzaggio	basso	alto	Molto alto
Costi di processo	basso	basso	basso

Tabella 4.1. Confronto tra differenti tecnologie di ablazione laser al variare della durata dell'impulso [32].

Mediante il processo di *Electron Beam Machining (EBM)*, un fascio di elettroni viene focalizzato accuratamente sulla superficie da lavorare, generando fusione e successiva vaporizzazione del materiale. Si possono realizzare strutture di geometria complessa e dimensione fino a decine di nm, con Aspect Ratio non maggiori di 1. Una tecnologia molto simile, detta *Focused Ion Beam Machining*

(FIBM), sfrutta un fascio di ioni per rimuovere materiale. Sono entrambe molto accurate ma molto lente.

A differenza delle tecnologie sovra menzionate, i processi additivi permettono di realizzare strutture di geometria complessa. Le tecnologie additive più importanti per strutturare inserti metallici sono la *Selective Laser Melting (SLM)* e la *Direct Energy Deposition (DED)*. Entrambe si basano sulla fabbricazione di componenti mediante fusione di polvere metallica. Si distinguono in base al differente meccanismo di deposizione. La DED è più rapida in quanto la polvere è depositata mediante un ugello e sinterizzata attraverso un fascio co-assiale. Al diminuire della dimensione della polvere, diminuisce la rugosità superficiale ma aumenta la presenza di vuoti e porosità. Il processo di SLM permette di fabbricare strutture più piccole (fino a circa 100 μm) con maggiore accuratezza e Aspect Ratio (4). Tuttavia, la più piccola dimensione producibile e l'accuratezza di stampa dipendono fortemente dalla dimensione della polvere, non minore di decine di micrometri.

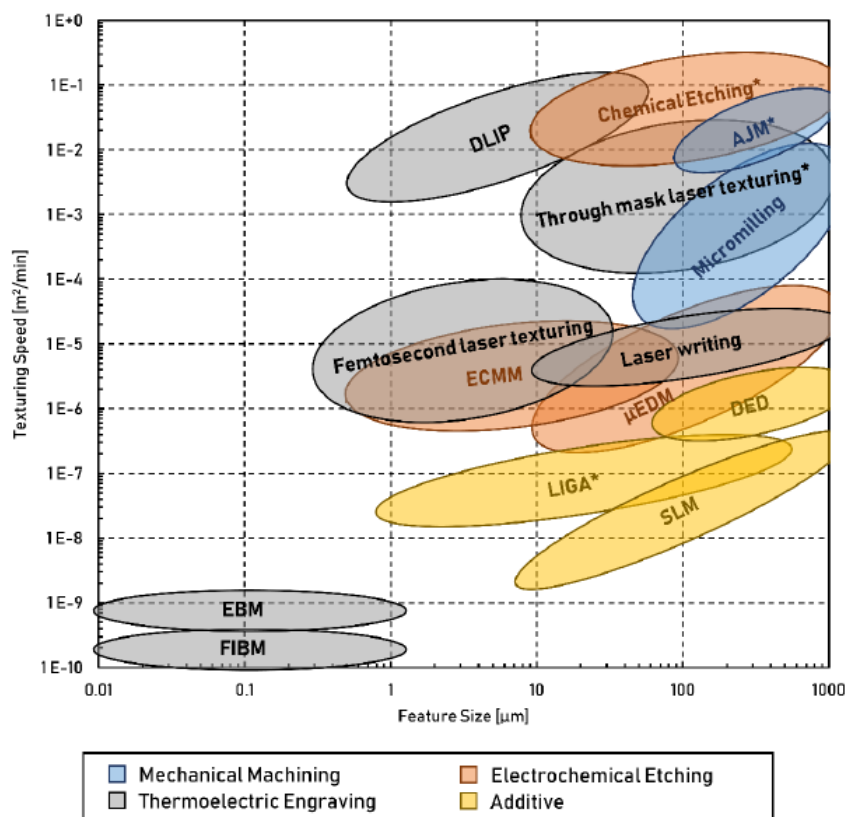


Figura 4.2. Dimensioni delle strutture realizzabili e velocità di processo corrispondenti a diverse tecnologie di texturizzazione superficiale. I processi multi-step sono contraddistinti dal simbolo [31].

Per quanto riguarda le tecnologie additive *polymer-based*, la *Selective Laser Sintering (SLS)*, la *Multi Jet Fusion (MJF)* e la *Fused Deposition Modelling (FDM)* sono caratterizzate da una limitata risoluzione, infatti tipici spessori dei layers sono compresi tra 50 μm e 150 μm (Figura 4.3).

Tra le tecnologie additive, la *Two Photon Polymerization (TPP)* si differenzia notevolmente rispetto a quelle sovra menzionate, in quanto permette di fabbricare strutture sub-micrometriche di geometria complessa, con elevata accuratezza e precisione [33].

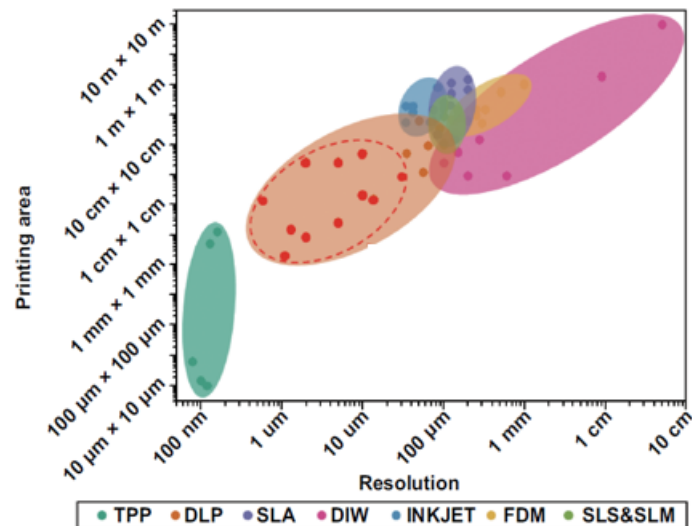


Figura 4.3. Risoluzione e area di stampa corrispondenti alle principali tecnologie additive [33].

Mediante la tecnologia TPP si possono fabbricare componenti con altezze da poche centinaia di nanometri a diversi millimetri, con layers anche ben al di sotto del micrometro. Per questo motivo, è stata scelta per fabbricare dei prototipi micro-strutturati destinati a studi tribologici, in modo da poter ottenere delle micro-strutture di geometria complessa con elevata accuratezza e precisione. In questo modo si potrà ottimizzare i parametri geometrici di esse in ottica della riduzione dell'attrito.

5) La stampante 3D Photonic Professional GT

5.1 Il principio di funzionamento

Durante il processo, un fascio laser al femtosecondo - caratterizzato da una frequenza pari a 80 MHz, da un impulso di durata pari a circa 100 fs e da una lunghezza d'onda pari a circa 780 nm - viene proiettato mediante un sistema di specchi su una lente di un obiettivo (Figura 5.1 e 5.2). Questa, a contatto con la resina, concentra la fonte luminosa (quasi IR). Via via che il diametro del fascio cala, l'intensità luminosa aumenta. Quando questa supera un valore soglia caratteristico del materiale, il foto-iniziatore assorbe localmente e quasi simultaneamente l'energia di due fotoni, decomponendosi e facendo così avviare la polimerizzazione. Il volume di materiale irradiato in cui l'intensità luminosa supera il valore soglia viene polimerizzato [34].

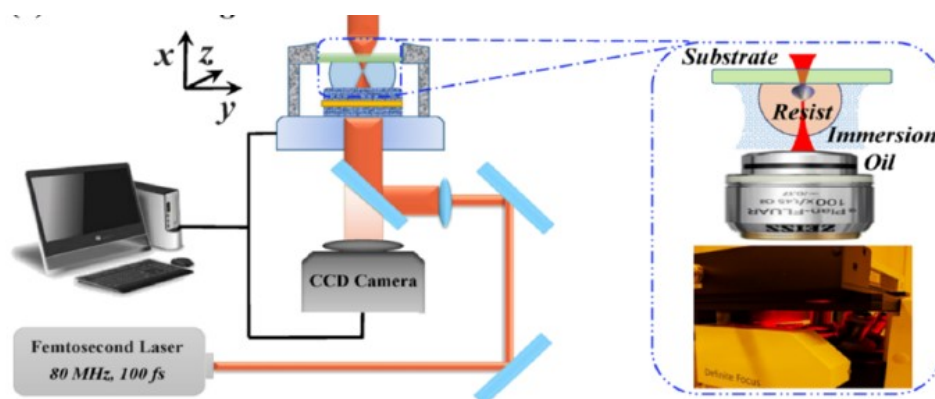


Figura 5.1. Principio di funzionamento e dispositivi impiegati: Galvo, Stage, Piezo e Z-drive [35].

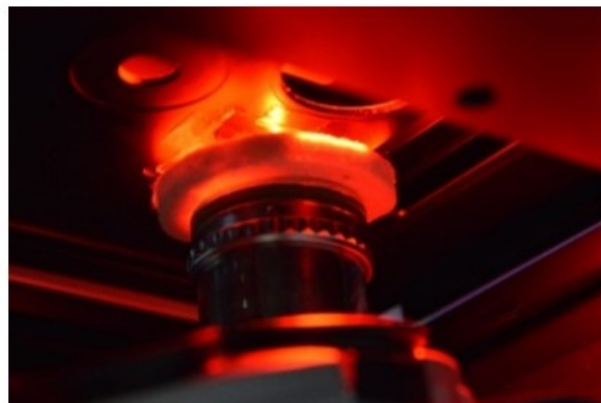
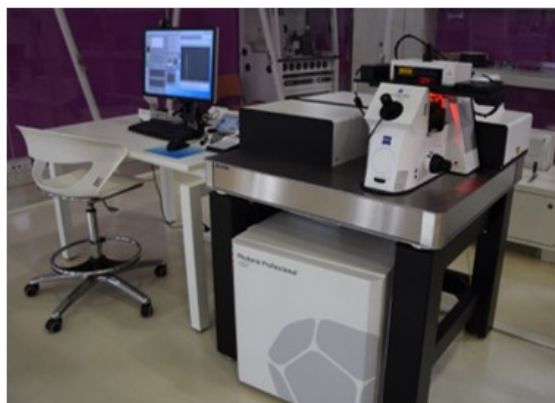


Figura 5.2. La stampante Photonic Professional GT (Nanoscribe) e l'obiettivo a contatto con la resina durante il processo di polimerizzazione, secondo la modalità DiLL (Deep-in Laser Litography).

L'energia per fotone si può definire come segue:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

Dove h è la costante di Planck, c è la velocità della luce e λ è lunghezza d'onda della fonte luminosa.

Nella litografia 1PP la fonte luminosa è caratterizzata da una lunghezza d'onda tipicamente pari a 400 nm (UV) e ciò induce una maggiore energia per fotone ($E_1 > E_2$). Di conseguenza, l'energia di un fotone è sufficientemente alta per far avviare la decomposizione di un foto-iniziatore e quindi per

polimerizzare il materiale (Figura 5.3b) [36]. Il risultato è che l'intero volume di materiale irradiato dal fascio polimerizza, in quanto l'intensità luminosa supera il valore soglia lungo l'intero cono di luce (Figura 5.3a).

Nel processo 2PP invece, la fonte luminosa è caratterizzata da una lunghezza d'onda tipicamente pari a $750 \div 800$ nm, di conseguenza ciascun fotone ha un'energia minore e quindi per far avviare la decomposizione del foto-iniziatore è necessario l'assorbimento dell'energia di due fotoni. (Figura 5.3b). Di conseguenza è richiesta un'elevata concentrazione del fascio per aumentare la densità di fotoni e quindi per favorire l'innesco della polimerizzazione e quindi per far sì che l'intensità luminosa superi il valore soglia. Ciò implica una minima struttura producibile molto più piccola e una maggiore risoluzione di processo.

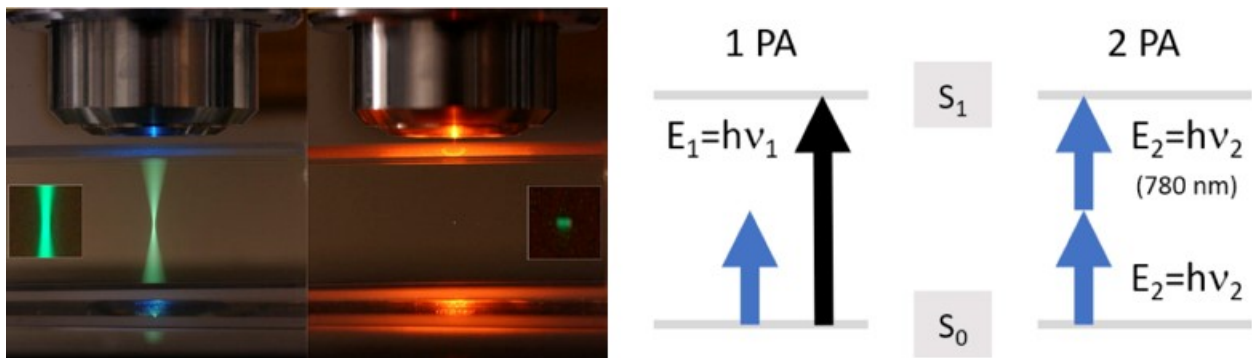


Figura 5.3. a) Rappresentazione della distribuzione di intensità luminosa nel caso di assorbimento di 1 o 2 fotoni; b) assorbimento di 1 o 2 fotoni quando si raggiunge lo stato eccitato [37].

Teoricamente, la minima dimensione polimerizzabile e quindi producibile è limitata inferiormente dal fenomeno di diffrazione del fascio, generato dalla lente dell'obiettivo. Questa crea una serie di ellissoidi isoenergetici, ciascuno avente una certa intensità luminosa, la quale si può rappresentare con una Gaussiana (Figura 5.4). A causa della natura delle reazioni chimiche coinvolte nel processo di polimerizzazione (iniziata, propagazione, trasferimento di catena e termine della reazione), se la concentrazione delle specie attive foto-generate è superiore ad un valore soglia (*threshold*), avviene una trasformazione di fase irreversibile, da liquida a solida.

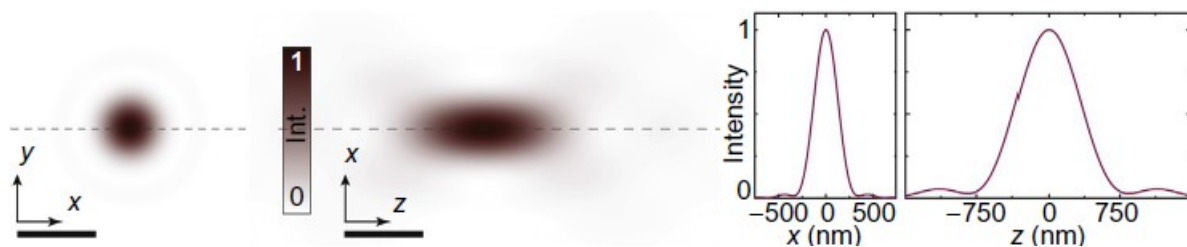


Figura 5.4. Distribuzione dell'intensità luminosa nel piano ortogonale e parallelo al fascio. Profili dell'intensità corrispondenti, considerando λ pari a 760 nm e NA pari a 1.4 [34].

L'ellissoide nero, proiettato nel piano xy e zx rispettivamente come un cerchio ed un'ellisse, contiene circa l'83% della totale intensità luminosa. Quindi, si può considerare come il più piccolo volume di materiale che può essere polimerizzato (*voxel*). Il raggio del cerchio e l'asse maggiore dell'ellisse coincidono rispettivamente con la minima dimensione laterale e assiale realizzabile.

Il raggio del cerchio di Figura 42 è definito come segue:

$$r = 0,61 \cdot \lambda / NA$$

dove NA è il coefficiente corrispondente alla lente dell'obiettivo utilizzato.

Considerando ad esempio un valore di λ e di NA rispettivamente pari a 780 nm e 0,8 (corrispondenti alla configurazione che verrà impiegata nel presente lavoro), si ottiene un valore del raggio e quindi una teorica dimensione minima laterale pari a 594,75 nm. La minima dimensione assiale è circa tre volte quella laterale a causa del fatto che la fonte luminosa diffonde di più, di conseguenza l'area irradiata è maggiore.

Teoricamente quindi, il fenomeno di diffrazione limita il più piccolo volume polimerizzabile e quindi la minima dimensione laterale e assiale. In realtà è possibile fabbricare strutture più piccole (Figura 5.5a).

Infatti, un altro parametro coinvolto nel processo di polimerizzazione è l'*exposure dose*, che rappresenta quanta energia per unità di tempo riceve ciascuna unità di materiale (ossia la *dose* = *Laser power* x *time*). Essa influenza il grado di polimerizzazione della resina durante il processo. È proporzionale alla *Laser power* e inversamente proporzionale alla *Scan speed*, ossia alla velocità con cui si muove il punto focale del fascio laser.

La stampante è calibrata per il massimo valore di Potenza del fascio laser entrante nell'obiettivo pari a 50 mW [38]. Viene regolata variando il parametro *Power scaling*, demoltiplicatore del valore massimo di Potenza. Questo può assumere valori compresi tra 0 (Potenza nulla) e 1 (Potenza massima). Il valore di Potenza effettivo è dato dal prodotto tra questi due parametri.

Nella litografia 1PP l'assorbimento di un fotone dipende linearmente dall'intensità luminosa, mentre nel processo 2PP l'assorbimento di due fotoni dipende dal quadrato di essa, di conseguenza il profilo dell'intensità luminosa sarà più ristretto, permettendo quindi di polimerizzare volumi più piccoli (Figura 5.5b).

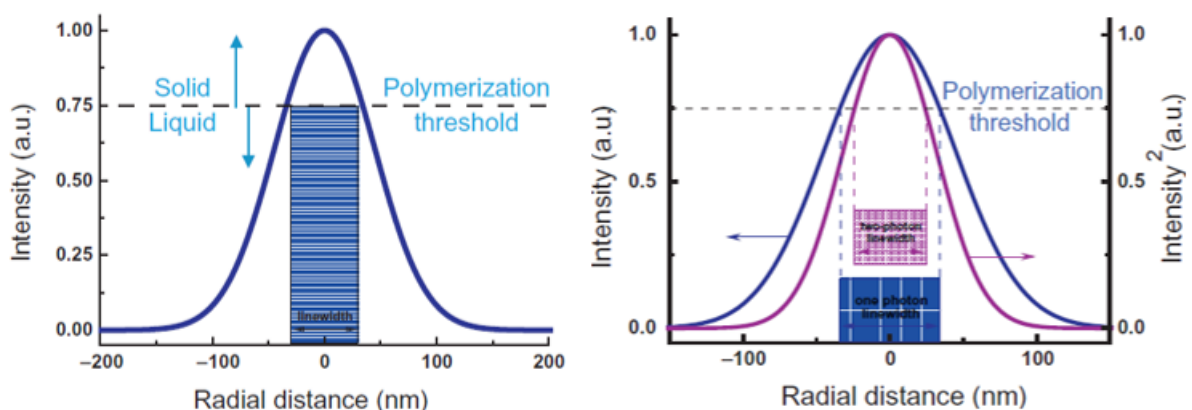


Figura 5.5. a) Profilo gaussiano dell'intensità luminosa e soglia di polimerizzazione pari al 75% della intensità totale. b) Profili dell'intensità luminosa corrispondenti al processo 1PP (linea blu) e 2PP (linea viola) [34].

La risoluzione laterale di processo rappresenta la minima distanza tra i centri di due voxel adiacenti e separati nel piano xy, mentre la risoluzione assiale la minima distanza tra essi lungo z (Figura 5.6).

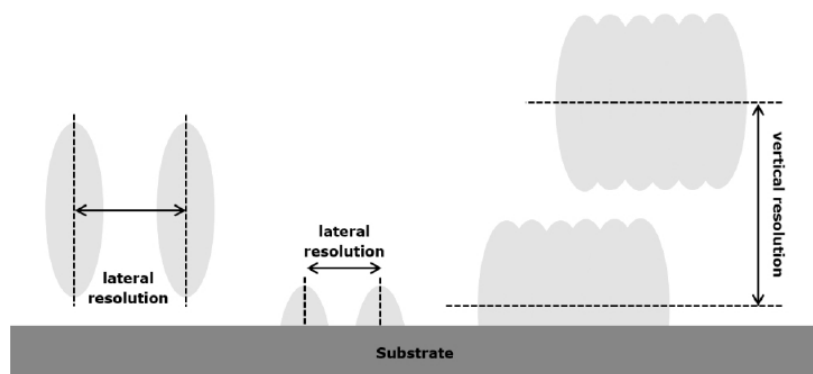


Figura 5.6. Definizione di risoluzione laterale e assiale [39].

5.2 Le resine e le reazioni chimiche

La Nanoscribe dispone di numerosi foto-polimeri termoindurenti IP (con foto-iniziatore) e tra questi, le resine acriliche IP-S e IP-Dip sono tra le più diffuse per fabbricare componenti con micro e nano-strutture [34].

Caratterizzate da un certo valore dell'indice di rifrazione (n), vengono utilizzate in combinazione con un determinato obiettivo, funzione del valore di n . Questa combinazione determina la più piccola dimensione realizzabile e il massimo volume polimerizzabile, quindi l'applicazione a cui il componente è destinato.

Esse polimerizzano attraverso il meccanismo di polimerizzazione radicalica. Questo è caratterizzato da 4 fasi: iniziazione, propagazione, trasferimento di catena ed esaurimento della reazione [40].

Durante il primo step, l'assorbimento dell'energia di 2 fotoni provenienti dal fascio laser da parte del *foto-iniziatore* (In) avvia la sua decomposizione, portando alla formazione di *radicali primari* ($R^\bullet$) (Figura 5.7). Successivamente questi si combinano con dei monomeri (M) generando dei monomeri radicalici ($RM_1^\bullet$). Nella fase di propagazione, questi si legano con dei monomeri: la catena polimerica inizia a crescere. Questa fase è accompagnata da un trasferimento di catena.

La polimerizzazione viene interrotta a causa della distruzione o eliminazione dei centri di radicali. Infatti la reazione può esaurirsi:

- A causa della reazione tra macro radicali con radicali primari (*primary termination*);
- A causa della reazione tra due macro radicali (*bimolecular termination*);
- In assenza di agenti "transfer" o di inibitori (*monomolecular termination*).

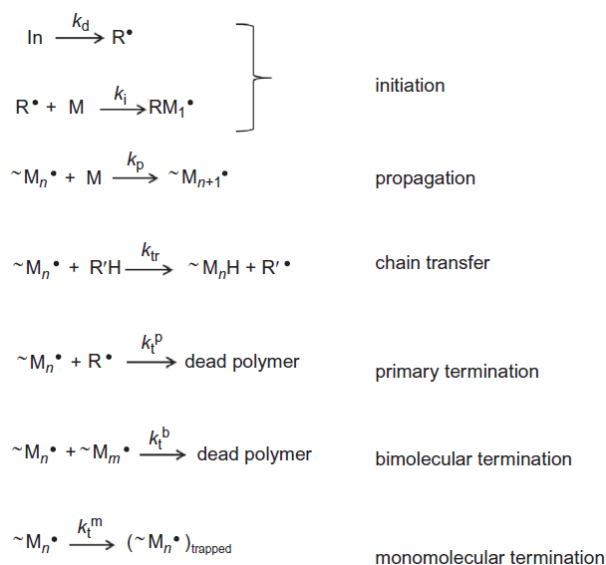


Figura 5.7. Fasi della polimerizzazione radicalica. k_d e k_p rappresentano rispettivamente le velocità di decomposizione dell'iniziatore e di propagazione [40].

La resina IP-S è più viscosa di quella IP-Dip ed è destinata allo stampaggio di micro-strutture, viene utilizzata con l'obiettivo da 25 ingrandimenti. L'altra resina, impiegata con l'obiettivo da 63 ingrandimenti, permette di fabbricare nano-strutture. La composizione chimica e le principali proprietà della resina IP-S sono rappresentate nelle seguenti tabelle:

	IP-S
Carbonio [%]	31.5
Idrogeno [%]	54.1
Azoto [%]	5.8
Ossigeno [%]	11.8
Composizione chimica	$\text{CH}_{1.72}\text{N}_{0.086}\text{O}_{0.37}$

Tabella 5.1. Proprietà chimiche della resina IP-S [41].

	IP-S
Densità (liquido) [g/cm^3]	$1.16 \div 1.19$
Densità (solido) [g/cm^3]	1.2
Modulo elastico [GPa]	4.6
Durezza [Mpa]	160
Coefficiente di Poisson	0.35
Indice di rifrazione n	1.48

Tabella 5.2. Proprietà fisiche e meccaniche della resina IP-S [41].

5.3 I principali dispositivi della stampante

La stampante Photonic Professional GT dispone di diversi obiettivi, impiegati in funzione dell'applicazione a cui è destinato il componente da fabbricare, tra cui quello da 63 ingrandimenti e quello da 25 ingrandimenti. La combinazione resina-obiettivo determina la più piccola struttura producibile e il massimo volume polimerizzabile, quindi l'applicazione a cui è destinato il componente da realizzare [37].

Le principali caratteristiche di essi sono elencate nella seguente tabella.

	Obiettivo 63x NA1.4	Obiettivo 25x NA0.8
Immagine		
Applicazione	Strutture tridimensionali nanometriche	Strutture tridimensionali micrometriche
Caratteristiche	Accuratezza e risoluzione più elevate	Superfici estese, accuratezza elevata
Limite di stampa	$\varnothing 200 \mu\text{m}$	$\varnothing 400 \mu\text{m}$
Tempo di stampa	$0,4 \text{ mm}^3/\text{h}$	$0,8 \text{ mm}^3/\text{h}$
Tipica Slicing distance	$0,3 \div 0,5 \mu\text{m}$	$1 \mu\text{m}$
Tipica Hatching distance	$0,2 \mu\text{m}$	$0,3 \div 0,5 \mu\text{m}$
Massimo volume polimerizzabile	$< 0,1 \text{ mm}^3$	$< 50 \text{ mm}^3$
Risoluzione laterale teorica	$0,340 \mu\text{m}$	$0,595 \mu\text{m}$
Risoluzione assiale teorica	$0,826 \mu\text{m}$	$1,785 \mu\text{m}$

Tabella 5.3. Caratteristiche principali degli obiettivi da 63 e 25 ingrandimenti [42] [43].

All'aumentare dell'apertura NA dell'obiettivo, più il fascio laser viene concentrato, minore sarà il volume irradiato in cui l'intensità luminosa supera il valore soglia e quindi minore sarà la minima dimensione producibile e maggiore sarà la risoluzione (Figure 5.8) [34].

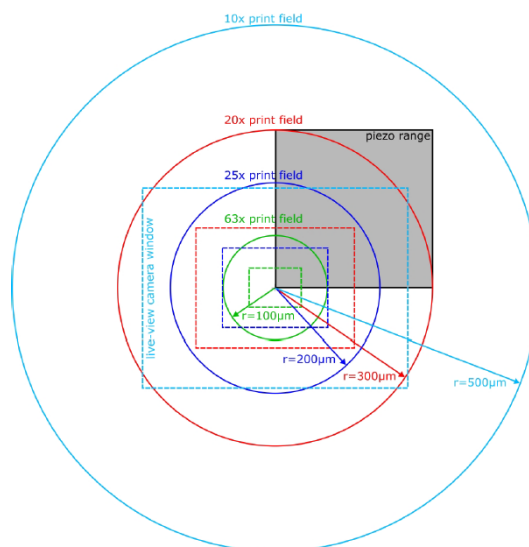


Figura 5.8. Confronto degli scan field corrispondenti agli obiettivi da 10, 20, 25 e 63 ingrandimenti [44].

La stampante PPGT è costituita principalmente da 5 dispositivi: Microscopio, Stage meccanico (*Stage*), Stage piezoelettrico (*Piezo*), *Galvo* e *Z-drive*. Lo *Stage*, il *Piezo* e lo *Z-drive* permettono di movimentare il fascio laser rispetto alla resina (Figura 5.9).

Lo *Stage* e il *Z-drive* sono sistemi meccanici mentre il *Piezo* è un sistema piezoelettrico. Lo *Stage* garantisce un posizionamento nel piano xy molto meno accurato rispetto a quello corrispondente al dispositivo *Piezo*. Viene utilizzato ogni qualvolta il componente dev'essere suddiviso in singoli blocchi, da polimerizzare in sequenza.

Il dispositivo *Z-drive* permette di muovere il portaobiettivo (e quindi l'obiettivo) verticalmente, viene utilizzato quando l'altezza del componente da realizzare è maggiore di 300 μm .

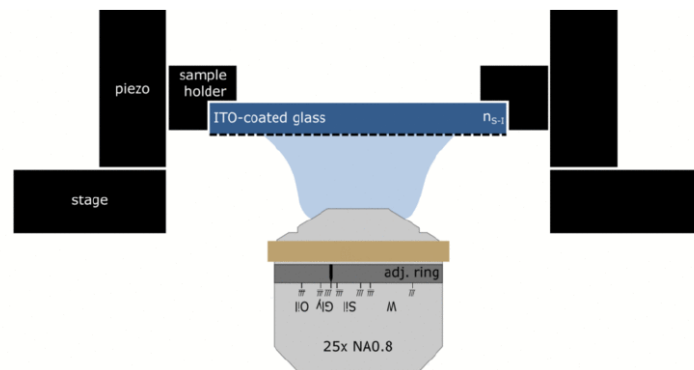


Figura 5.9. Interazione tra Stage, Piezo e Z-drive per la combinazione utilizzata nel presente lavoro [45].

Se l'altezza del prototipo da fabbricare è inferiore o uguale a 300 μm , si può utilizzare il meccanismo *Piezo* invece che lo *Z-drive* per indirizzare i vari layer verticalmente. Il sistema *Piezo* inoltre, può essere utilizzato per produrre micro-componenti purché abbiano una base di area inferiore o uguale a 300 x 300 μm^2 e un'altezza non superiore a 300 μm . In questo caso:

- Il supporto - e quindi il substrato su cui è posta la resina - viene movimentato dal *Piezo*, mentre il punto focale del fascio laser rimane fisso in una posizione, garantendo un'elevata accuratezza di stampa in tutto il volume della struttura;
- non è necessario suddividere il prototipo in singoli blocchi, quindi non ci saranno stitch lines;
- possibili traiettorie tridimensionali [46].

Il limite di stampa del *Piezo* è indipendente dall'obiettivo utilizzato. Il sistema di riferimento di esso non ammette coordinate negative ma solo positive, da 0 a 300 μm lungo x, y e z (Figura 5.10).

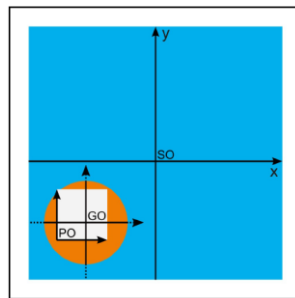


Figura 5.10. Sistemi di riferimento e aree di lavoro dei dispositivi Stage, Piezo e Galvo sul substrato [47].

Il meccanismo *Z-drive* viene impiegato ogni volta che l'altezza del componente da fabbricare è maggiore dell'area di lavoro del *Piezo* (300 μm). Ha tre funzioni principali:

- Trovare l'interfaccia resina-substrato;
- Posizionare i blocchi verticalmente;
- Slicing.

Permette di stampare componenti con un'altezza massima di 3 mm.

Il sistema *Galvo* è composto da una serie di specchi che permettono di movimentare il punto focale del fascio laser ad una velocità massima di circa 20 mm/s su un'area del piano xy dipendente dall'obiettivo utilizzato (Figura 5.11). Il sistema di riferimento ammette coordinate positive e negative lungo x e y. L'origine di esso coincide con il centro dell'area di stampa corrispondente. Non permette traiettorie tridimensionali.

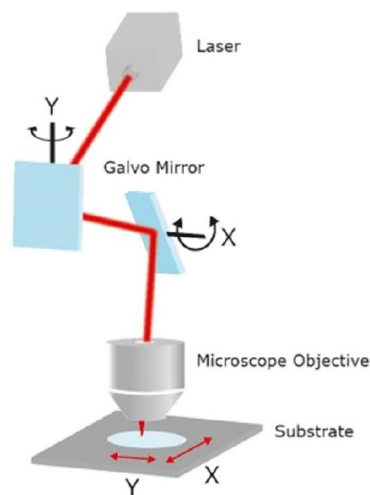


Figura 5.11. Schema del sistema Galvo [47].

La tecnologia di Two photon polymerization permette di fabbricare, per esempio, cristalli fotonici, phase plates, meta-materials, guida-luce, micro-lenti, micro-ingranaggi, micro-aggi e componenti destinati alla micro-fluidica (Figura 5.12).

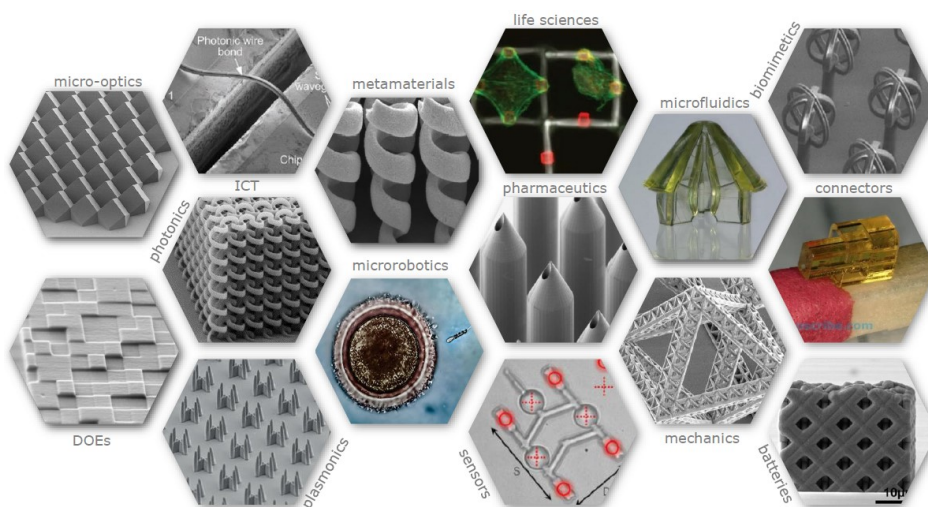


Figura 5.12. Applicazioni tipiche della tecnologia TPP: micro-ottica, micro-fluidica, bio-mimetica, connettori, farmaceutica, fotonica e micro-robotica [35].

Sono state realizzate - mediante questo processo - delle micro-lenti prototipali, al fine di studiare l'influenza dei parametri di processo sulla qualità superficiale per un possibile utilizzo futuro (Figura 5.13) [33].

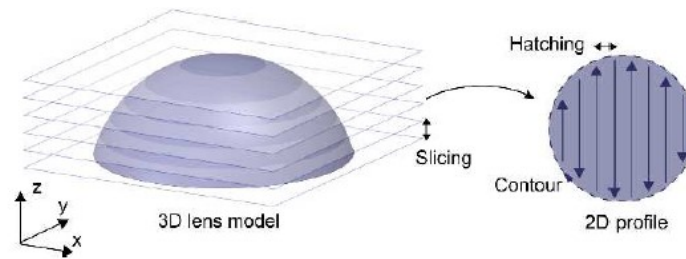


Figura 5.13. Slicing lungo l'asse z mediante piani paralleli e hatching nel piano xy mediante linee parallele. La lente ha un raggio di curvatura nominale pari a $384\text{ }\mu\text{m}$ e un diametro nominale pari a $240\text{ }\mu\text{m}$ [33].

Sono stati settati diversi valori di *Slicing distance* ($0,1 \div 1\text{ }\mu\text{m}$), *Scan speed* e *Laser power*. Al diminuire della *Slicing distance* – da 1 a $0,1\text{ }\mu\text{m}$ - la rugosità superficiale cala da circa 180 nm a 80 nm . I risultati ottenuti hanno dimostrato sia un'elevata accuratezza di stampa sia buone proprietà ottiche.

In conclusione, grazie all'ampia versatilità di questa tecnologia (Figura 5.14), al fatto di non richiedere stampi o maschere e all'elevata accuratezza e precisione nel fabbricare componenti in meso-scala con nano o micro-strutture di geometria complessa, ha un grandissimo potenziale per la prototipazione rapida di componenti millimetrici nano o micro-strutturati.

Verrà quindi utilizzata per realizzare dei prototipi micro-strutturati destinati a studi tribologici, per analizzare l'influenza dei parametri geometrici delle micro-strutture sull'attrito indotto dal contatto tra essi con una guarnizione di gomma prelevata da una siringa.

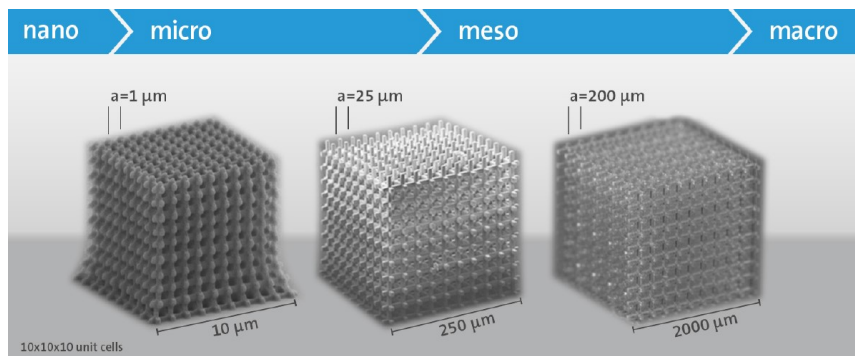


Figura 5.14. Strutture cubiche a lattice, dalla scala nanometrica a millimetrica [43].

II) MATERIALI E METODI

6) La tecnologia Two Photon Polymerization

6.1 Il pre-processing

I campioni sono stati dimensionati con il Software di modellazione geometrica *Fusion360* (Autodesk).

Sono state considerate due possibili superfici da micro-strutturare: piana e circolare (Figura 6.1). Quella circolare è più vicina alle reali condizioni di esercizio, tuttavia è stata scartata a causa di due problematiche:

- realizzare un provino tubolare (diametro interno ed esterno prossimi a quelli di una siringa da 1 ml) in modo da garantire una corsa della guarnizione al suo interno di almeno $7 \div 8$ mm, implica - a parità di parametri di processo - un design tale da richiedere tempi di fabbricazione elevatissimi (circa 130 ore, 100 in più rispetto all'altra geometria);
- la stampante PPGT permette di fabbricare componenti di altezza massima pari a $1 \div 3$ mm (8 mm nel caso si utilizzasse la PPGT2) [39].

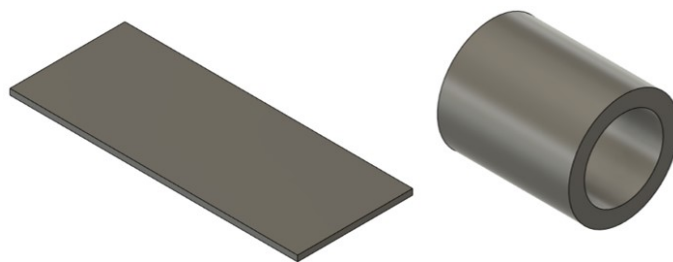


Figura 6.1. Possibili geometrie dei prototipi micro-strutturati.

Per questi motivi, è stato scelto il design di sinistra. Successivamente sono state scelte le dimensioni di questo:

- Lunghezza di 10 mm in modo che la corsa della guarnizione di gomma durante le prove di attrito sia tale da ottenere un sufficiente numero di dati sperimentali;
- Larghezza di 4 mm in modo che vi sia un'adesione con il substrato di vetro tale da ridurre il rischio di distacco dei campioni durante i test di attrito;
- Altezza di 0,2 mm in modo da indirizzare i layer verticalmente con il dispositivo *Piezo*, molto più accurato del dispositivo *Z-drive*.

Successivamente il file è stato esportato in formato STL e importato nel Software di pre-processing *Describe*. Da questo si ottiene un file in formato GWL (General Writing Language) che verrà poi importato nel Software di processing *Nanoscribe* [48].

Il Software *Describe* permette di simulare il processo di stampa dall'inizio alla fine, permettendo di visualizzare ad esempio la traiettoria di stampa e possibili strutture interne al componente non visibili dall'esterno.

Per ottenere un file in formato GWL vi sono quattro fasi da settare: Model, Slice, Fill e Output.

6.1.1 Model

Il file in formato STL è adimensionale, nel senso che 20 mm in un Software di modellazione geometrica vengono esportati come 20 unità. *Describe* interpreta queste come micrometri, di conseguenza sono stati inseriti i seguenti valori delle dimensioni del campione: 10000 x 4000 x 200 μm (Figura 6.2). La superficie di base eccede il limite di stampa del dispositivo *Piezo* ($300 \times 300 \mu\text{m}^2$), di conseguenza i campioni verranno suddivisi in singoli blocchi mediante il software *Describe*.

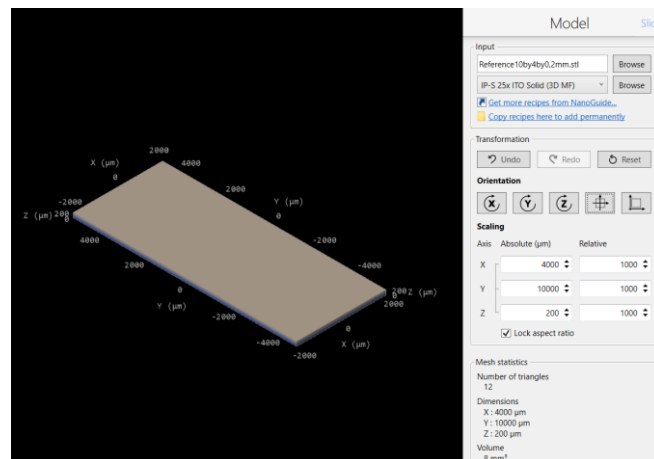


Figura 6.2. Importato il file STL di un determinato campione da realizzare.

Il dispositivo *Stage* – necessario in quanto i componenti dovranno essere suddivisi in singoli blocchi – si muove parallelamente all’asse x. Di conseguenza il punto focale si muoverà lungo l’asse x relativamente al materiale. Per ottenere una discreta adesione tra blocchi adiacenti, le traiettorie di stampa dovranno essere orientate lungo il lato minore, in modo da ridurre il tempo in cui il punto focale del fascio percorre due traiettorie adiacenti. Per questo motivo, è stato posto il lato minore parallelo all’asse x.

La combinazione resina-obiettivo determina la più piccola struttura producibile e il massimo volume polimerizzabile, quindi l’applicazione a cui è destinato il componente da realizzare (Tabella 5.3). La resina IP-S è più viscosa di quella IP-Dip ed è destinata allo stampaggio di micro-strutture, viene utilizzata con l’obiettivo da 25 ingrandimenti. L’altra resina, impiegata con l’obiettivo da 63 ingrandimenti, permette di fabbricare nano-strutture. In virtù del fatto che dovranno essere fabbricate delle superfici micro-strutturate, è stata scelta la resina IP-S e l’obiettivo da 25 ingrandimenti.

6.1.2 Slice

Il design dei prototipi viene suddiviso in layer (o slices). In questo step è stata settata la *Slicing distance*, definita come la distanza lungo l’asse z tra i centri di due voxel adiacenti (Figura 6.3 e 6.4).

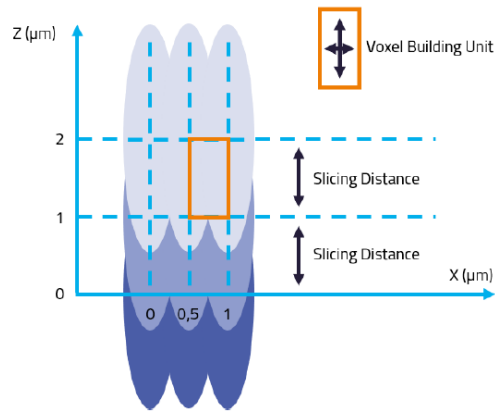


Figura 6.3. Definizione di slicing distance [49].

Lo spessore dei layer è stato scelto in funzione della forma e dimensione delle micro-strutture da fabbricare. Successivamente è stata impostata la modalità di Slicing *Fixed*, in modo da mantenere costante lo spessore dei layer.

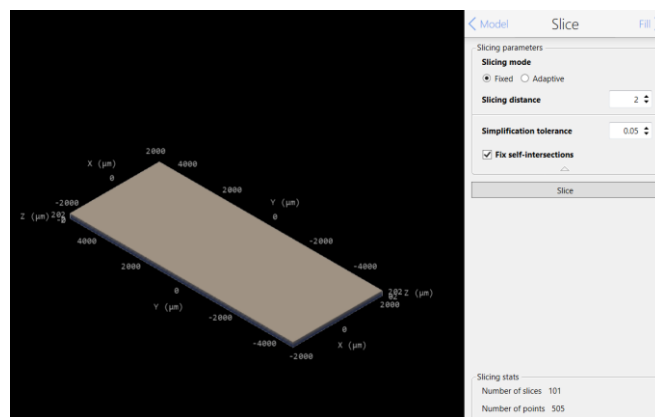


Figura 6.4. Scelta della modalità di slicing e del valore dello spessore dei layer.

6.1.3 Fill

In questa fase è stata scelta la modalità di stampa:

- *Solid* se si vuole polimerizzare tutta la resina interna al volume del componente da fabbricare;
- *Shell and scaffold* se si vuole polimerizzare i layer più esterni e delle strutture interne (dette *Scaffold*) necessarie per sostenere meccanicamente il guscio una volta che verrà polimerizzato.

È stato poi impostato il valore di *Hatching distance*, ossia la distanza nel piano xy tra i centri di due voxel adiacenti (Figura 6.5).

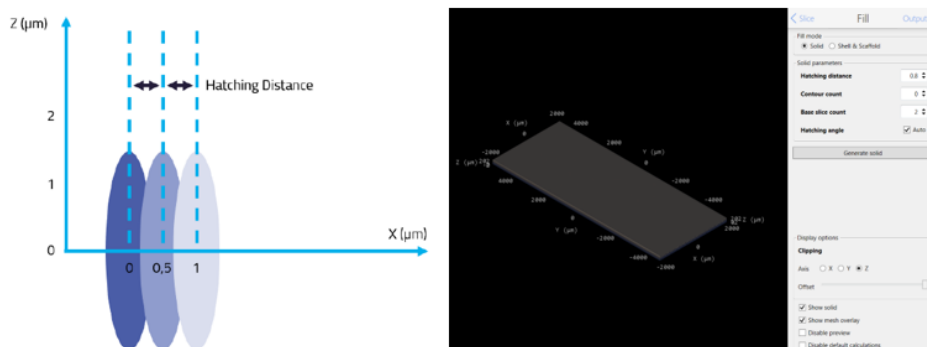


Figura 6.5. a) Rappresentazione schematica della hatching distance; b) Fase di Fill [49].

Per ogni layer, il punto focale del fascio laser percorre traiettorie rettilinee la cui distanza tra esse coincide con la *Hatching distance*.

6.1.4 Output

In questa fase è stata settata la modalità di *Scanning Galvo Scan Mode* invece della *Piezo Scan Mode* in quanto - anche se meno accurata - è più rapida (Tabella 6.1). Tipiche velocità del punto focale utilizzando la prima configurazione sono dell'ordine dei mm/s, circa 3 ordini di grandezza maggiori.

	Area di lavoro	Regime	Velocità massima	Ripetibilità
Piezo Scan Mode	300x300x300 μm^3	Vettoriale	$\sim 300 \mu\text{m/s}$	5 nm
Galvo Scan Mode	$\varnothing 400 \mu\text{m}$	Layer-by-layer	$\sim 200 \text{ mm/s}$	14 nm
Stage Scan Mode	xy = full area	Vettoriale	$\sim 300 \mu\text{m/s}$	1,5 μm

Tabella 6.1. Caratteristiche delle principali modalità di movimentazione del fascio laser [46].

Successivamente è stato scelto:

- il dispositivo *Piezo* per indirizzare i vari layer verticalmente, molto più accurato del Microscopio z-drive;
- la configurazione *DiLL* (Deep-in Laser Litography), corrispondente al materiale IP-S e all'obiettivo da 25 ingrandimenti;
- la forma e la dimensione dei singoli blocchi;
- il valore del *Bloch shear angle*, utile per attenuare l'interferenza del blocco appena polimerizzato sul cono di luce necessario per polimerizzare il blocco successivo (Figura 6.6) [45].

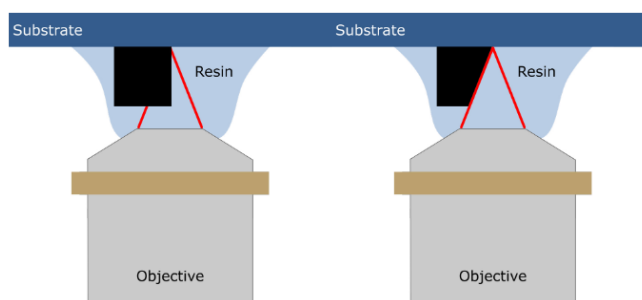


Figura 6.6. a) Effetto d'ombra di un blocco appena polimerizzato in caso di Bloch shear angle nullo; b) assenza/riduzione dell'effetto d'ombra grazie al valore non nullo del Bloch shear angle [45].

Infine, sono stati settati i seguenti parametri:

- *Block overlap*, utile per aumentare le dimensioni dei blocchi nel piano xy in modo da aumentare l'adesione tra essi; dev'essere maggiore della *Hatching distance* [45];
- *Layer overlap*, utile per aumentare le dimensioni dei blocchi lungo z in modo da aumentare l'adesione tra essi verticalmente; dev'essere maggiore della *Slicing distance* [45].

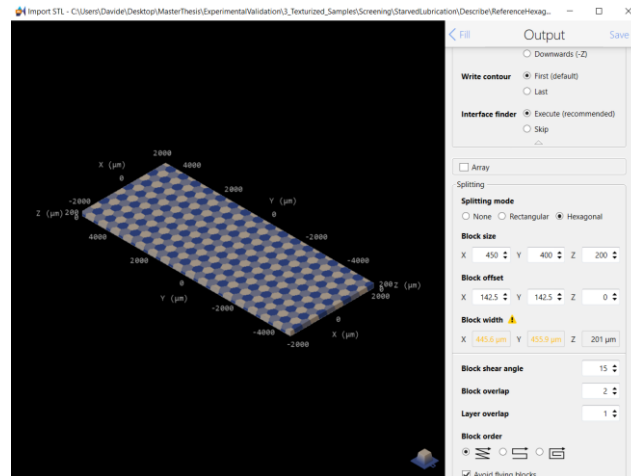


Figura 6.7. Output, ultima fase di pre-process.

Si ottiene come output un file in formato GWL che contiene informazioni quali ad esempio:

- traiettorie che devono essere compiute dal punto focale del fascio laser durante il processo;
- sistema di movimentazione, obiettivo, materiale impiegati e valori dei parametri di processo.

Il file verrà poi caricato nel software *Nanowrite* che permette di controllare il processo.

6.1.5 La preparazione dei campioni

Prelevato un substrato di vetro di dimensioni pari a 25 mm x 25 mm x 0,7 mm, è stato collocato sulla posizione corrispondente del supporto di Alluminio (Figura 6.8) [50].

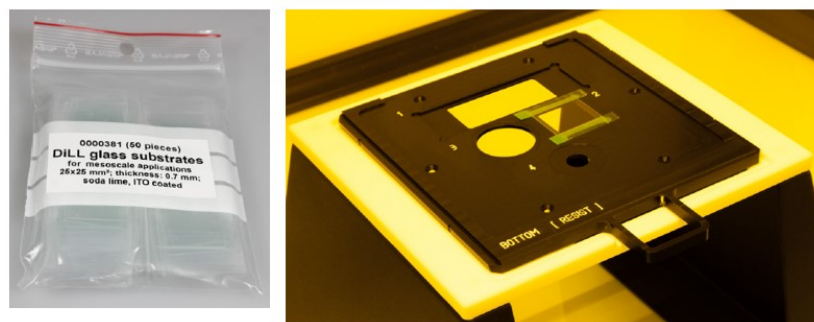


Figura 6.8. Substrato fissato al porta-campione mediante dell'adesivo; il substrato - standard per la configurazione DiLL e l'obiettivo da 25 ingrandimenti - ha un rivestimento di circa 20 nm di ITO (Indium Tin Oxide) [50].

Dopo aver ancorato il substrato al supporto con dell'adesivo, è stata depositata sulla superficie di esso della resina liquida, attraverso una siringa (Figura 6.9).

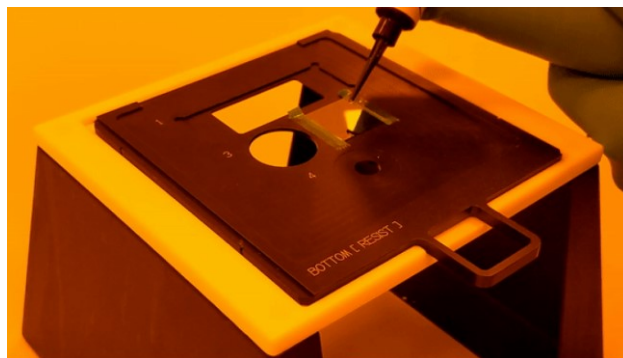


Figura 6.9. Deposizione della resina sul substrato di vetro.

Successivamente il supporto è stato inserito all'interno della macchina, ancorandosi al dispositivo motorizzato *Piezo*.

Queste operazioni sono state svolte in una stanza che scherma la fonte luminosa UV, così da impedire che la resina polimerizzi ancor prima del processo TPP.

Importato il file GWL nel software di processo *Nanoscribe*, si procede con la fabbricazione dei componenti.

6.2 Il post-processing

Una volta terminato il processo, ciascun campione è stato posto per 30 minuti all'interno di una boccetta contenente 20 mL di PGMEA in modo da rimuovere dalla superficie di essi la resina che non ha polimerizzato (Figura 6.10 e 6.11) [51].

Successivamente, se è stata settata la modalità di stampa *Solid*, i componenti sono stati immersi per 5 minuti in IPA, in modo da rimuovere dalla superficie di essi il solvente PGMEA ed eventuali impurità (Figura 6.11, *Conventional mode*).

Se invece è stata utilizzata la modalità *Shell*, è stato rimosso il 70% dei 20 mL di PGMEA (quindi 14mL) rimpiazzandolo con la medesima quantità di IPA. Questa operazione è stata ripetuta ogni 10 minuti per altre due volte. Dopodiché segue un'ulteriore polimerizzazione della resina mediante la fonte luminosa UV per 30 minuti (lunghezza d'onda pari a 405 nm, potenza pari a 6W), al fine di rendere più rigido il campione e quindi ridurre il possibile ritiro del materiale indotto dalle forze capillari generate durante l'evaporazione dei solventi (Figura 6.11, *Improved procedure*) [51].

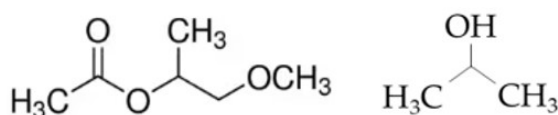


Figura 6.10. a) Rappresentazione schematica della formula chimica del solventi PGMEA (Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate); b) Rappresentazione schematica della formula chimica del solvente IPA (Isopropyl alcohol) [51].

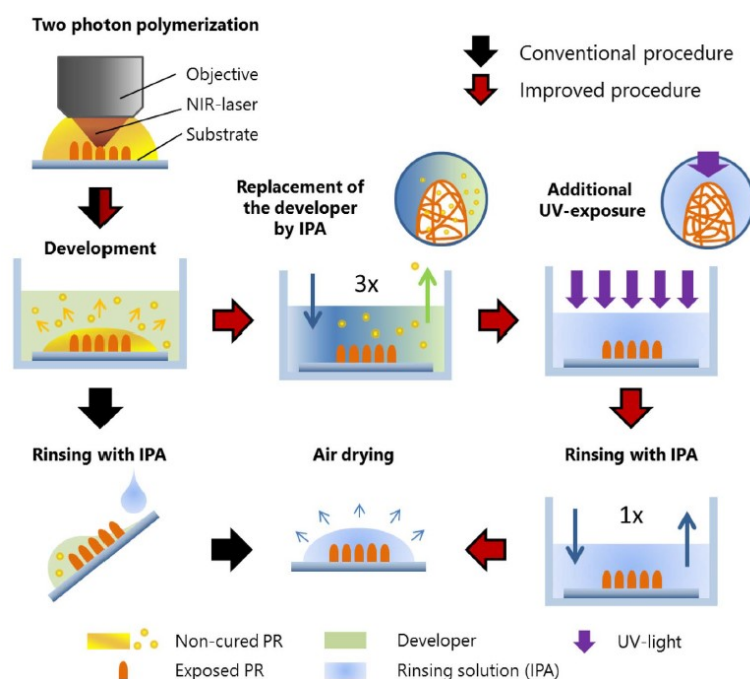


Figura 6.11. Illustrazione schematica delle operazioni svolte durante il post-processing, corrispondenti alle due modalità di stampa impiegate [51].



Figura 6.12. Presente in primo piano il substrato di vetro posto nel porta-substrato, in secondo piano le bottiglie contenenti PGMEA e IPA.



Figura 6.13. A sinistra il prototipo immerso in IPA e PGMEA prima della polimerizzazione mediante la fonte luminosa UV, al centro la lampada UV utilizzata e a destra un'immagine della lampada accesa durante la post-polimerizzazione.

6.3 La dimensione e la forma dei singoli blocchi

Sono stati fabbricati due prototipi di dimensioni pari a 4 x 10 x 0,2 mm variando solamente la dimensione dei singoli blocchi lungo l'asse y – settata pari a 400 μm e 450 μm - con i parametri di processo standard elencati nella seguente Tabella. È stata scelta la modalità standard di stampa (*Solid*).

	Run_450y	Run_400y
Slicing distance	2 μm	2 μm
Hatching distance	0,8 μm	0,8 μm
Block size	450 x 450 x 200 μm	450 x 400 x 200 μm
Splitting mode	Hexagon	Hexagon
Block shear angle	15°	15°
Block overlap	1 μm	1 μm
Layer overlap	2,5 μm	2,5 μm
Laser power	50 mW	50 mW
Scan speed	10000 $\mu\text{m/s}$	10000 $\mu\text{m/s}$
Stage velocity	200 $\mu\text{m} / \text{s}$	200 $\mu\text{m} / \text{s}$

Tabella 6.2. Principali parametri di processo settati per fabbricare i due campioni.

Sono stati scelti dei valori standard di Slicing distance e di Hatching distance corrispondenti alla configurazione caratterizzata dalla resina IP-S e dall'obiettivo da 25 ingrandimenti.

L'altezza dei blocchi è stata settata pari a 200 μm , coincidente con l'altezza dei campioni. Il block shear angle è stato posto pari a 15°, valore consigliato per la combinazione utilizzata. Affinché vi sia una buona adesione tra blocchi adiacenti, questi devono essere leggermente sovrapposti, motivo per il quale il *block overlap* e il *layer overlap* devono essere maggiori della *Hatching distance* e della *Slicing distance* rispettivamente. È stato scelto quindi un *block overlap* pari a 1 μm (maggiore di 0,8 μm) e un *layer overlap* di 2,5 μm (maggiore di 2 μm).

Sono stati mantenuti standard i valori della *Scan speed* e della *Laser power*, parametri di processo che influenzano la dimensione del singolo voxel.

Una volta determinata la lunghezza ottimale dei blocchi lungo l'asse y, sono stati fabbricati due componenti con le medesime dimensioni e parametri di processo, eccetto per quanto riguarda la forma dei singoli blocchi. In particolare sono state considerate due forme differenti: cubica ed esagonale (Tabella 6.3, Figura 6.14).

	Run_Hex	Run_Cub
Slicing distance	2 μm	2 μm
Hatching distance	0,8 μm	0,8 μm
Block size	450 x 400 x 200 μm	450 x 400 x 200 μm
Block shear angle	15°	15°
Splitting mode	Hexagon	Cubic
Block overlap	1 μm	1 μm
Layer overlap	2,5 μm	2,5 μm
Laser power	50 mW	50 mW
Scan speed	100000 $\mu\text{m/s}$	100000 $\mu\text{m/s}$

Tabella 6.3. Principali parametri di processo settati variando solamente la forma dei singoli blocchi.

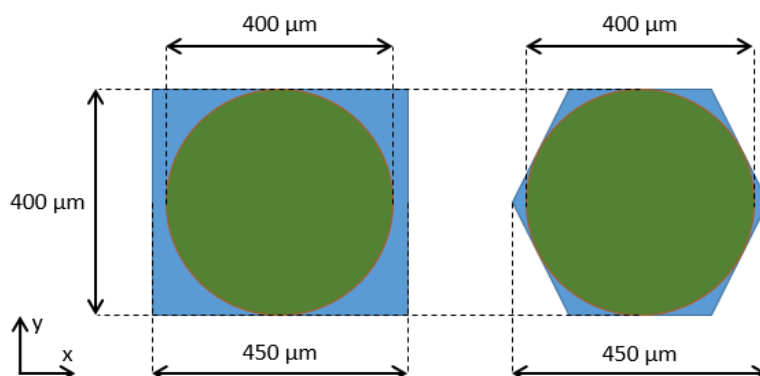


Figura 6.14. a) blocco cubico e scan field corrispondente all'obiettivo da 25 ingrandimenti (diametro 400 μm); b) blocco di forma esagonale e medesimo scan field.

6.4 Il confronto fra la modalità Solid e Shell

La modalità di stampa *Solid* dei campioni sovra-menzionati implica - durante il processo TPP - la polimerizzazione di tutti i layer, con tempi di processo non inferiori a 16 ore per componente.

Per accelerare il processo di polimerizzazione, è stato fabbricato un campione mantenendo i medesimi parametri di processo di quello caratterizzato da blocchi di dimensione e forma ottimali, settando però la modalità *Shell*, la quale consiste nella polimerizzazione - attraverso il processo TPP - dei layer più esterni e di strutture interne necessarie per supportare meccanicamente il contorno solido (Figura 6.15). La resina interna al guscio solido è stata fatta polimerizzare successivamente mediante una fonte luminosa UV, caratterizzata da una lunghezza d'onda pari a 405 nm.

Le due modalità sono state confrontate fabbricando due campioni di uguale dimensione e pari a 1 mm x 3 mm x 0,2 mm, con i parametri di processo elencati in Tabella 6.4.

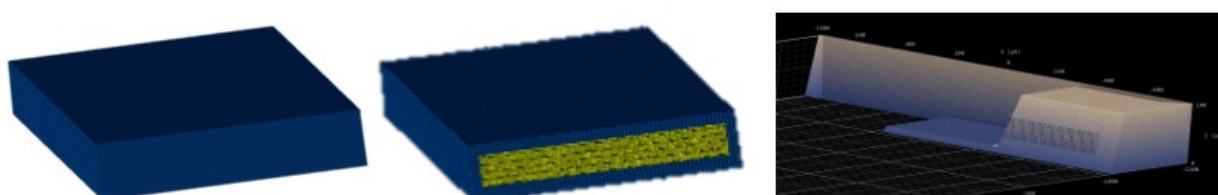


Figura 6.15. Illustrazione schematica del campione fabbricato attraverso la modalità Solid e Shell.

	Solid	Shell
Slicing distance [μm]	2	2
Hatching distance [μm]	0,8	0,8
Shell contour [μm]	/	100
Base slice count [μm]	/	50
Scaffold type	/	triangles
Splitting mode	cubic	cubic
Block size [μm]	450x400x200	450x400x200
Shear angle [°]	15	15
Block overlap [μm]	1	1

Layer overlap [μm]	2,5	2,5
Laser power	50 mW	50 mW
Scan speed	10000 $\mu\text{m/s}$	10000 $\mu\text{m/s}$

Tabella 6.4. Modalità e parametri di processo settati.

6.5 L'effetto della Laser Power e della Scan Speed

Il grado di polimerizzazione della resina durante il processo TPP dipende principalmente:

- Dalla *Laser power* e dalla *Scan speed*, in quanto influenzano quanta energia per unità di tempo riceve ciascuna unità di materiale (ossia la *dose* = *Laser power* x *time*) [38];
- Dalla *Slicing distance* e dalla *Hatching distance*, in quanto determinano la distanza tra linee adiacenti polimerizzate rispettivamente lungo l'asse z e nel piano xy [37].

Il fascio laser è caratterizzato da una certa Potenza, detta *Laser power*, al massimo pari a 50 mW. La *Scan speed* invece è la velocità di movimentazione del fascio in corrispondenza del punto focale. Oltre a influenzare il grado di polimerizzazione, influenza anche il tempo di processo.

A parità di *Laser power* e *Scan speed* – ossia a parità della dimensione dei voxel – al diminuire della *Slicing distance* e della *Hatching distance* aumenta la sovrapposizione tra voxel e quindi il grado di polimerizzazione.

Per aumentare il grado di polimerizzazione è preferibile aumentare la *Laser power* rispetto a ridurre la *Slicing distance* e la *Hatching distance* così da limitare i tempi di processo [49].

L'obiettivo di questo studio è di determinare i valori di *Laser power* e *Scan speed* tali da ottenere un prototipo in tempi ragionevoli e con un elevato grado di polimerizzazione (e quindi con un'elevata accuratezza). Sono stati scelti tre valori di *Laser power* (25 mW, 37,5 mW e 50 mW) e sei valori di *Scan speed* 50 mm/s, 100 mm/s, 130 mm/s, 150 mm/s, 180 mm/s e 200 mm/s).

Sono stati fabbricati 18 prototipi – di dimensioni pari a 1 x 3 x 0,2 mm - mediante la modalità di stampa *Shell* determinata nel precedente confronto. Ad ognuno di essi corrisponde un certo valore di *Laser power* e *Scan speed* (Tabella 6.5). I valori degli altri parametri di processo sono stati mantenuti costanti.

Campione	Laser Power [mW]	Scan Speed [mm/s]
Run1	25	50
Run2	25	100
Run3	25	130
Run4	37,5	50
Run5	37,5	100
Run6	37,5	130
Run7	50	50
Run8	50	100
Run9	50	130
Run10	25	150
Run11	25	180
Run12	25	200

Run13	37,5	150
Run14	37,5	180
Run15	37,5	200
Run16	50	150
Run17	50	180
Run18	50	200

Tabella 6.5. Prototipi e valori corrispondenti di Laser power e Scan speed.

6.6 Il confronto tra la polimerizzazione 1PP e 2PP: le stitch lines

Si vuole verificare che le stitch lines, caratteristiche del processo (le dimensioni dei prototipi eccedono i 300 μm), non influenzino l'attrito.

Sono stati considerati due campioni di IP-S e una guarnizione di gomma per ognuno di essi, prelevata da una siringa da 3 mL.

Uno è stato fabbricato attraverso il processo TPP con i parametri di processo di Tabella 6.4 e i valori di *Laser power* e *Scan speed* determinati nel precedente paragrafo. Il secondo campione invece è stato ottenuto attraverso il processo 1PP, come segue (Figura 6.16):

- Preso uno stampo cilindrico costituito da un substrato di alluminio e da una parete polimerica, è stato riempito di resina liquida (Figura 6.16a e 6.16b);
- La resina è stata fatta polimerizzare mediante una fonte luminosa UV (lunghezza d'onda pari a 405 nm) per circa 3 ore (Figura 6.16c);
- Terminata la fase di polimerizzazione è stato rimosso il substrato di alluminio ed è stata lucidata la superficie del campione mediante un layer di allumina caratterizzato da una rugosità superficiale di 0,3 μm (Figura 6.16d).

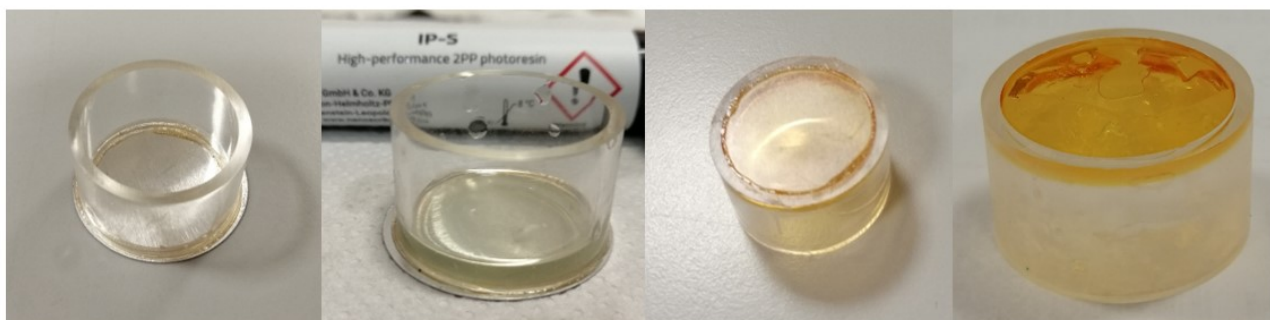


Figura 6.16. a) stampo cilindrico; b) riempimento di resina IP-S liquida; c) resina polimerizzata in seguito al processo 1PP; d) superficie lucidata, campione pronto per essere testato.

6.7 I prototipi micro-strutturati: Design of experiment

È ampiamente dimostrato che la profondità e la larghezza (diametro o lato) delle micro-cavità hanno un diretto impatto sull'intrappolamento di particelle d'usura, sulla quantità di lubrificante immagazzinato, oltre ad influenzare la pressione idrodinamica e quindi la forza che tende a separare le superfici coinvolte [13]. Diverse simulazioni numeriche in regime di SEHL indicano che l'Aspect Ratio è il parametro più importante in termini di effetto idrodinamico [24].

Inoltre, la riduzione dell'attrito può essere influenzata dal valore di Area Density in quanto - all'aumentare di essa - aumenta il numero di micro-cavità e quindi:

- diminuisce l'area reale di contatto tra due superfici, diminuendo quindi la forza resistente indotta dall'adesione;
- aumenta la quantità totale di lubrificante che può essere contenuto all'interno delle micro-cavità;
- aumenta la quantità totale di particelle che posso essere intrappolate.

Infine, la forma della micro-struttura può influenzare sia la quantità totale di lubrificante che può essere contenuto e sia l'effetto idrodinamico. In particolare, un profilo convergente induce - rispetto al corrispondente profilo divergente - un incremento di pressione idrodinamica e quindi una maggiore forza che tende ad allontanare le superfici.

Per questi motivi, nel presente lavoro sono stati considerati i seguenti parametri geometrici delle micro-strutture:

- Aspect Ratio (AR);
- Area Density (AD);
- Surface shape (SS);
- Bottom shape (BS).

Non sapendo a priori quanto siano significativi questi quattro in termini di riduzione dell'attrito, per ognuno di essi sono stati associati due valori (o livelli) distinti.

La larghezza è stata posta pari a 100 μm in quanto è ampiamente dimostrato che con questo valore si ottiene la maggiore riduzione dell'attrito [5] [10] [52]. Di conseguenza l'Aspect Ratio dipende solamente dal valore di profondità, essendo il rapporto tra quest'ultima e la larghezza di una micro-struttura.

Sono stati scelti i due valori più estremi di profondità – e quindi di Aspect Ratio - tra quelli presenti nella letteratura, in modo da apprezzare maggiormente una possibile variazione del coefficiente di attrito a causa di una variazione di questo parametro geometrico (Tabella 6.6). Il valore minimo e massimo di profondità sono stati scelti rispettivamente pari a 5 e 50 μm .

Autore	Larghezza [μm]	Profondità [μm]	Aspect Ratio
Niu et al.[10]	100	5 / 10 / 15	0,05 / 0,1 / 0,15
Johannes et al.[24]	40	2 / 4 / 8	0,02 / 0,1 / 0,2
Shinkarenko et al.[28]	100	2 / 10 / 20	0,02 / 0,1 / 0,2
Ullah et al. [23]	355	30 / 40 / 50	0,08 / 0,11 / 0,014
Hua X et al.[27]	60	6 / 12 / 19 / 24 / 30	0,1 / 0,2 / 0,32 / 0,4 / 0,5

Yan et al. [52]	100	5 / 10 / 15 / 20	0,05 / 0,1 / 0,15 / 0,2
-----------------	-----	------------------	-------------------------

Tabella 6.6. Valori di lunghezza, profondità e Aspect Ratio corrispondenti agli autori menzionati.

L'Area Density è stata definita come il rapporto tra l'area della superficie orizzontale superiore di una cavità e l'area della superficie orizzontale che la circonda (Figura 6.17):

$$AD = \frac{\text{Dimple area}}{\text{Enclusing dimple area}} \times 100 \%$$

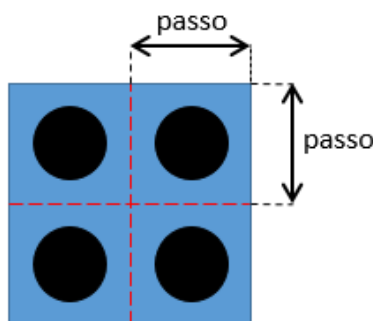


Figura 6.17. Rappresentazione schematica della definizione di Area Density.

Anche per questo parametro sono stati scelti i due valori più estremi presenti nella letteratura, in modo da apprezzare una possibile variazione del coefficiente di attrito a causa di una variazione di questo fattore (Tabella 6.7). Il valore minimo adottato è pari a 5 %, quello massimo pari a 50 %.

Autore	Area Density [%]
Segu D et al. [25]	5 / 7 / 12 / 20
Johannes et al.[24]	5 / 10 / 20 / 30
Shinkarenko et al.[28]	5 / 30 / 50
Niu et al.[10]	5 / 10 / 15
Hua X et al.[27]	5 / 10 / 15 / 20 / 25
Yan et al. [52]	5 / 10 / 15 / 20

Tabella 6.7. Valori di Area Density corrispondenti agli studi teorici / sperimentali presenti nella letteratura.

Per quanto riguarda la forma delle micro-cavità, sono state considerate le due tipologie di base più presenti nella letteratura: circolare e quadrata. Ad ognuna di esse sono stati associati due distinti profili:

- Profilo piano e inclinato per la base quadrata
- Profilo piano e semisferico per la base circolare.

In conclusione, sono stati presi in considerazione quattro parametri geometrici e per ognuno di essi sono state associate due possibilità (Tabella 6.8).

È stato adottando – attraverso il Software statistico Minitab - un piano fattoriale completo, in modo da considerare tutte le possibili combinazioni. Avendo 4 fattori (ossia 4 parametri geometrici) a cui corrispondono due livelli ciascuno, si ottengono così 2^4 superfici micro-strutturate differenti, e quindi 16 prototipi differenti da fabbricare. Attraverso il medesimo Software è stato assegnato:

- Il segno “-” al livello minore dei fattori numerici (Aspect Ratio e Area Density);
- Il segno “+” al livello maggiore dei fattori numerici.

Fattore	Livello inferiore ("−")	Livello superiore ("+")
Surface shape (A)		
Bottom shape (B)		
Aspect Ratio (C)	0,05	0,5
Area Density (D)	5 %	50 %

Tabella 6.8. Fattori e livelli corrispondenti.

Oltre alle 16 combinazioni ne sono state considerate 3, uguali tra loro ma differenti - in termini di Aspect Ratio e Area Density - rispetto a quelle corrispondenti al piano fattoriale completo. In altre parole, è stato considerato un ulteriore prototipo che verrà fabbricato tre volte. In questo modo, si potrà quantificare l'errore sperimentale del parametro in questione e quindi si potrà valutare la ripetibilità delle misurazioni, visto che ci si aspetta il medesimo valore di esso, come ad esempio:

- Profondità, larghezza, Aspect Ratio e Area Density;
- I parametri di rugosità superficiale;
- L'angolo di contatto statico, utile per definire il comportamento di bagnabilità di una superficie;
- Il coefficiente di attrito.

La geometria di questi replicati è stata fissata a piacere. Per semplicità, è stata scelta una base circolare e un profilo piano. Mentre i valori di Aspect Ratio e Area Density sono stati determinati dalla media dei due valori estremi precedentemente considerati, in modo da non impattare sugli effetti e sulle interazioni tra essi, si parla infatti di "center point". I valori di questi sono rispettivamente pari a 0,275 e 27,5 %.

In conclusione, dovranno essere dimensionate 19 superfici micro-strutturate, di cui tre identiche (Tabella 6.9).

Campione	Base	Profilo	Aspect Ratio	Area Density [%]
Run1			0,05	5
Run2			0,05	50
Run3			0,05	50
Run4			0,05	5
Run5			0,5	50
Run6			0,5	5

Run7			0,5	5
Run8			0,5	50
Run9			0,275	27,5
Run10			0,275	27,5
Run11			0,275	27,5
Run12			0,05	50
Run13			0,5	5
Run14			0,05	5
Run15			0,5	50
Run16			0,05	50
Run17			0,5	50
Run18			0,05	50
Run19			0,5	5

Tabella 6.9. Combinazioni fattore-livello secondo il piano fattoriale completo, le celle di colore scuro corrispondono ai prototipi “replicati”.

Noti i valori dei parametri presenti nella Tabella 6.9, sono stati dimensionati i prototipi micro-strutturati come segue.

L’Area Density è stata definita come il rapporto tra l’area della superficie orizzontale superiore di una cavità e l’area del quadrato che la circonda:

$$\text{Area Density} = \text{Area Dimple} / \text{pitch}^2$$

Per ogni superficie micro-strutturata:

- dalla Tabella 6.9 è noto il valore nominale di Area Density;
- l’area nominale della superficie orizzontale di ciascuna cavità è nota in quanto è stata fissata la larghezza (pari a 100 µm) ed è nota la forma della cavità.

È stato quindi determinato il passo nominale corrispondente (*calculated pitch*, Tabella 6.10):

$$\text{pitch} = (\text{Area dimple} / \text{Area Density})^{0,5}$$

Il valore del passo calcolato è stato arrotondato all’intero più vicino (*actual pitch*), da cui è stata calcolata l’Area Density (*actual Area Density*) e confrontata con quella iniziale (*Area Density*), per verificare che l’arrotondamento genera una modesta deviazione rispetto al valore nominale iniziale.

Run	Area Density	calculated pitch [μm]	actual pitch [μm]	actual Area Density [%]
1	5	396,332	396	5,008
2	50	141,421	141	50,299
3	50	125,331	125	50,265
4	5	447,213	447	5,005
5	50	125,331	125	50,265
6	5	447,213	447	5,005
7	5	396,332	396	5,008
8	50	141,421	141	50,299
9	27,5	168,997	169	27,499
10	27,5	168,997	169	27,499
11	27,5	168,997	169	27,499
12	50	125,331	125	125,331
13	5	396,333	396	5,008
14	5	396,333	396	5,008
15	50	125,331	125	125,331
16	5	447,213	447	5,004
17	50	141,421	141	50,299
18	50	141,421	141	50,299
19	5	447,214	447	5,004

Tabella 6.10. Valori del passo nominale funzioni dell'Area Density e della forma delle cavità per ogni prototipo.

Noto il passo nominale (*actual pitch*), sono state eseguite in sequenza le seguenti operazioni per dimensionare le superfici micro-strutturate (Tabella 6.11, Tabella 6.12, Figura 6.18).

Parametro	Formula
n° passi interni per riga	$(10000 \mu\text{m} / \text{passo nominale}) - 1$
n° micro-strutture per riga	$(\text{n° passi interni per riga}) + 1$
distanza tra centri di 2 cavità opposte	$\text{passo nominale} * \text{n° passi interni per riga}$
distanza centro cavità - bordo lato minore	$(10000 \mu\text{m} - \text{distanza tra centri di cavità}) / 2$
Verifica quantità minima di materiale	$\text{distanza centro cavità - bordo lato minore} > 60 \mu\text{m}$

Tabella 6.11. Passaggi svolti per determinare il numero e la posizione delle micro-strutture per ogni riga.

Parametro	Formula
n° passi interni per colonna	$(4000 \mu\text{m} / \text{passo nominale}) - 1$
n° micro-strutture per colonna	$(\text{n° passi interni per colonna}) + 1$
distanza tra centri di 2 cavità opposte	$\text{passo nominale} * \text{n° passi interni per colonna}$
distanza centro cavità - bordo lato magg.	$(4000 \mu\text{m} - \text{distanza tra centri di cavità}) / 2$
Verifica quantità minima di materiale	$\text{distanza centro cavità - bordo lato magg.} > 60 \mu\text{m}$

Tabella 6.12. Passaggi svolti per determinare il numero e la posizione delle micro-strutture per ogni colonna.

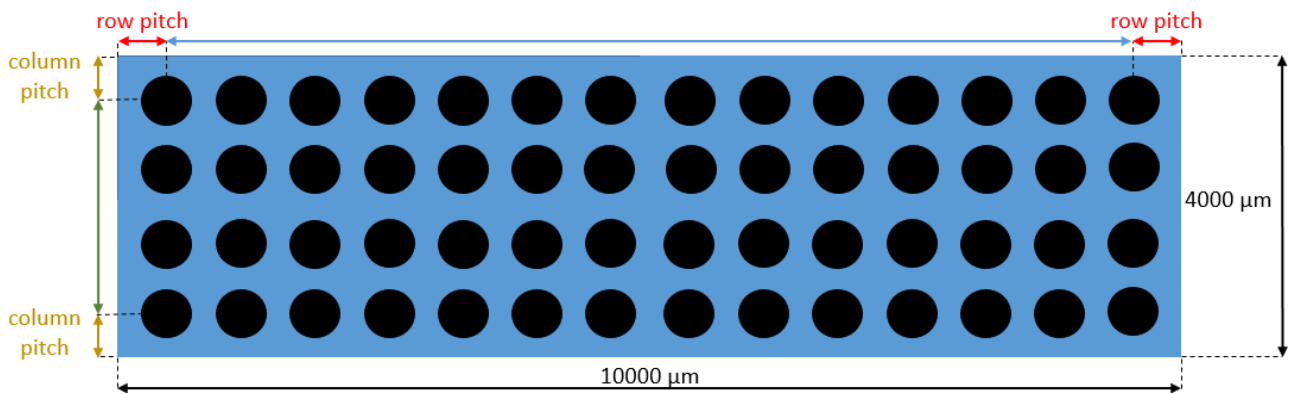
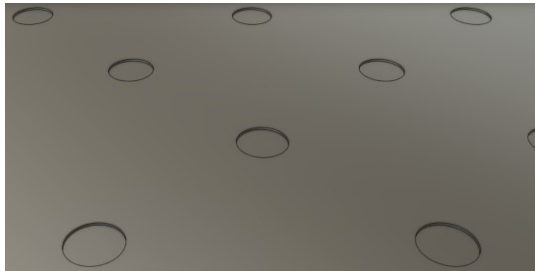
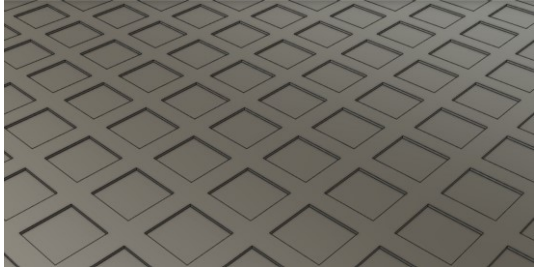
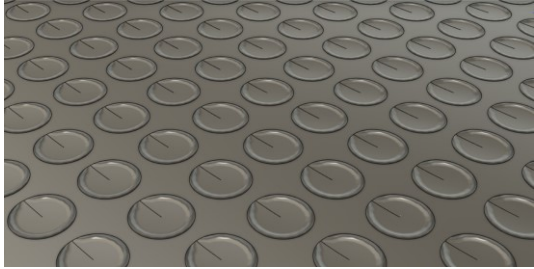
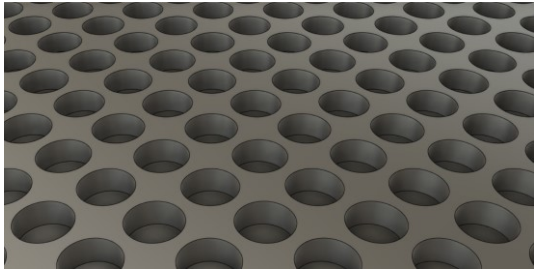
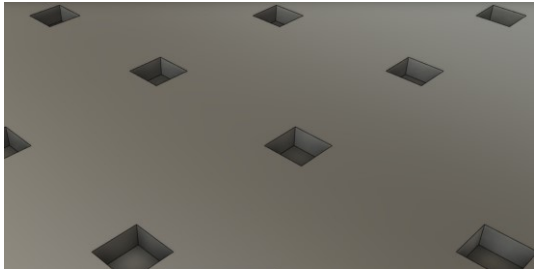


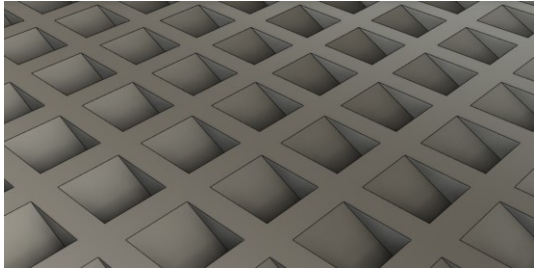
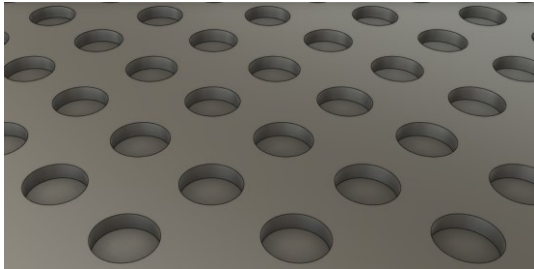
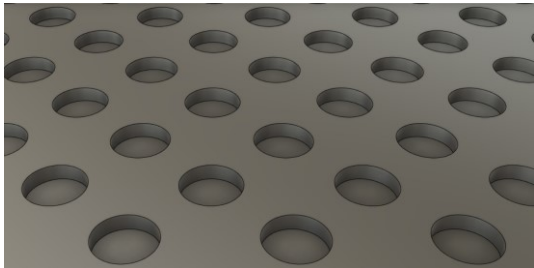
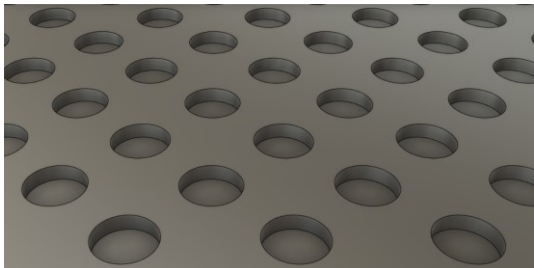
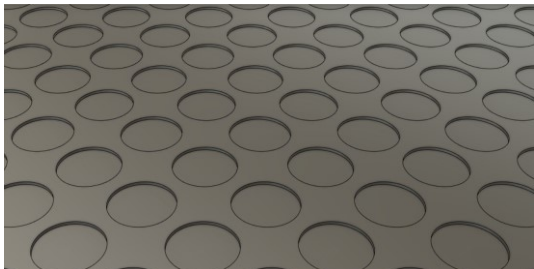
Figura 6.18. Illustrazione schematica delle distanze calcolate per il dimensionamento delle superfici micro-strutturate.

Run	actual pitch [μm]	row pitch [μm]	column pitch [μm]	numero cavità
1	396	248	218	25 x 10
2	141	65	96,5	71 x 28
3	125	62,5	62,5	80 x 32
4	447	83	212	23 x 9
5	141	65	96,5	71 x 28
6	447	83	212	23 x 9
7	396	248	218	25 x 10
8	141	65	96,5	71 x 28
9	169	99	141	59 x 23
10	169	99	141	59 x 23
11	169	99	141	59 x 23
12	125	62,5	62,5	80 x 32
13	396	248	218	25 x 10
14	396	248	218	25 x 10
15	125	62,5	62,5	80 x 32
16	447	83	212	23 x 9
17	141	65	96,5	71 x 28
18	141	65	96,5	71 x 28
19	447	83	212	23 x 9

Tabella 6.13. Valori nominali delle distanze utilizzate per il dimensionamento e numero di micro-strutture per ogni prototipo (riga per colonna).

Run	Porzione della superficie nominale
1	

2	
3	
4	
5	
6	
7	

8	
9	
10	
11	
12	
13	

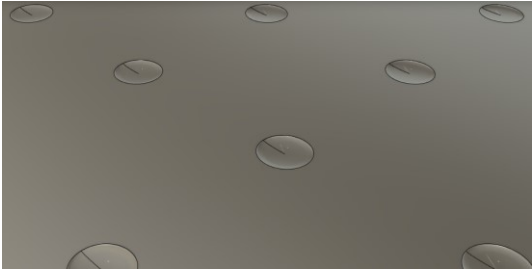
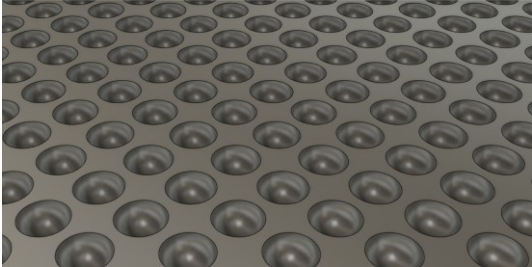
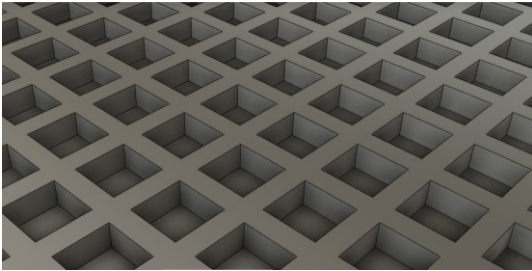
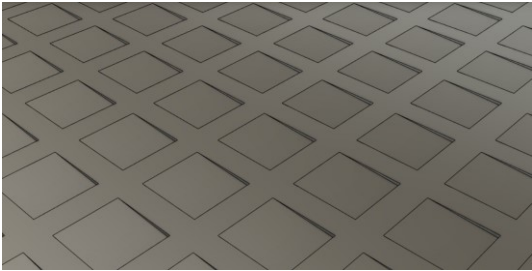
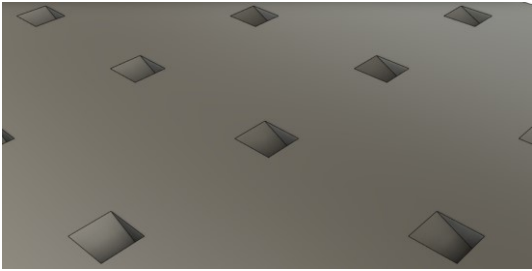
14	
15	
16	
17	
18	
19	

Tabella 6.14. Immagini relative ad una porzione di superficie corrispondente ad un determinato campione micro-strutturato.

I prototipi sono stati fabbricati con la medesima dimensione con cui sono stati realizzati i due campioni aventi blocchi di dimensione e/o forma differente: 4 x 10 x 0,2 mm.

Sono stati settati i valori dei parametri di processo elencati nella tabella seguente, risultanti delle analisi di ottimizzazione:

- della dimensione e della forma dei singoli blocchi;
- della modalità di stampa (*Solid, Shell*);
- della *Laser power* e della *Scan speed*.

Parametri di processo	Valore
Slicing distance [μm]	2
Hatching distance [μm]	0,8
Shell contour [μm]	100
Fill mode	Shell
Base slice count [μm]	50
Scaffold type	triangles
Splitting mode	cubic
Block size [μm]	450x400x200
Shear angle [$^{\circ}$]	15
Block overlap [μm]	1
Layer overlap [μm]	2,5
Laser Power [mW]	50
Scan Speed [$\mu\text{m/s}$]	100000

Tabella 6.15. Valori dei principali parametri di processo settati per fabbricare i campioni micro-strutturati.

7) La caratterizzazione metrologica

7.1 Il profilometro ottico S Neox SensoFar

Il profilometro è uno strumento di misura utilizzato per la rilevazione del profilo di una superficie, tipicamente allo scopo di valutarne la rugosità. Il profilometro senza contatto impiegato nel presente lavoro, un S Neox SensoFar (Figura 7.1), prevede l'illuminazione dell'oggetto da misurare un punto per volta ed è necessaria una scansione per ottenere l'immagine finale. I principali vantaggi di una misura senza contatto sono:

- Misurazioni più rapide, dipendenti sostanzialmente dalla riflessione della luce sul componente da misurare e dalla velocità di acquisizione ed elaborazione dell'elettronica dello strumento;
- assenza di contatto, venendo meno il rischio di danneggiare oggetti fragili o facilmente deformabili. Al contempo è possibile misurare dettagli altrimenti difficili da raggiungere, come per esempio fori di dimensioni inferiori rispetto a quelle di un eventuale tastatore fisico;
- possibilità di raggiungere risoluzioni molto elevate.



Figura 7.1. Il profilometro ottico Sensofar S Neox.

Si rimanda infine alla tabella seguente per la scheda tecnica dello strumento corrispondente all'obiettivo da 20 ingrandimenti, utilizzato nel presente lavoro.

Caratteristica	Valore
Minimo campo di visione considerato [$\mu\text{m} \times \mu\text{m}$]	877x660
Dimensione pixel sulla superficie [μm]	0,65
Risoluzione ottica [μm]	0,31
Risoluzione verticale (misura confocale) [nm]	8
Risoluzione verticale (Sistema di movimentazione) [nm]	2

Tabella 7.1. Principali caratteristiche tecniche del Profilometro Sensofar S Neox.

Il profilometro è stato impiegato per tre scopi:

- valutare le reali dimensioni delle micro-cavità in seguito al processo di TPP;
- valutare i parametri di rugosità superficiale S_a e S_{vk} dei prototipi;
- valutare l'entità delle stitch lines delle superfici micro-strutturate;

- valutare il parametro di rugosità superficiale S_a dei campioni di gomma.

I risultati e le tecniche di misura verranno discusse nei successivi capitoli. Si è posta particolare attenzione all'allineamento del lato maggiore dei prototipi con la direzione di spostamento x del profilometro.

In tutte le misurazioni si è fatto uso della tecnica di misura *confocale* e *bright field* con un obiettivo Nikon CF60-2 da 20 ingrandimenti. La prima tecnologia di misura prevede che il rilevatore del microscopio venga investito solo in minima parte dalla luce proveniente dai piani fuori fuoco; a formare l'immagine sarà quindi sostanzialmente la luce proveniente dal piano di messa a fuoco e dalle sue immediate vicinanze. Questo risultato è ottenuto grazie all'utilizzo di una piccola apertura circolare (detta "*pinhole*"), la quale scherma la radiazione in arrivo dal campione che si vuol misurare. L'immagine che si ottiene in conclusione rappresenta nitidamente una certa sezione del campione e si potranno ottenere immagini di altre sezioni semplicemente variando il piano di messa a fuoco.

La fase di acquisizione della scansione vera e propria, ha richiesto invece l'esecuzione delle seguenti operazioni, valide in generale:

1. Dopo aver eseguito il posizionamento dell'obiettivo al centro del campione da misurare, sono state rilevate le posizioni aventi massima e minima coordinata z rispetto al sistema di riferimento assoluto del profilometro. Alla fine di questa fase è possibile definire il range Δz all'interno del quale l'obiettivo acquisirà le immagini.
2. Le dimensioni dell'area da scansionare verranno fissate indirettamente indicando il numero di righe e colonne che si desidera acquisire.

7.2 Il microscopio elettronico a scansione (SEM)

Per le operazioni di controllo della dimensione dei prototipi fabbricati mediante la stampante Nanoscribe, è stato impiegato un microscopio elettronico a scansione FEI Quanta 450 SEM (*Scanning Electron Microscope*). Questo strumento utilizza come fonte di radiazione un fascio di elettroni focalizzati, che colpiscono il campione in luogo del fascio di luce impiegato nei più diffusi microscopi ottici (Figura 7.2). L'uso degli elettroni consente di raggiungere risoluzioni nettamente maggiori rispetto a quelle di un comune microscopio, dal momento che il potere di risoluzione di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Per generare il fascio di elettroni si utilizza come sorgente un filamento incandescente in tungsteno, che emette elettroni per effetto termoelettronico. Tali elettroni sono quindi fortemente accelerati per l'imposizione di un'elevata tensione, variabile tra 200 V e 30 kV.



Figura 7.2. Microscopio elettronico a scansione FEI Quanta 450 SEM.

La propagazione del fascio elettronico richiede il mantenimento di un vuoto spinto nell'apparecchiatura, condizione assicurata da un sistema di pompe. Il microscopio è detto a scansione perché il fascio di elettroni non è fisso, ma va a scansionare riga dopo riga una zona rettangolare del campione da analizzare. L'interazione tra fascio e campione produce i cosiddetti elettroni secondari, che vengono captati da un rilevatore e convertiti in impulsi elettrici. La loro elaborazione produce un'immagine simile ad una fotografia, facilmente intelligibile, grazie soprattutto alla sensazione di tridimensionalità. Le principali caratteristiche dello strumento utilizzato sono riassunte nella tabella seguente.

Caratteristica	Valore
Tensione di accelerazione	0,2 ÷ 30 kV
Ingrandimento	6 ÷ 1000000 kN
Pressione in camera (alto vuoto)	$\leq 6 \cdot 10^{-4}$ Pa
Spostamento nel piano xy	150 mm
Spostamento lungo z	65 mm
Rotazione attorno asse z	365 °
Rotazione trasversale	70 °

Tabella 7.2. Principali caratteristiche tecniche del Microscopio Elettronico a Scansione FEI Quanta 450 SEM.

Il microscopio è stato utilizzato per i seguenti scopi:

- Controllo del valore reale di larghezza dei prototipi fabbricati mediante la modalità *Solid* e *Shell* per quantificare il ritiro del materiale;
- Controllo dei *mismatch* tra blocchi adiacenti, per valutare gli effetti della *Laser power* e della *Scan speed*.

Sono state acquisite delle immagini “panoramiche” dei campioni, che permettessero di apprezzare eventuali differenze nella loro conformazione. L'ingrandimento delle immagini è stato variato a seconda del parametro di osservazione:

- Impiegati 100 ingrandimenti per valutare le dimensioni dei prototipi (lunghezza, larghezza o altezza);
- Impiegati 1000 ingrandimenti per valutare la qualità dell'adesione tra blocchi adiacenti.

7.3 La rugosità superficiale: i parametri S_a e S_{vk}

Si vuole valutare il parametro di altezza S_a delle superfici dei prototipi fabbricati mediante la tecnologia TPP e dei campioni di gomma, in quanto la rugosità può influenzare sia la bagnabilità che l'attrito. Secondo la normativa ISO 25178, il parametro S_a esprime la media aritmetica dell'ordinata assoluta $Z(x,y)$ rispetto al piano medio dell'area di valutazione, ossia la media aritmetica della differenza media delle altezze del piano medio (Figura 7.3) [53].

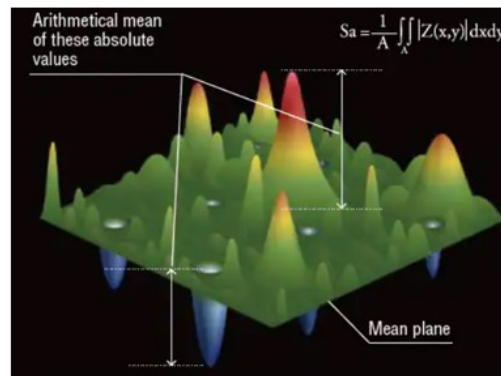


Figura 7.3. Illustrazione schematica del parametro di rugosità S_a [53].

Oltre a questo parametro, è stato misurato il parametro funzionale S_{vk} corrispondente alle superfici micro-strutturate. Secondo la normativa ISO 25178, esso rappresenta il valor medio della profondità delle valli al di sotto del “core”, permette di valutare quanto fluido potrebbe accumularsi all’interno delle valli più profonde (utilizzato per valutare la lubricità di superfici) (Figura 7.4) [54]. Questo fattore può influenzare la bagnabilità e quindi l’effetto di lubrificazione, di conseguenza può avere un’influenza sull’attrito.

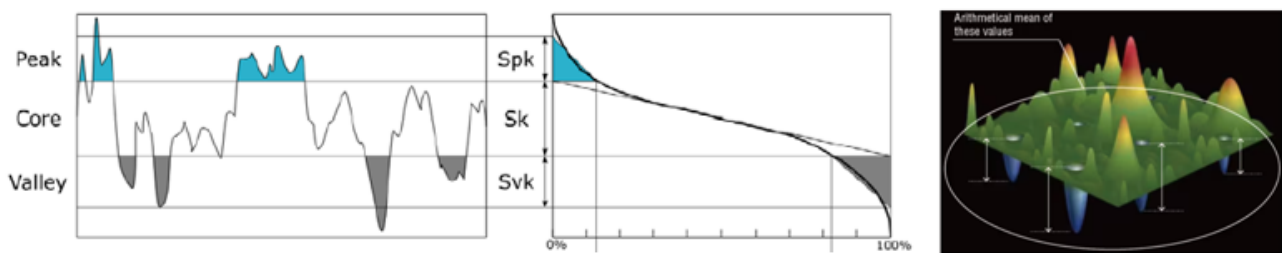


Figura 7.4. a) Rappresentazione schematica dei parametri funzionali S_{pk} , S_k e S_{vk} rispetto alla curva “material ratio”; b) Illustrazione schematica del parametro di rugosità S_{vk} [54].

7.4 La dimensione e la forma dei singoli blocchi

Per ogni prototipo è stato valutato il parametro di rugosità S_a e sono state quantificate le stitch lines, caratteristiche del processo TPP. È stata considerata – per campione - una porzione di superficie di area pari a $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$ (corrispondente ad un’acquisizione di 1 riga e 1 colonna) (Figura 7.5).

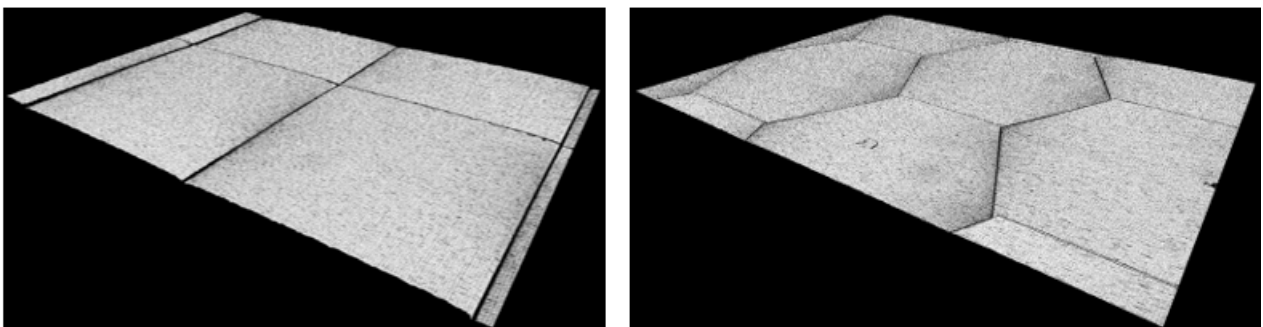


Figura 7.5. Porzioni della superficie di ciascun prototipo, di area pari a $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$.

Per eliminare la possibile influenza delle stitch lines sui valori acquisiti, è stata considerata – per ogni zona di area $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$ – una superficie di area pari a $41484 \mu\text{m}^2$ (Figura 7.6). Tramite il Software SensoVIEW sono stati applicati i seguenti filtri:

- *Form removal Plane*, in modo da rimuovere parzialmente la curvatura della superficie;
- *Crop*, viene ritagliata la superficie di area pari a $41484 \mu\text{m}^2$ ($280 \times 148 \mu\text{m}^2$);
- *Form removal Polynomial 3D*, viene completamente rimossa la curvatura della superficie.

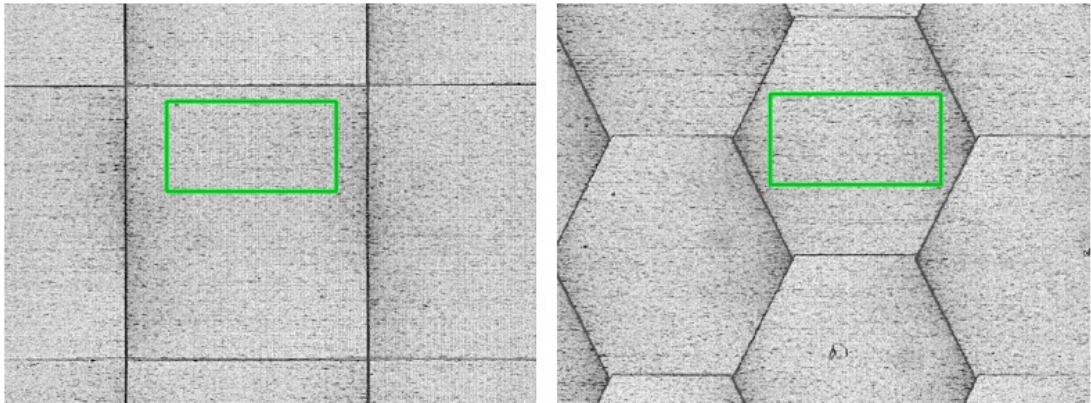


Figura 7.6. Procedura applicata per valutare il parametro di rugosità *Sa*.

7.4 Il confronto fra la modalità Solid e Shell

Per ogni prototipo sono state acquisite 2 porzioni di superficie distinte e di area pari a $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$ per quantificare l’entità delle stitch lines e il parametro di rugosità *Sa* (Tabella 7.3). Il parametro *Sa* è stato valutato applicando i filtri menzionati nel paragrafo precedente.

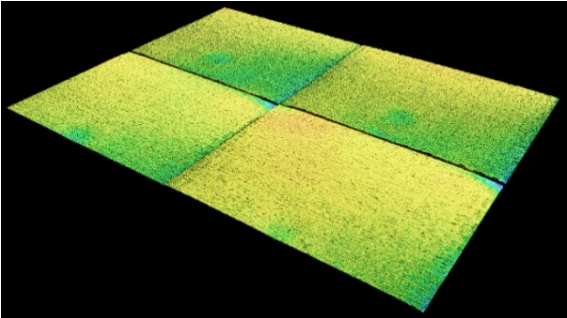
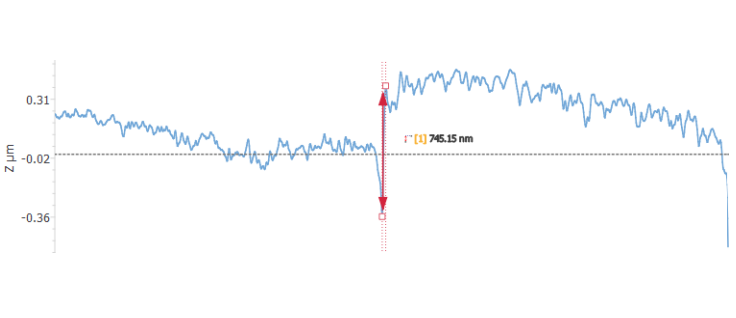
Superficie acquisita	Profilo superficiale
	

Tabella 7.3. Immagine della porzione di superficie acquisita e del corrispondente profilo superficiale, relativa al campione “Shell”.

Tramite il SEM sono state acquisite delle immagini per quantificare il ritiro del materiale (Figura 7.7).

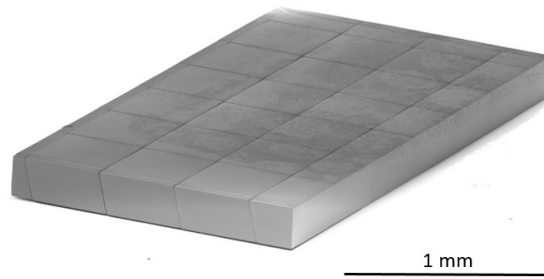


Figura 7.7. Immagine tridimensionale del prototipo fabbricato mediante la modalità Shell.

Successivamente, mediante un sensore di forza è stata testata la stabilità meccanica dei campioni fabbricati, applicando un carico costante per 10 secondi e pari a 5 N, 10 N, 15 N, 20 N e 30 N (Figura 7.8).



Figura 7.8. Metodo impiegato per testare la stabilità meccanica dei prototipi.

7.5 L'effetto della Laser power e della Scan speed

Mediante il SEM sono state acquisite due immagini per ogni campione fabbricato (Figura 7.9). Una è stata utilizzata per valutare la reale larghezza, in modo da quantificare il ritiro del materiale. L'altra invece per valutare la qualità dell'adesione tra blocchi adiacenti (detta *mismatch*).

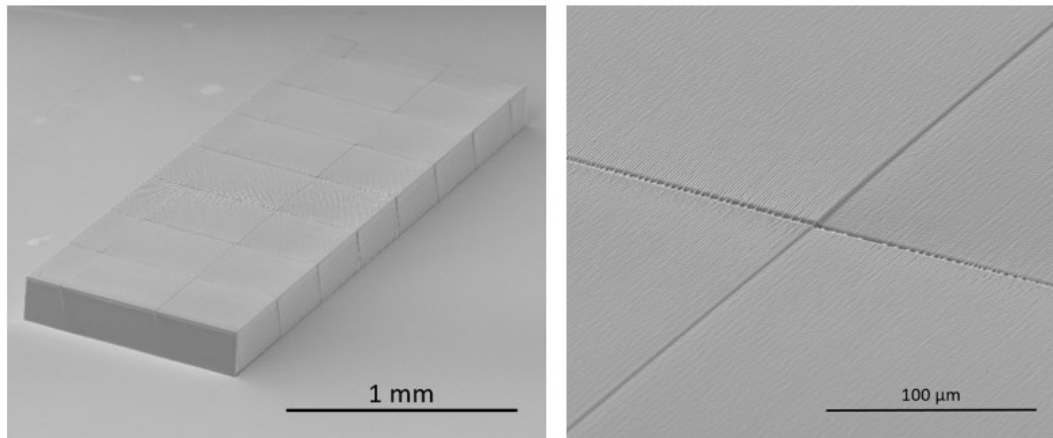


Figura 7.9. Immagini relative al campione fabbricato con un valore di Laser power pari a 37,5 mW e un valore di Scan speed pari a 10 mm / s.

È stato quantificato il ritiro dei singoli blocchi valutando la lunghezza e – se presente – la larghezza del *mismatch* tra blocchi adiacenti. Sono state considerate 2 zone di stitching, da cui è stato determinato il valore medio.

7.6 Il confronto tra polimerizzazione mediante 1PP e 2PP: le stitch lines

Si vuole verificare che le stitch lines - caratteristiche del processo - non influenzino il coefficiente di attrito. Prima di svolgere i test, è stata valutato il parametro di rugosità superficiale S_a del campione ottenuto mediante il processo 1PP e del campione di gomma (butyl rubber), in quanto questo parametro può influenzare l'attrito. Per ognuno di essi è stata acquisita una porzione di superficie di area pari a $876,55 \mu\text{m}^2 \times 659,83$ (Figura 7.10).

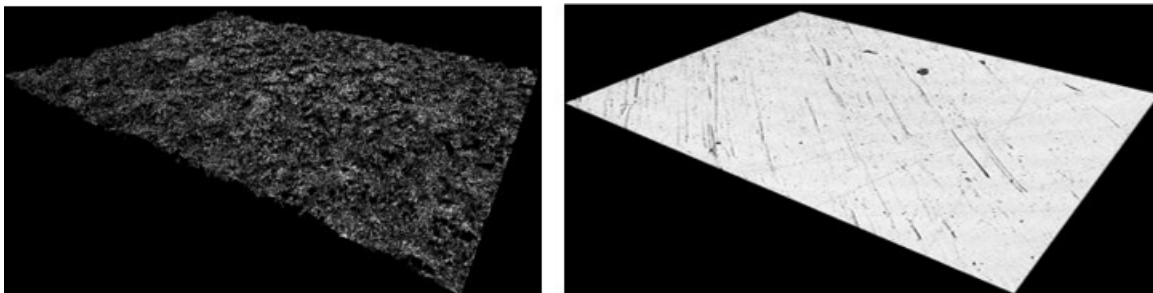


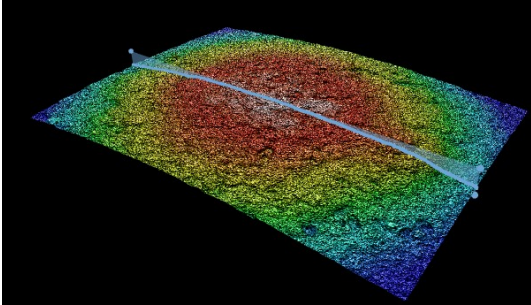
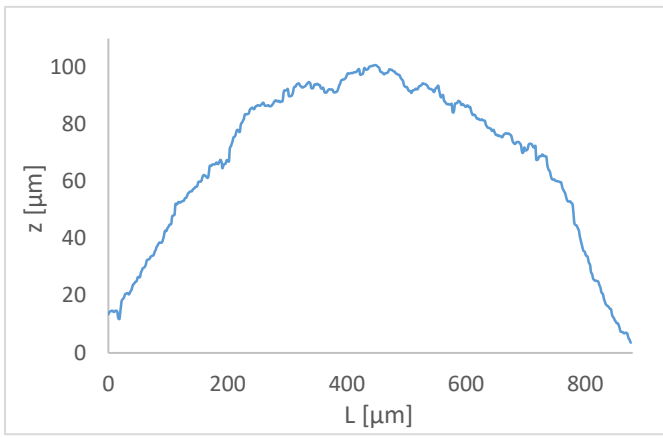
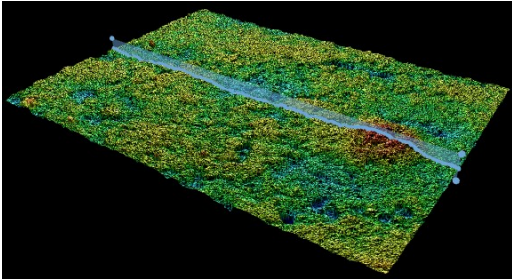
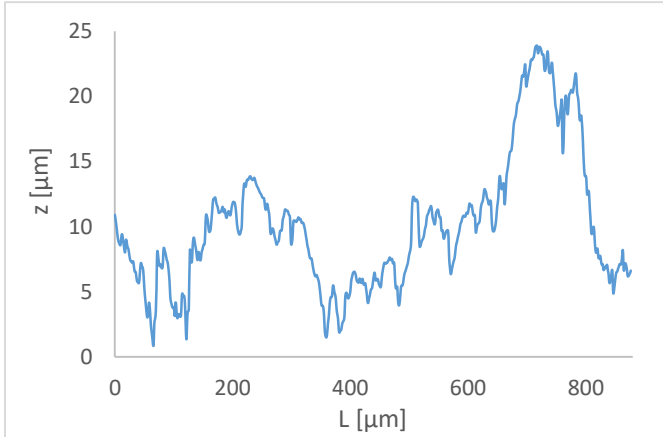
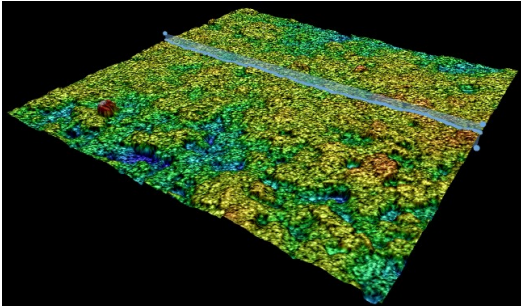
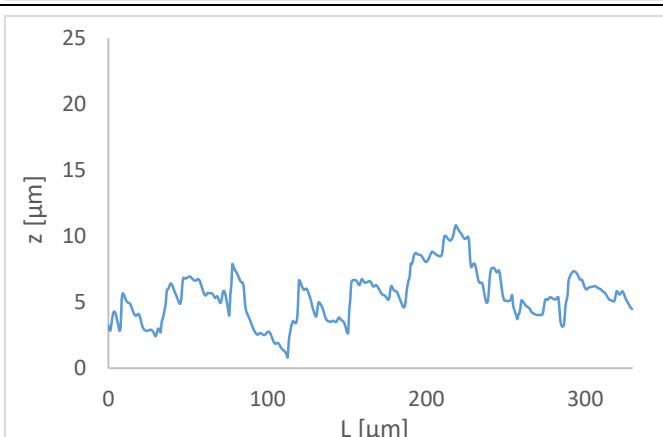
Figura 7.10. Porzioni di superficie corrispondenti al campione di gomma e a quello fabbricato mediante il processo 1PP.

Per valutare il parametro di rugosità del campione di IP-S polimerizzato grazie alla fonte luminosa UV, è stata applicata la procedura descritta nel paragrafo 7.4.

Successivamente è stata determinato il valore di rugosità superficiale S_a del campione di gomma applicando in sequenza i seguenti filtri:

- *Form removal polynomial 4D*, in modo da rimuovere la curvatura della superficie per visualizzare la possibile presenza del foro;
- *Crop* di una porzione di superficie di area pari a $330 \times 330 \mu\text{m}^2$ e priva del foro;

- *Form removal polynomial 4D*, in modo da rimuovere completamente la curvatura della superficie (Tabella 7.4).

Filtro	Immagine della superficie	Profilo superficiale
/		
FR P4D		
Crop (330x330 μm ²)		

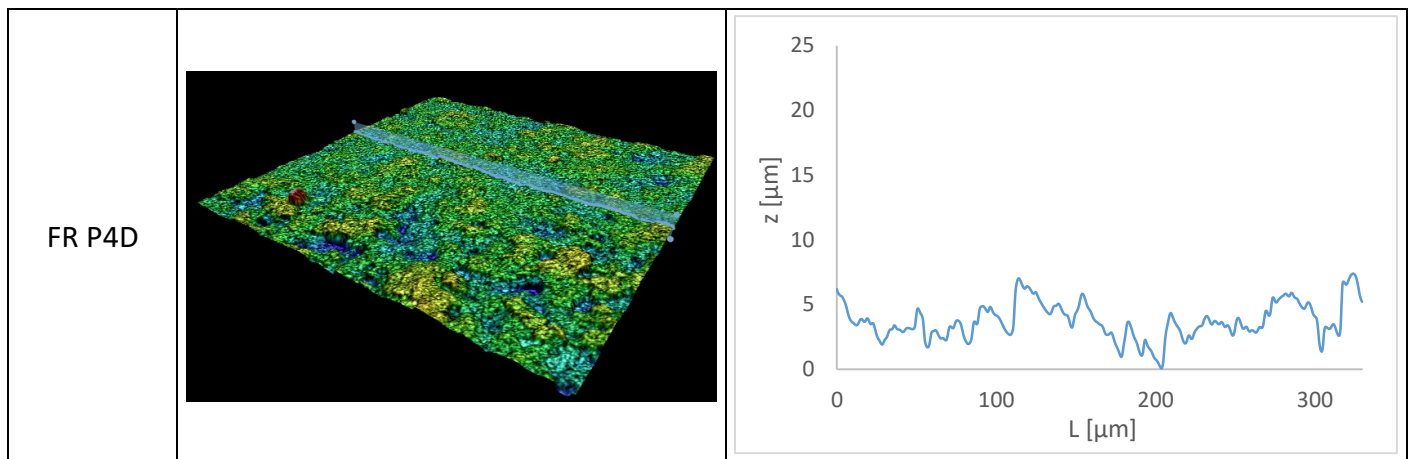


Tabella 7.4. Metodo applicato per valutare la rugosità superficiale dei campioni di gomma.

Questa procedura è stata svolta anche per valutare il parametro Sa di tutti i successivi campioni di gomma che verranno testati durante le prove di attrito.

7.7 I prototipi micro-strutturati: Design of experiment

7.7.1 I parametri geometrici

Per ogni campione sono state acquisite 5 superfici di area pari a $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$ (corrispondenti a 1 riga e 1 colonna), considerandone 4 in corrispondenza dei 4 vertici e una al centro della superficie micro-strutturata (Figura 7.11). Per ogni porzione di superficie sono state valutate 4 micro-cavità, per un totale di 20 micro-cavità per campione. Per ognuna di esse sono stati valutati i seguenti parametri dimensionali:

- Profondità;
- Larghezza (diametro o lato);
- Aspect Ratio;
- Area Density.

L'obiettivo di questa caratterizzazione è di valutare accuratezza, precisione e ripetibilità del processo TPP.

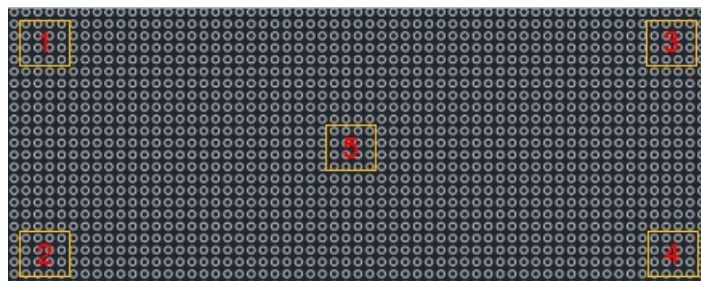


Figura 7.11. Rappresentazione schematica delle 5 porzioni di superficie valutate per ogni prototipo micro-strutturato.

Per ogni parametro verrà calcolato il valore medio dei 20 ottenuti e la deviazione standard corrispondente. Prima di ogni misurazione i provini sono stati immersi in IPA per 5 minuti, in modo da rimuovere eventuali impurità presenti sulla superficie.

Per ogni superficie acquisita, tramite il Software SensoVIEW sono stati applicati i seguenti filtri:

- *Restore*, in modo da rimpiazzare i punti della superficie che non sono stati acquisiti;
- *Form removal plane*, così da rimuovere la curvatura della superficie orizzontale;

La profondità è stata valutata dopo aver imposto i seguenti filtri:

- *Crop*, permette di ritagliare una porzione di superficie prossima alle micro-cavità, in modo da escludere l'influenza delle stitch lines sul valore acquisito (linea verde di Figura 7.12);
- *Cross-section*, così da sezionare trasversalmente la porzione di superficie (Figura 7.12 in basso a destra)
- *Single step*, in modo da valutare la profondità escludendo l'influenza della rugosità superficiale (Figura 7.13).

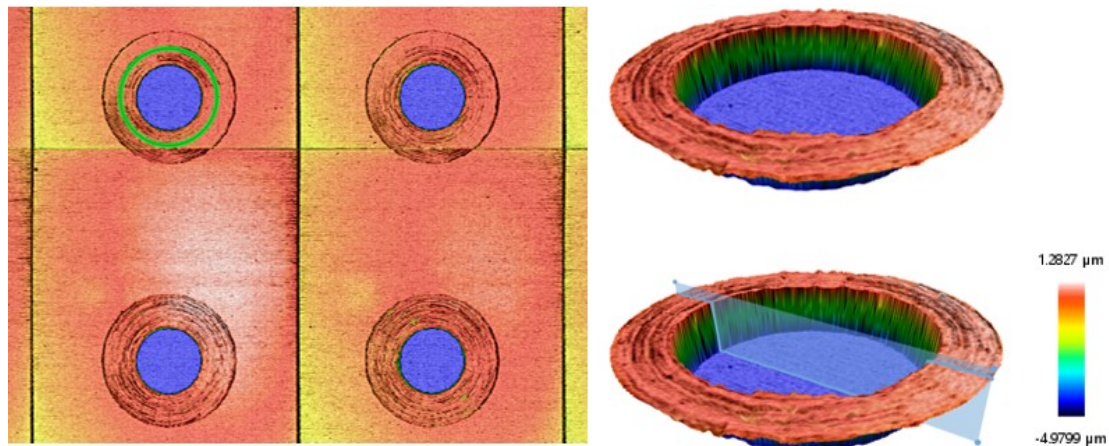


Figura 7.12. Superficie di area $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$ da cui è stata valutata la profondità di ciascuna micro-cavità.

Per ogni prototipo micro-strutturato si ottiene un profilo simile a quello di Figura 7.13.

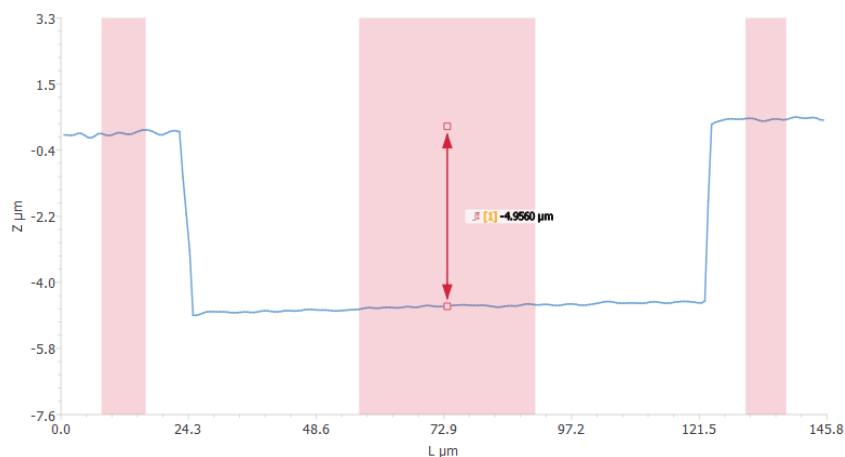


Figura 7.13. Profilo superficiale di una micro-cavità avente base circolare e profilo piano (Run1).

La larghezza è stata misurata come segue.

Considerando le medesime porzioni di superficie menzionate in precedenza, sono state acquisite mediante la modalità *Image* invece di quella *3D* (Figura 7.14). Successivamente le immagini sono state importate nel Software di elaborazione digitale *ImageJ*. Per ogni cavità è stato tracciato un segmento parallelo all'asse x e uno all'asse y, con estremi i contorni neri delle cavità. La distanza di questi coincide rispettivamente con la larghezza della cavità lungo l'asse x e lungo l'asse y. Infine, è stato calcolato il valore medio, che rappresenta la larghezza di essa. Avendo considerato 20 cavità per prototipo, è stato determinato il valore medio e la deviazione standard.

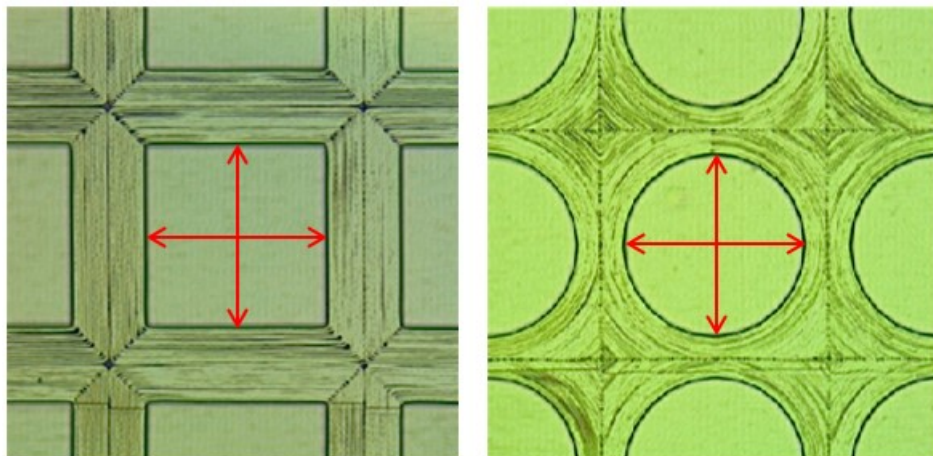


Figura 7.14. Immagini analizzate mediante il software SensoVIEW, poi importate nel Software ImageJ; procedura svolta per determinare la larghezza di ogni cavità valutata; in rosso le frecce corrispondenti alla larghezza lungo l'asse x e y di una micro-cavità.

Nota la larghezza di ogni cavità, è stato possibile procedere alla valutazione dell'Area Density per ognuna di esse. È stata quantificata - nota la forma e il valore di larghezza - l'area della superficie orizzontale superiore.

Successivamente è stata calcolata l'area della superficie orizzontale superiore che circonda ciascuna cavità (Figure 7.15 e 7.16):

- È stato tracciato un segmento parallelo all'asse x con estremi le coordinate dei bordi delle due micro-strutture attorno a quella di interesse (linea blu di Figura 7.15a e 7.16a);
- È stato calcolato il passo lungo x della cavità come la media aritmetica tra il segmento appena determinato e la larghezza lungo x ottenuta in precedenza (linea marrone di Figura 7.15a e 7.16a);
- È stato determinato poi il passo della cavità lungo l'asse y con la medesima procedura (Figura 7.15b e 7.16b);
- Noto il passo lungo l'asse x e quello lungo l'asse y, è stato calcolato il prodotto tra questi ottenendo l'area della superficie orizzontale che circonda ciascuna cavità (Figura 7.15c e 7.16c);

Infine, facendo il rapporto tra l'area della superficie superiore di una cavità e l'area della superficie superiore che la circonda si ottiene l'Area Density di essa.

Ottenuti 20 valori di Area Density per prototipo, è stato quantificato il valore medio e la deviazione standard corrispondente.

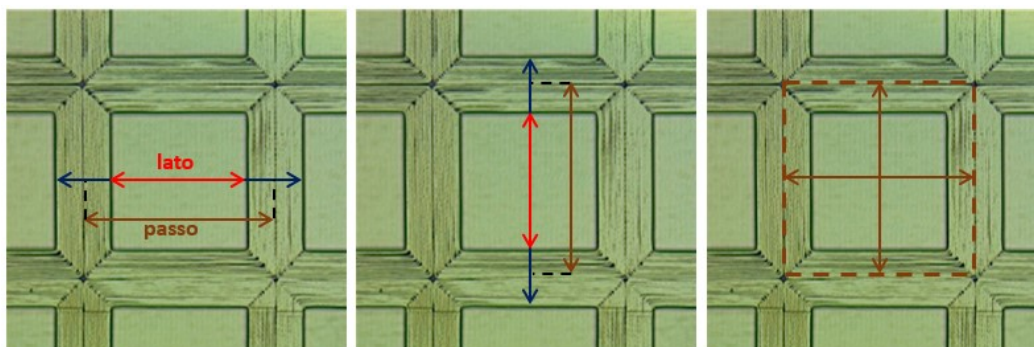


Figura 7.15. a) procedura per determinare il passo di una cavità lungo l'asse x; b) procedura per determinare il passo di una cavità lungo l'asse y; c) determinazione dell'area che circoscrive la cavità considerata.

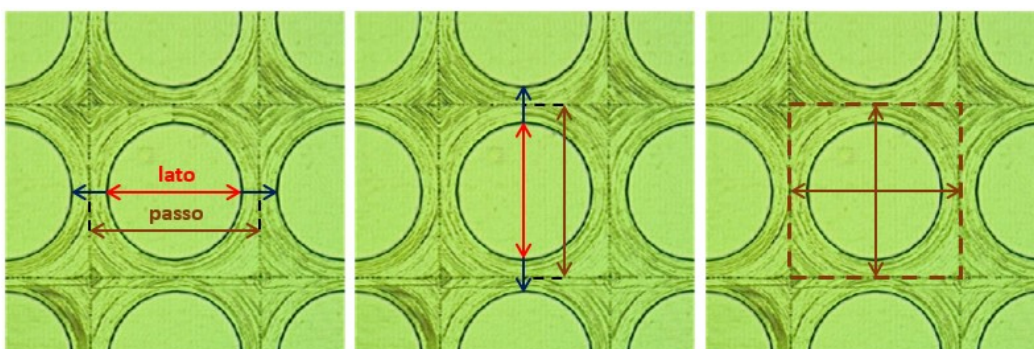


Figura 7.16. a) procedura per determinare il passo di una cavità lungo l'asse x; b) procedura per determinare il passo di una cavità lungo l'asse y; c) determinazione dell'area che circoscrive la cavità considerata.

7.7.2 La rugosità superficiale

Si vuole valutare la rugosità superficiale dei prototipi micro-strutturati, in particolare il parametro di altezza Sa e quello funzionale Svk in quanto la rugosità può influenzare sia la bagnabilità che l'attrito.

Considerati i diversi valori di Area Density e le diverse aree delle superfici orizzontali delle cavità (di base circolare o quadrata), si vuole valutare i parametri di rugosità su una superficie di uguale area, in modo da eliminare la possibile influenza - sui valori acquisiti - della differente area superficiale e delle stitch lines. È stata considerata – per ogni superficie acquisita di area $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$ – una superficie di area pari a $41484 \mu\text{m}^2$, al netto delle micro-cavità (Tabella 7.5). Per ogni prototipo si ottengono quindi 5 valori di essi, da cui verrà calcolato il valore medio e la deviazione standard.

Area Density nominale [%]	Area porzione di superficie [μm^2]
5	280 x 148
27,5	290 x 290
50 / base quadrata	285 x 285
50 / base circolare	290 x 290

Tabella 7.5. Area della porzione di superficie corrispondente al valore di Area Density e alla forma della cavità, ottenuta utilizzando lo strumento Crop.

Per ottenere i valori di Sa e Svk sono stati applicati i seguenti filtri:

- *Form removal Plane*, in modo da rimuovere parzialmente la curvatura della superficie (Figura 7.17);
- *Crop*, così da isolare una superficie di area corrispondente alla Tabella 7.5;
- *Form removal Polynomial 3D*, per eliminare completamente la curvatura della superficie.

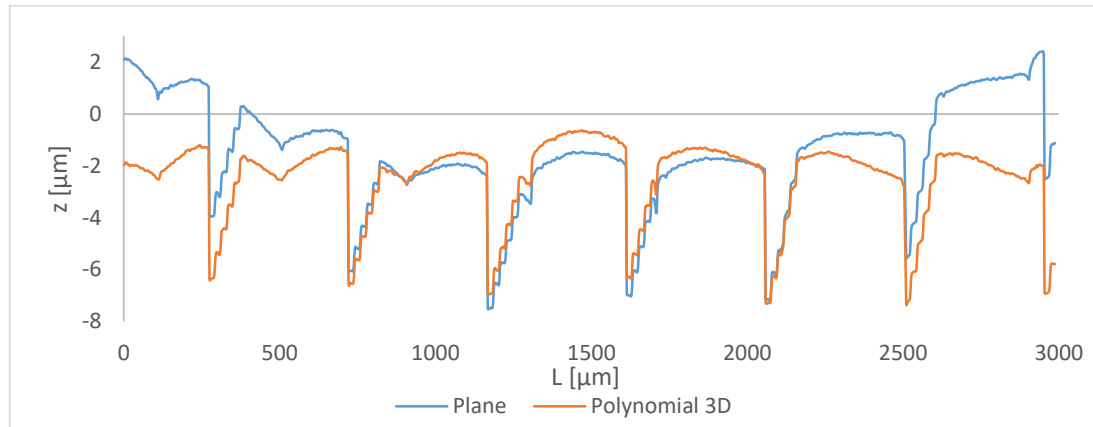
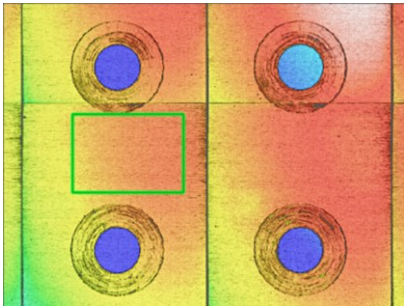
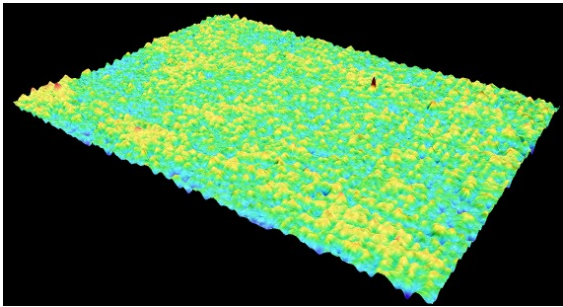
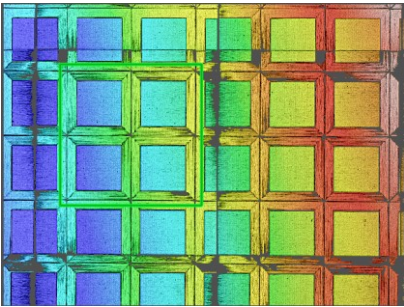
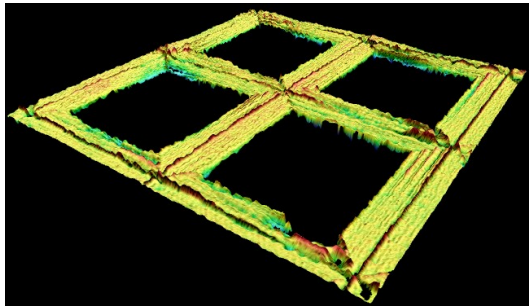
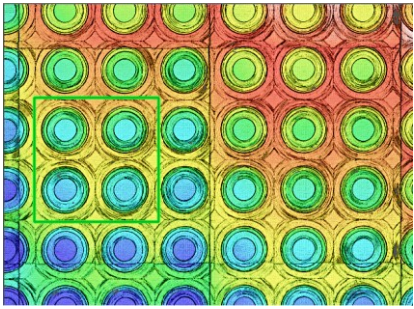
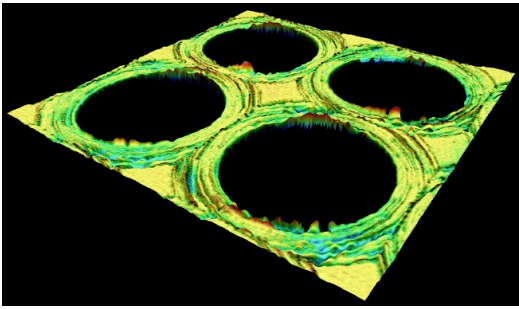
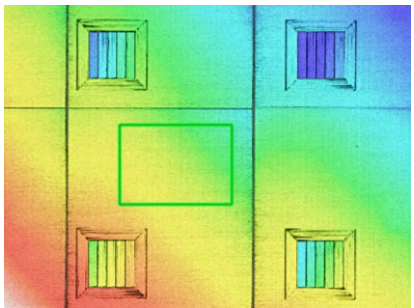
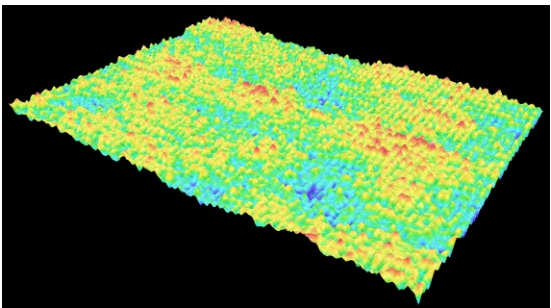
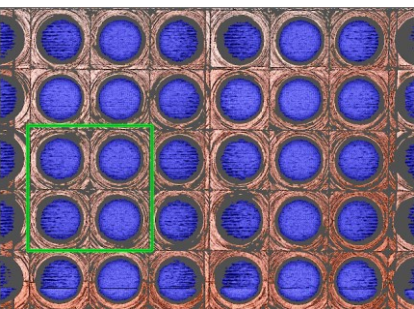
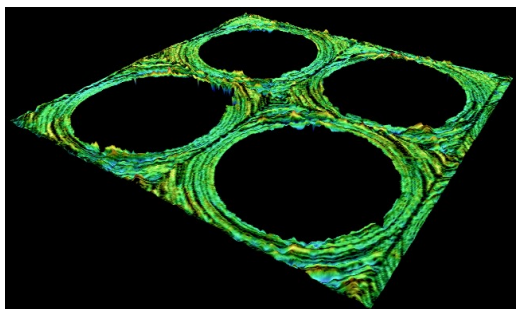
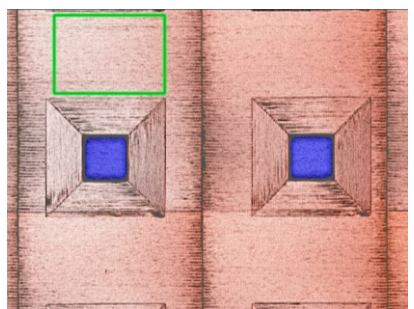
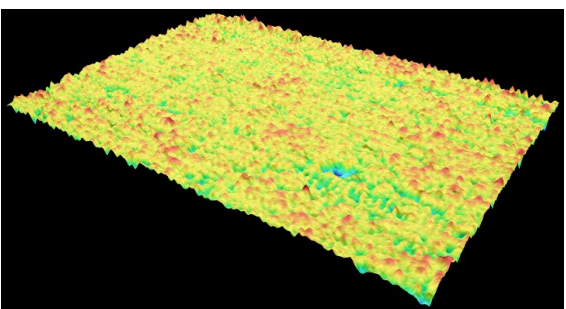
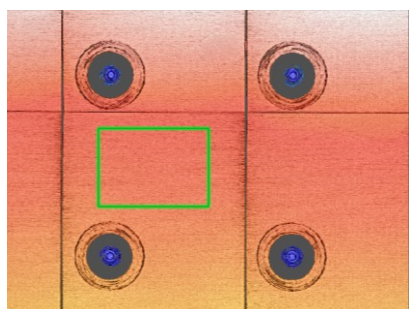
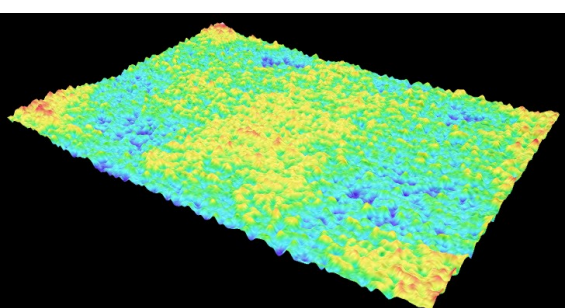
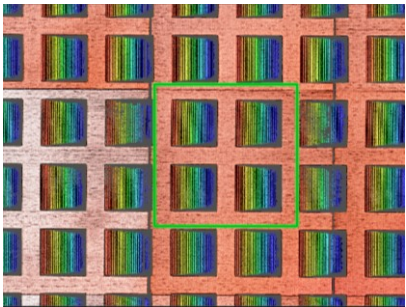
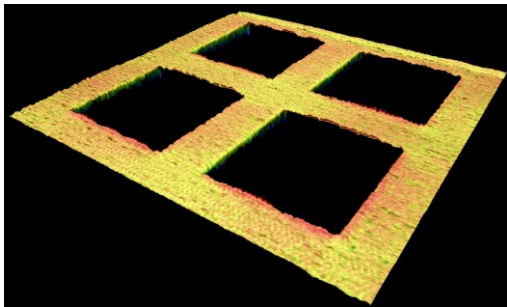
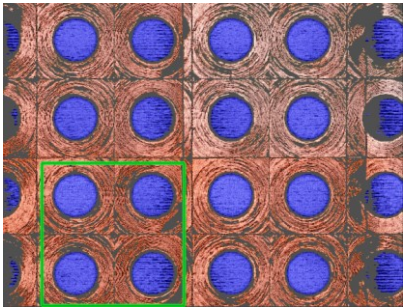
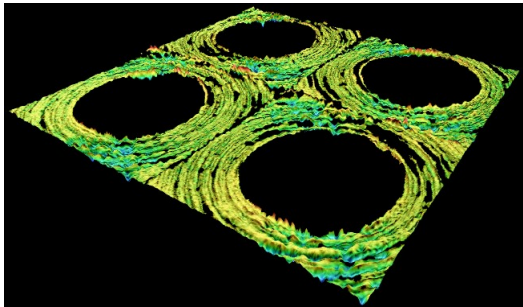
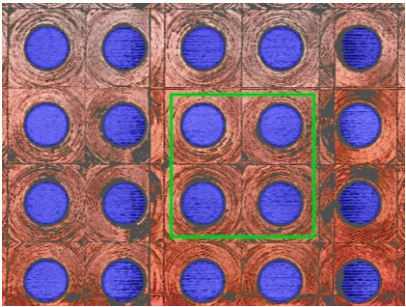
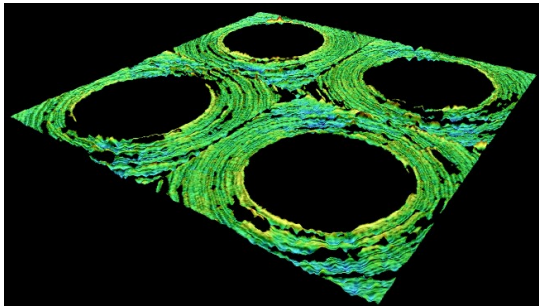
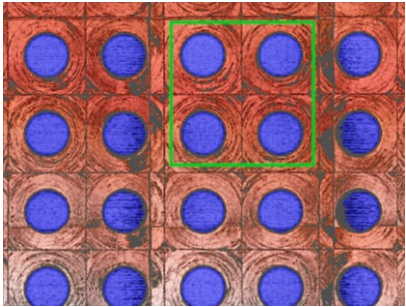
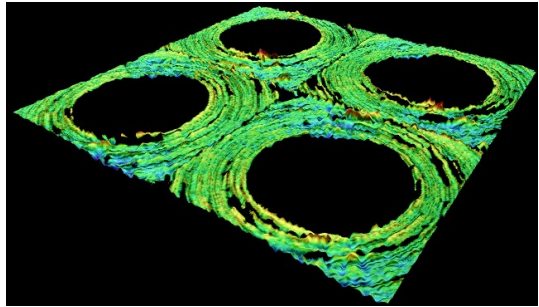


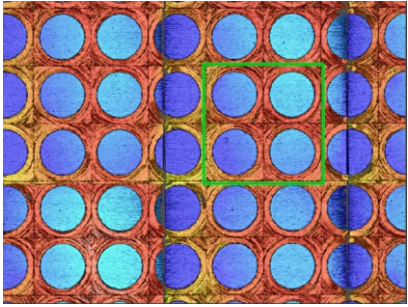
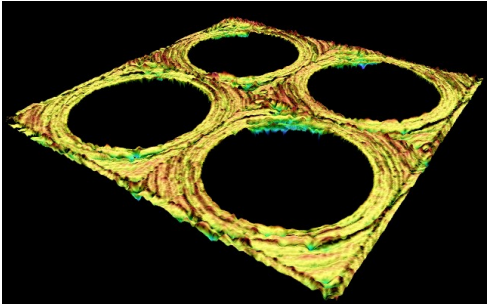
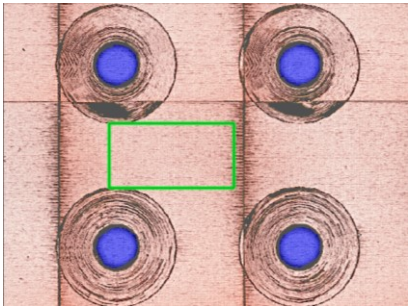
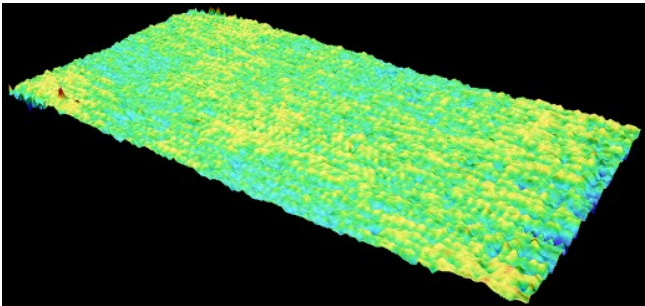
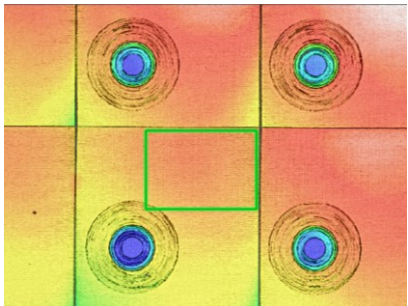
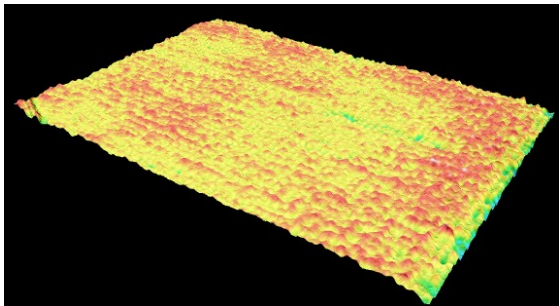
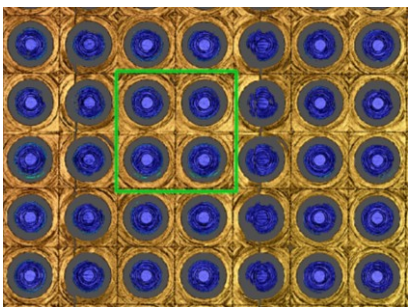
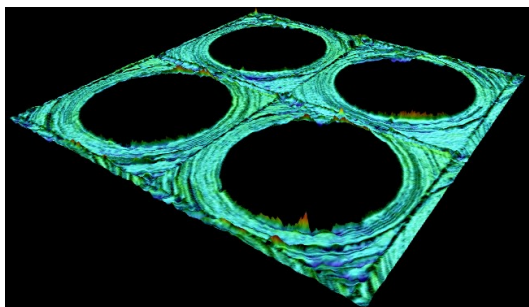
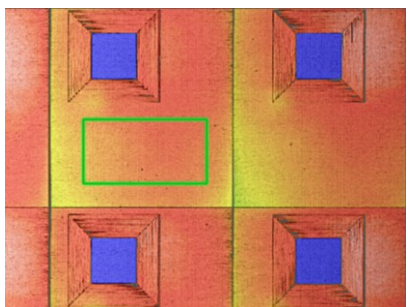
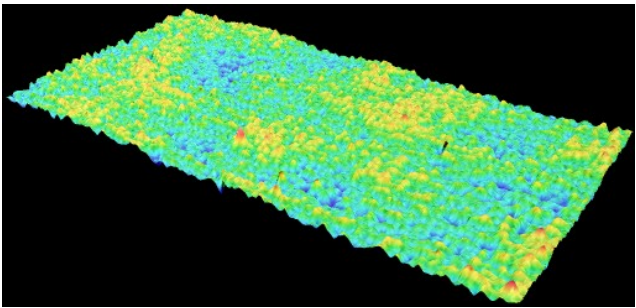
Figura 7.17. Confronto tra il profilo superficiale del prototipo Run4 ottenuto settando il tool “Form removal Plane” e quello “Form removal Polynomial 3D”.

Nei prototipi caratterizzati dai valori nominali di Area Density pari a 27,5 % e 50 % è stato applicato anche il filtro *Threshold*, in modo da eliminare la superficie orizzontale inferiore e la superficie verticale, in quanto la loro presenza può influenzare negativamente i valori di rugosità acquisiti. I passaggi – per prototipo - sono elencati nella tabella seguente.

Run	Form removal Plane	Crop, Threshold e Polynomial 3D
Run1		
Run2		

Run3		
Run4		
Run5		
Run6		
Run7		

Run8		
Run9		
Run10		
Run11		

Run12		
Run13		
Run14		
Run15		
Run16		

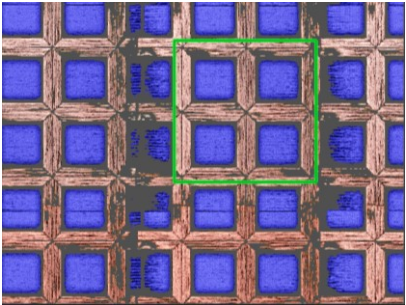
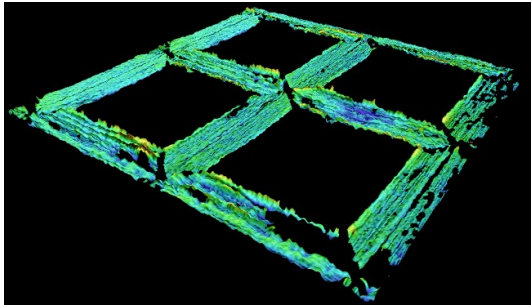
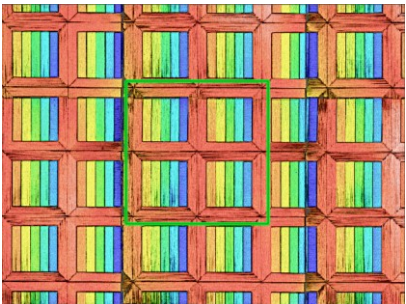
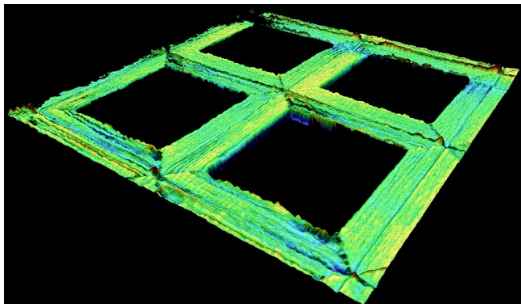
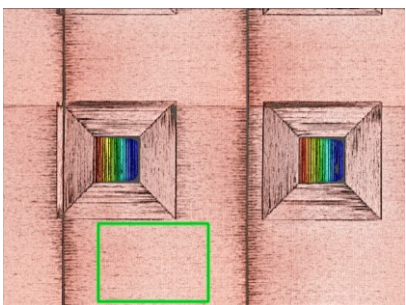
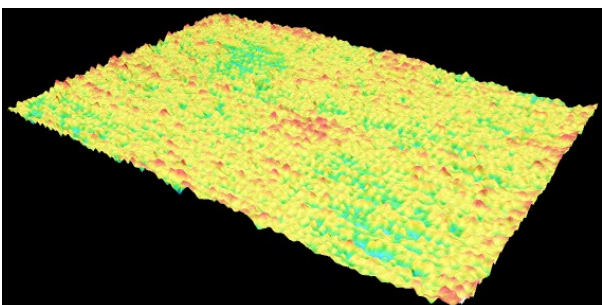
Run17		
Run18		
Run19		

Tabella 7.6. Metodo applicato per determinare i parametri di rugosità superficiale S_a e S_{vk} per ogni prototipo fabbricato.

8) I test tribologici

8.1 Il tribometro

Una volta conclusa la caratterizzazione morfologica del prototipo fabbricato mediante la modalità *Shell*, si è proceduto alla valutazione del coefficiente d'attrito per verificare che le stitch lines non influenzino l'attrito. I test sono stati svolti mediante lo strumento MFT-5000 (Multi Function Tribometer) (Figura 8.1).

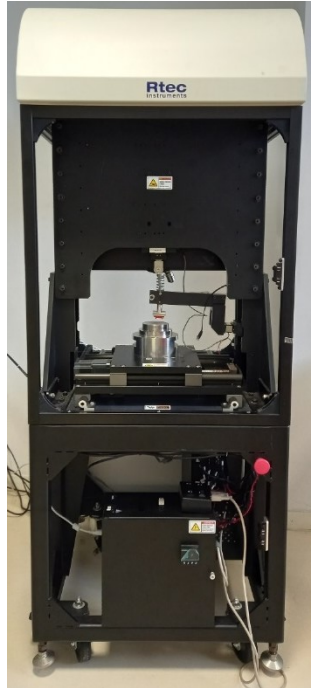


Figura 8.1. Il Tribometro MFT-5000 (Rtec Instruments) utilizzato durante i test sperimentali.

Questo strumento è costituito da:

- Un dispositivo che permette di muovere la cella di carico verticalmente con elevata precisione (*Z stage*);
- Un modulo intercambiabile in base al tipo di movimento relativo che si vuole ottenere;
- Un sensore di forza, capace di applicare una forza lungo l'asse z pari a $1 \div 200$ N, con una precisione di 6 mN;
- Un profilometro ottico in-line;
- Un dispositivo che permette di movimentare i moduli durante lo svolgimento dei test con elevata precisione (*XY stage*);

Lo strumento permette l'esecuzione dei più comuni test, come il "*pin on disk*", il "*ball on disk*" e infine il "*plate on plate*". La versatilità di esso è dovuta alla concezione modulare, che permette il montaggio di motori per movimenti lineari o rotatori, a seconda delle necessità.

8.2 Il confronto tra la polimerizzazione 1PP e 2PP: le stitch lines

Dopo aver misurato mediante un calibro ventesimale le dimensioni dei campioni di gomma (in questa fase ottenuti tagliando un campione di gomma di una siringa da 50 ml), le distanze tra i 4 fori presenti sulla piastra di fissaggio del tribometro e le dimensioni esterne del campione polimerizzato attraverso il processo 1PP, sono stati realizzati in PLA mediante una tecnologia additiva:

- un supporto cilindrico per alloggiare i campioni parallelepipedi di gomma, evitando che si flettano durante i test (Figura 8.2 a sinistra);
- un supporto che permette di alloggiare i campioni ottenuti mediante la polimerizzazione 1PP (Figura 8.2 a destra).

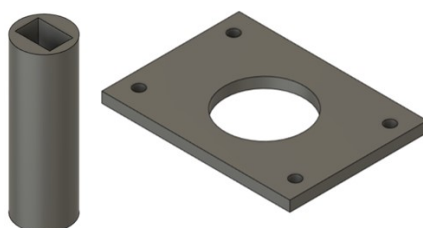


Figura 8.2. Supporti realizzati in PLA tramite tecnologia additiva impiegati durante per le prove d'attrito.

La stampante 3D utilizzata per la realizzazione di questi componenti è una Raise 3D Pro3 (Figura 8.3). Si basa sul principio della Fused Deposition Modelling (FDM), in cui un filamento termoplastico di PLA viene srotolato da una bobina, fornito ad un ugello riscaldato che fonde il materiale. L'ugello segue un percorso tracciato da un software di slicing, inviato alla macchina sotto forma di G-code.

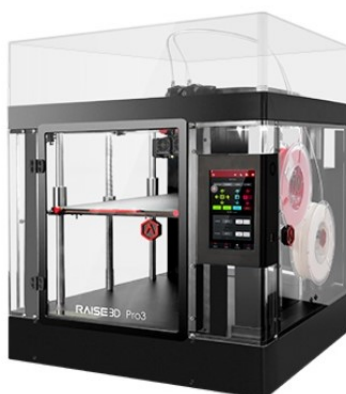


Figura 8.3. La stampante 3D Raise3D Pro3 impiegata per la fabbricazione dei supporti per i campioni di gomma e di IP-S.

Caratteristica	Valore	Unità
Dimensioni di costruzioni nette	300 x 300 x 300	mm
Spessore strato minimo	10	µm
Risoluzione asse x	0,781	µm
Risoluzione asse y	0,781	µm
Risoluzione asse z	0,078	µm

Tabella 8.1. Principali caratteristiche tecniche della stampante Raise3D Pro3.

Volendo ottenere dei dati significativi per una futura applicazione industriale, i valori dei parametri di prova sono stati scelti in modo da avvicinarsi alle possibili condizioni di esercizio di una siringa per applicazioni biomedicali.

E' stata considerata una pubblicazione in cui sono state testate siringhe di diverse dimensioni e con differenti aghi, con l'obiettivo di misurare[55]:

- La forza richiesta per muovere il pistone dalla condizione di quiete ossia la forza di attrito statico (*plunger-stopper break loose force, PBF*);
- La forza richiesta per mantenere in moto il pistone, ossia la forza di attrito dinamico (*dynamic gliding force, DGF*).

Ciascuna combinazione ago-siringa è stata testata tre volte imponendo una velocità costante al pistone pari a 100 mm/min (ossia 1,67 mm/s).

La DGF misurata testando una siringa da 3 mL –considerata nel presente lavoro - per differenti geometrie di ago era compresa tra 1,33 e 4,56 N. Assumendo un coefficiente d'attrito pari a 0.6, la forza esercitata sulla superficie interna del cilindro sarebbe stata quindi pari a $2,22 \div 7,6$ N, con un valore medio di 4,81 N.

Facendo riferimento a queste condizioni di esercizio, è stato scelto:

- un valore di Forza applicata ortogonalmente alle superfici (micro-strutturate e non) pari a 5 N;
- un valore della velocità di slittamento pari a 1,67 mm/s (Tabella 8.2).

Caratteristica	Valore	Unità
Lunghezza di misurazione	8	mm
Velocità di strisciamento	1,67	mm/s
Carico normale	5	N
Frequenza di acquisizione	1000	Hz

Tabella 8.2. Principali parametri utilizzati nei test tribologici.

Prima di ogni test:

- I campioni di gomma sono stati puliti immergendoli 10 minuti in una provetta contenente acqua de-mineralizzata utilizzando il dispositivo *Ultrasonicator*;
- I campioni di IP-S sono stati puliti immergendoli 30 secondi in una boccetta contenente IPA e successivamente 30 secondi in un'altra boccetta contenente acqua-demineralizzata, in quanto l'IPA – essendo un alcol –è costituito da gruppi OH fortemente polari che aumentano l'energia superficiale della superficie solida, con il possibile aumento dell'adesione tra due superfici e quindi della forza resistente [56] [57] [58].

I test sono stati condotti in assenza di lubrificante e impiegando due campioni di gomma per ogni campione di resina, quindi in totale impiegando 4 campioni di gomma distinti (Figura 8.4). Sono state considerate le curve COF-tempo corrispondenti alla prima ripetizione per ogni coppia gomma-prototipo (4 ripetizioni totali). Una volta ottenuta la curva del COF, è stato determinato il valore medio di esso corrispondente alla fase di attrito dinamico.

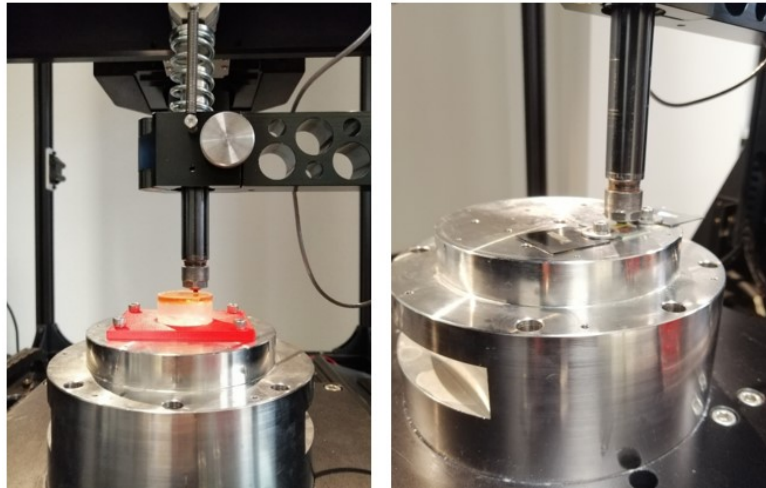


Figura 8.4. Setup di prova utilizzato durante i test. A sinistra si può osservare il campione di resina fabbricato mediante il processo 1PP, a destra quello ottenuto tramite la stampante PPGT.

8.3 La bagnabilità delle superfici micro-strutturate

La generazione di micro-strutture su una superficie di un certo materiale può promuovere l'idrofobicità o l'idrofilicità [59]. Di conseguenza è importante caratterizzare la bagnabilità delle superfici funzionali, in quanto può avere una significativa influenza sulla lubrificazione e quindi sull'attrito.

Difatti, diversi test sperimentali indicano che superfici con differenti micro-strutture caratterizzate da una certa bagnabilità, generano diversi valori del coefficiente di attrito (Figura 8.5) [60].

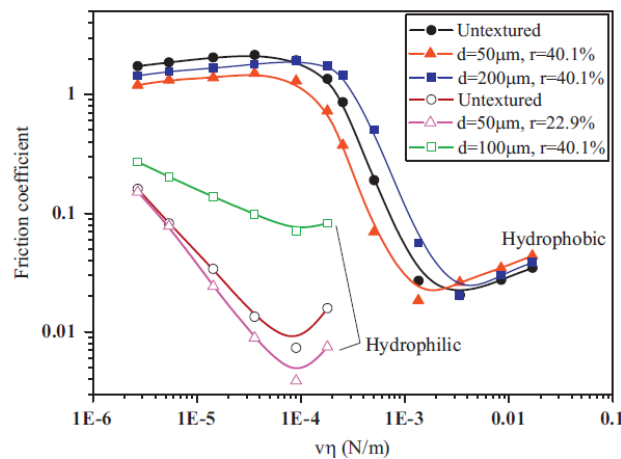


Figura 8.5. Curve di "Stribeck" ottenute testando differenti superfici micro-strutturate di PDMS [60].

La bagnabilità è intesa come l'abilità di un liquido di diffondere su una superficie solida [61]. Generalmente, è influenzata dalla:

- composizione chimica del liquido e quindi dalla tensione superficiale di esso;
- composizione chimica della superficie solida e quindi dall'energia superficiale di essa[58];
- morfologia della superficie solida in termini di rugosità superficiale e possibili strutture superficiali.

Al variare dei prototipi fabbricati nel presente lavoro variano solamente la morfologia superficiale (valutata attraverso i parametri di rugosità S_a e S_{vk}) e le micro-strutture [61]. Verrà quindi valutata l'influenza di questi tre fattori sulla bagnabilità.

Per capire il fenomeno si può considerare la goccia di un liquido generico [62]. Le molecole di esso risentono di una debole attrazione reciproca dovuta alle forze intermolecolari ("forza di coesione"). Le molecole all'interno della goccia si trovano in una situazione simmetrica in cui, essendo circondate da altre molecole, risentono di una forza totale dovuta alle forze di coesione che tende a zero. Viceversa le molecole che si trovano in superficie risentono di una forza di coesione totale diversa da zero e diretta verso l'interno della goccia, detta "tensione superficiale". Questa è caratteristica di un certo liquido. Il risultato è che la forma assunta dalla goccia tenderà a minimizzare la superficie di contatto tra liquido e solido.

L'energia superficiale invece è la forza attrattiva risultante delle forze intermolecolari agenti sulla superficie di un materiale. Nel caso in cui una goccia - avente una tensione superficiale modesta - si trova a contatto con una superficie solida caratterizzata da un'elevata energia superficiale, la forza intermolecolare di attrazione delle molecole del liquido verso la superficie del solido tende a massimizzare la superficie di contatto tra liquido e solido.

Una superficie con elevata bagnabilità è caratterizzata da un'energia superficiale maggiore della tensione superficiale del liquido posto su essa. La risultante è una forza attrattiva che tende a far diffondere la goccia sulla superficie solida. Se invece l'energia superficiale della superficie solida è minore della tensione superficiale del liquido, la risultante è una forza coesiva che tende a massimizzare la superficie del liquido.

Può essere classificata in base al valore dell'*angolo di contatto statico*, ossia l'angolo che forma la tangente alla superficie liquida rispetto al piano della superficie solida nel punto comune alle tre fasi (solida, liquida e gassosa).

Se l'angolo è minore di 90° si dice che l'acqua bagna la superficie ("superficie idrofilica"), se invece è maggiore di 90° si dice che l'acqua non bagna la superficie ("superficie idrofobica"). Inoltre, se θ è minore di 10° la superficie si dice super-idrofilica, se θ è maggiore di 150° la superficie si dice super-idrofobica (Figura 8.6).

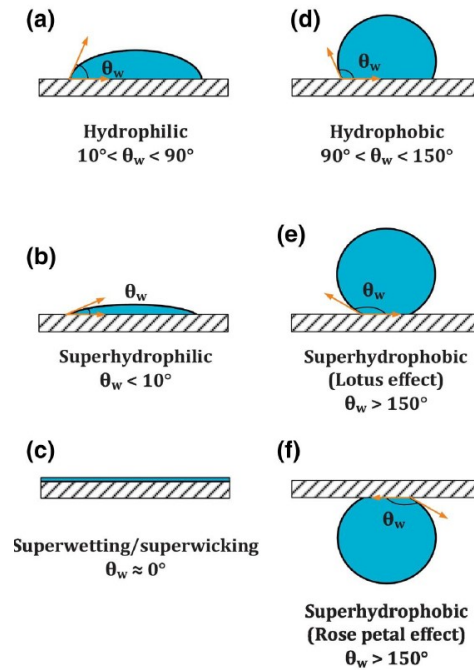


Figura 8.6. Classificazione della bagnabilità di una superficie in base al valore dell'angolo di contatto [61].

Le tre principali teorie che modellano la bagnabilità sono i modelli di Young, di Wenzel e di Cassie-Baxter.

Il primo considera una superficie piana e liscia – quindi ideale - per determinare l'angolo di contatto. La relazione di Young descrive l'equilibrio termodinamico tra le tre fasi (gas, liquido e solido) che circondano la goccia (Figura 8.7). Il punto sulla linea della goccia comune alle tre fasi è in equilibrio se:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta)$$

Dove:

- θ è l'angolo di contatto tra la fase solida e la fase liquida;
- γ_{SV} è la tensione superficiale tra gas e superficie solida;
- γ_{SL} è la tensione superficiale tra liquido e superficie solida;
- γ_{LV} è la tensione superficiale tra liquido e gas.

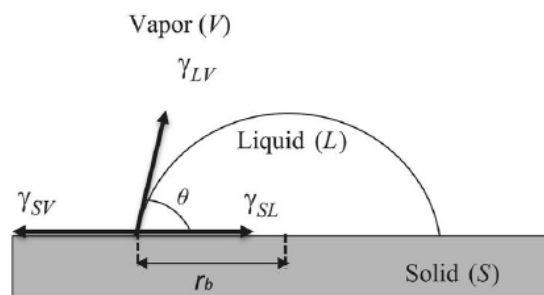


Figura 8.7. Schema dell'angolo di contatto di una goccia d'acqua su una superficie solida [61].

Tuttavia questo modello è applicabile ad una superficie ideale, in quanto quasi tutte le superfici solide presentano una certa rugosità. Wenzel assume rugosa la superficie su cui verrà posta una goccia d'acqua e ipotizza che riempia completamente le micro-cavità della superficie (Figura 8.8). L'area reale di contatto solido-liquido è quindi maggiore rispetto al caso precedente a causa della rugosità. L'equazione di Wenzel è la seguente:

$$\cos\theta_w = r_f * \cos\theta_0$$

dove θ_w è l'angolo di contatto della superficie rugosa e θ_0 è l'angolo della superficie ideale, mentre r_f è il coefficiente di rugosità (ossia il rapporto tra un'unità di area rugosa e l'area proiettata corrispondente).

Se una superficie è rugosa, r_f è maggiore di 1. Di conseguenza, se una superficie liscia è:

- idrofilica, la rugosità la rende più idrofilica;
- idrofobica, la rugosità la rende più idrofobica.

Cassie invece ipotizza che il liquido non riempie completamente le micro-cavità di una superficie a causa dell'aria intrappolata in esse. Di conseguenza la goccia liquida sarà in contatto in parte con aria e in parte con la superficie solida. Il modello può essere espresso con la seguente equazione:

$$\cos\theta = r_f * \cos\theta_0 * f_{SL} - 1 + f_{SL}$$

dove f_{SL} rappresenta la percentuale di area di contatto solido-liquido. Se non c'è contatto liquido gas, f_{SL} è pari a 1 e l'equazione coincide con quella di Wenzel.

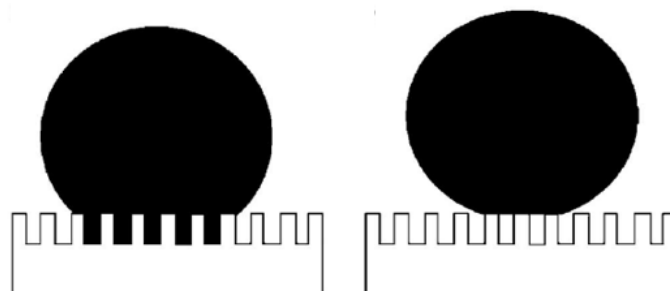


Figura 8.8. Illustrazioni schematiche dei modelli di Wenzel (a sinistra) e di Cassie-Baxter (a destra) [61].

Si è proceduto quindi alla misurazione dell'*angolo di contatto statico* per valutare la bagnabilità delle superfici micro-strutturate.

I prototipi sono stati immersi per 30 secondi in IPA e successivamente per 30 secondi in acqua de-ionizzata. Dopo la completa evaporazione del liquido, è stata posta – sulla superficie di essi - una goccia di soluzione fisiologica sterile e iniettabile, composta dallo 0,9 % in peso di Cloruro di Sodio e da acqua purificata (1000 ml di soluzione son formati da 0,9 grammi di Cloruro di Sodio e da acqua purificata) attraverso una siringa da 0,3 mL.

Questo liquido verrà utilizzato anche come lubrificante durante le prove d'attrito. Non è stata scelta acqua de-mineralizzata per una questione di applicabilità, seppur l'assenza di minerali è vantaggiosa (questi potrebbero calcificare, aderire sulla superficie dei campioni e quindi potenzialmente influenzare l'attrito).

La deposizione della goccia è stata compiuta evitando che la goccia vada in contatto con il bordo dei prototipi per evitare possibili modifiche della forma della goccia e quindi del valore dell'angolo (Figura 8.9a e 9.8b).

È stata scattata una foto immediatamente dopo aver posto la goccia sulla superficie, in quanto si vuole valutare l'angolo di contatto statico. L'immagine è stata poi importata nel Software *ImageJ*. Infine, selezionando i due punti comuni alle tre fasi e 10 punti sulla superficie della goccia a contatto con l'aria, è stato misurato l'angolo di contatto tramite lo strumento *Contact Angle* (Figura 9.8c).

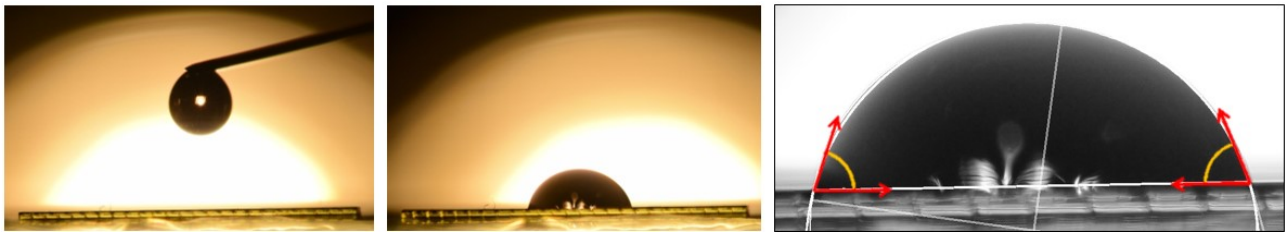
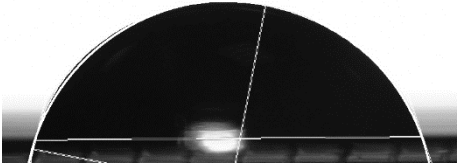
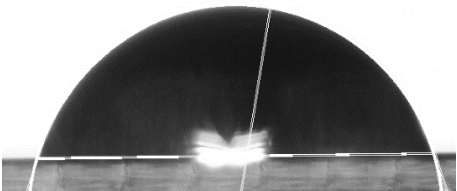
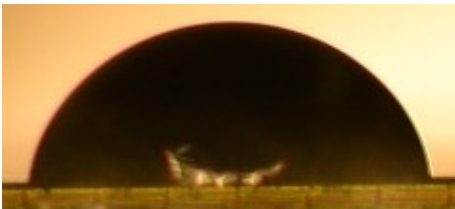
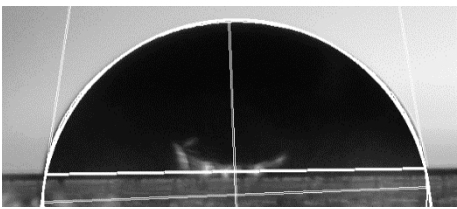
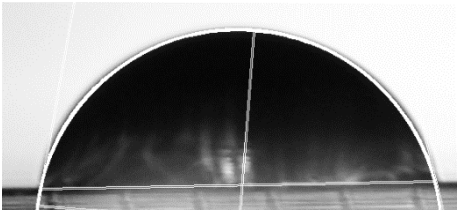
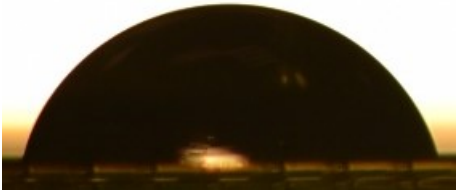
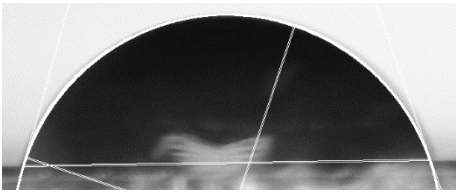
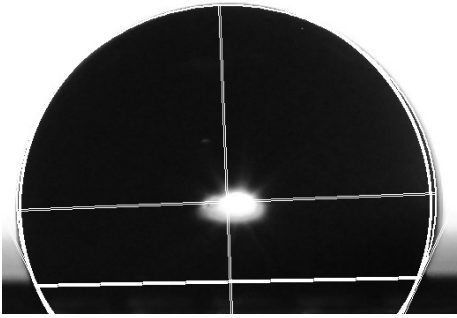
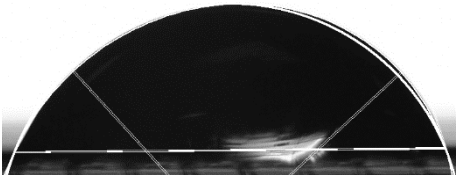
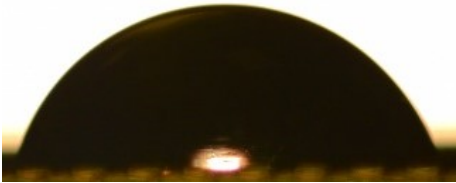
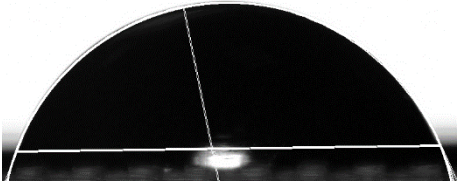
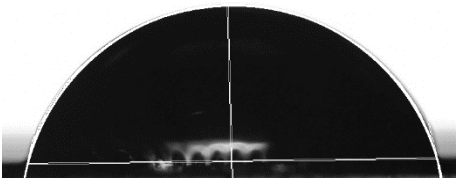
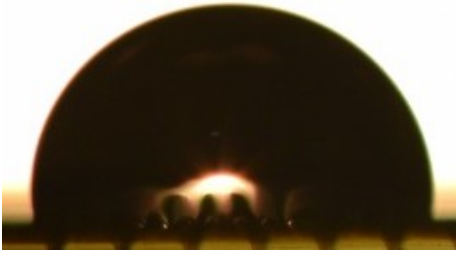
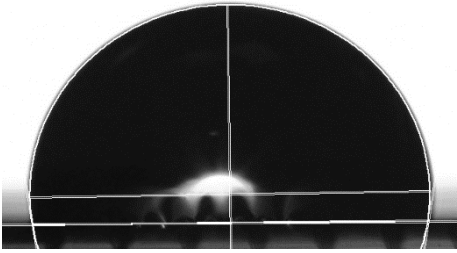
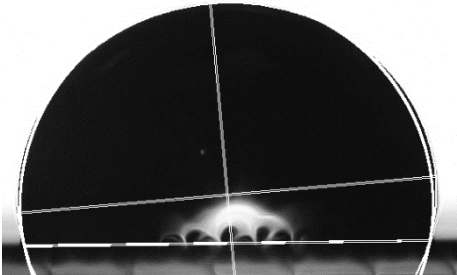
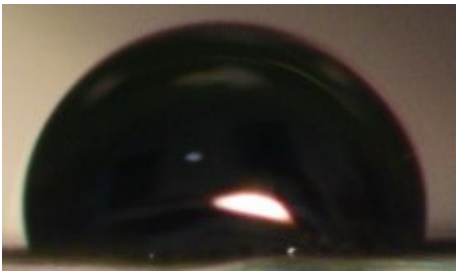
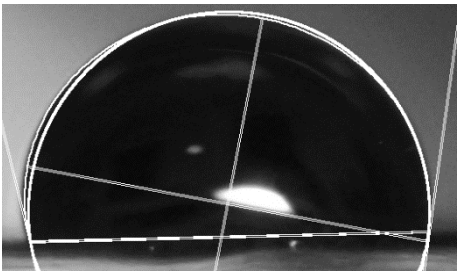
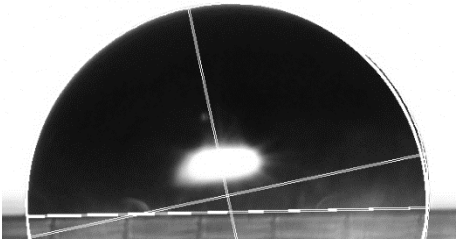
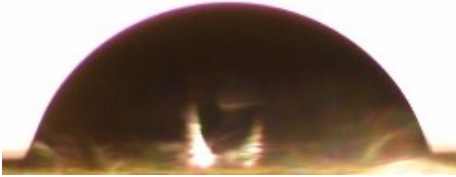
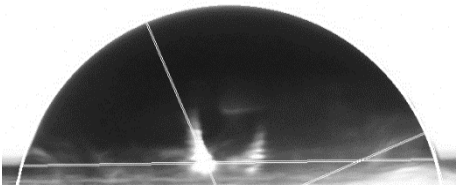
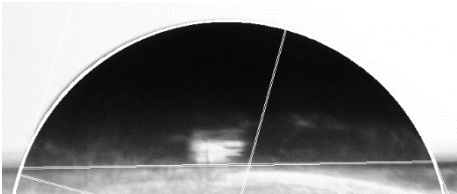
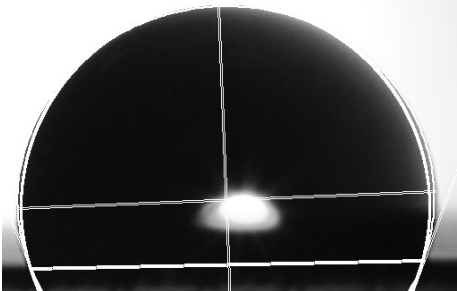
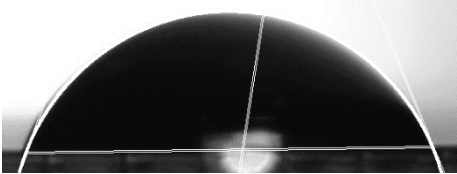
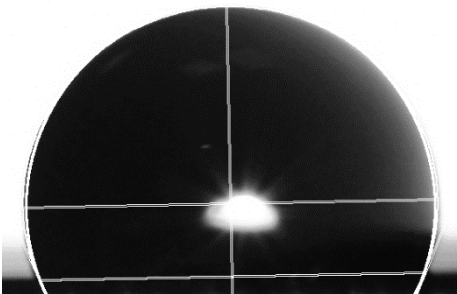


Figura 8.9. a) posizionamento di una goccia attraverso una siringa da 0,1 mL; b) goccia posizionata sulla superficie del campione (Run6); c) determinazione dell'angolo di contatto statico.

Campione	Immagine goccia	Immagine goccia ImageJ
Reference		
Run1		
Run2		

Run3		
Run4		
Run5		
Run6		
Run7		

Run8		
Run9		
Run10		
Run11		
Run12		

Run13		
Run14		
Run15		
Run16		
Run17		

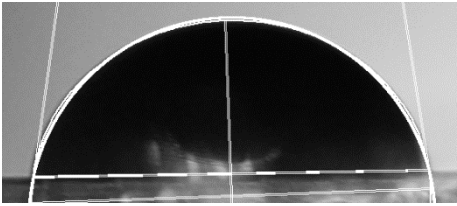
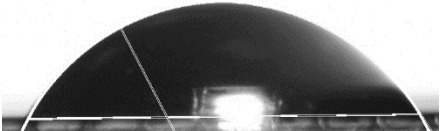
Run18		
Run19		

Tabella 8.3. Procedura per la determinazione dell'angolo di contatto statico.

8.4 I prototipi micro-strutturati: il Coefficiente di attrito

Una volta determinato l'angolo di contatto per ogni superficie micro-strutturata, i prototipi sono stati testati con il Tribometro MFT-5000. I campioni di gomma sono stati prelevati da siringhe da 1 mL.

Prima di svolgere i test è stato dimensionato un supporto di fissaggio, per:

- permettere una sostituzione agevole dei substrati;
- garantire un sicuro posizionamento di essi durante i test, evitando quindi movimenti inopportuni a causa del contatto con i campioni di gomma.

Si evita così la necessità di complesse operazioni di allineamento dei substrati e l'utilizzo di adesivi, con il vantaggio di poter cambiare i prototipi con grande facilità.

È stata dapprima effettuata la misurazione delle distanze tra i 4 fori presenti sulla piastra di fissaggio del tribometro con un calibro ventesimale, ai fini di valutare le loro dimensioni complessive. Queste misure sono state la base per la realizzazione del modello tridimensionale riportato di seguito in Figura 8.10. Il supporto è stato realizzato in PLA attraverso la stampante Raise3D Pro3.

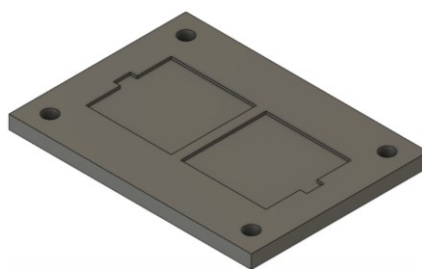


Figura 8.10. Componente per rendere immobili i substrati durante i test tribologici.

Questo componente è stato fissato allo stage ad opera di 4 viti, per le quali sono stati previsti degli appositi fori.

Tramite la medesima tecnologia additiva è stato realizzato in PLA un componente per fornire supporto alle guarnizioni di gomma, per evitare che si pieghino durante i test e per connetterle al pin metallico.

Dopo aver misurato le dimensioni interne di un campione di gomma, è stato dimensionato il supporto corrispondente al negativo della forma interna di esso (Figura 8.11a). Tuttavia durante i test di prova i campioni di gomma si flettevano. Motivo per il quale sono state modificate le dimensioni e la geometria del supporto (8.11b), fino ad ottenere il design tale da evitare che i campioni si flettano (Figura 8.11c).



Figura 8.11. Design iniziale (a sinistra), intermedio (al centro) e definitivo (a destra) del supporto dei campioni di gomma.

È stato testato un campione di gomma per ogni prototipo. Per ogni coppia, le prove sono state ripetute 3 volte per valutare se e/o quanto il coefficiente d'attrito varia, comunque è stato tenuto in considerazione ai fini della valutazione del coefficiente d'attrito solamente il primo test.

Come lubrificante è stata scelta una soluzione fisiologica sterile e iniettabile, composta dallo 0,9 % in peso di Cloruro di Sodio e da acqua purificata (1000 ml di soluzione son formati da 0,9 grammi di Cloruro di Sodio e da acqua purificata).

Le proprietà fisiche dei due materiali in esame sono elencate in Tabella 8.4.

Proprietà	IP-S	Butyl rubber
Densità liquido / solido[g/cm ³]	1,16 / 1,2	1,19
Modulo elastico [GPa]	4600	4,6
Coefficiente di Poisson	0,35	0,5
Durezza	160 Mpa (Vickers)	30 ÷ 80 Sh (Shore A)

Tabella 8.4. Proprietà fisiche della resina e dell'elastomero [2].

III) RISULTATI E DISCUSSIONI

9) Risultati delle caratterizzazioni metrologiche

9.1 La dimensione e la forma dei singoli blocchi

Sono stati fabbricati due prototipi di dimensioni $4 \times 10 \times 0,2$ mm variando solamente la dimensione dei singoli blocchi lungo l'asse y. Sono stati considerati due valori: $400 \mu\text{m}$ e $450 \mu\text{m}$.

Un valore del lato lungo x pari a $450 \mu\text{m}$ – pur essendo maggiore dell'area di lavoro corrispondente all'obiettivo da 25 ingrandimenti – non genera una scarsa polimerizzazione visto che una volta polimerizzato un blocco, lo Stage si muove lungo l'asse x di $450 \mu\text{m}$ per permettere la polimerizzazione del blocco adiacente. Di conseguenza l'adesione tra questi due sarà elevata: il primo blocco ha poco tempo per ritirare visto che la traiettoria di stampa è lungo l'asse x.

Un valore del lato lungo x pari a $400 \mu\text{m}$ avrebbe indotto un maggior numero di blocchi e quindi:

- un maggior numero di stitch lines;
- maggiori tempi di processo.

Come si può osservare dall'immagine sottostante a sinistra (Figura 9.1), settando un valore del lato lungo y pari a $450 \mu\text{m}$, si ottiene una scarsa polimerizzazione nelle zone periferiche di ciascun blocco in quanto sono esterne alla circonferenza di lavoro pari a $400 \mu\text{m}$, di conseguenza non vengono investite dal punto focale del fascio. In queste zone sono stati osservati difetti quali fori/bolle d'aria, a dimostrazione di una modesta adesione ("stitching") tra blocchi.

Nella figura di destra invece, in cui i singoli blocchi sono caratterizzati da un valore del lato lungo y pari a $400 \mu\text{m}$, la maggiore polimerizzazione di ciascun blocco genera un'adesione più forte tra blocchi adiacenti, con assenza di fori e/o bolle.

Per questo motivo, sono state scelte le seguenti dimensioni dei blocchi:

- lato lungo x pari a $450 \mu\text{m}$;
- lato lungo y pari a $400 \mu\text{m}$;
- altezza pari a $200 \mu\text{m}$, in modo da utilizzare il dispositivo Piezo per indirizzare verticalmente i layer.

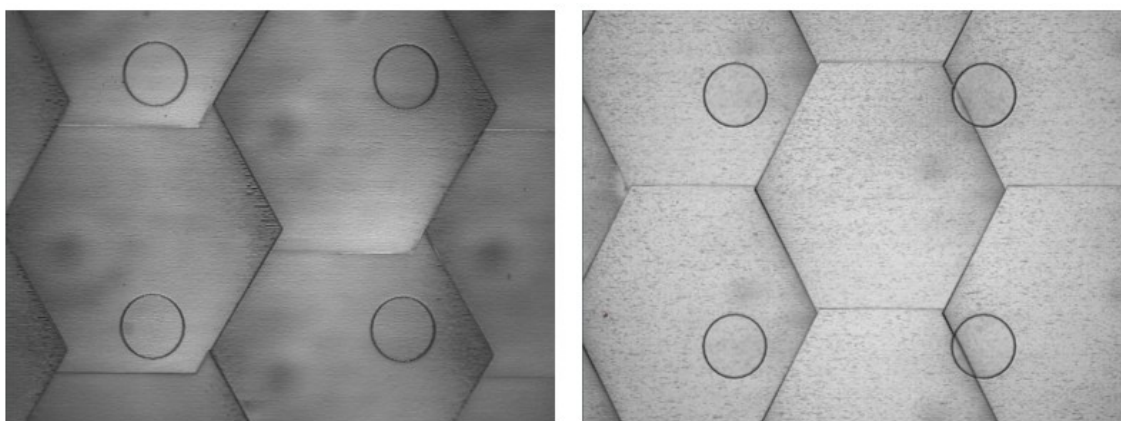


Figura 9.1. Blocchi di forma esagonale di dimensioni a sinistra pari a $450 \times 450 \times 200 \mu\text{m}$, a destra pari a $450 \times 400 \times 200 \mu\text{m}$.

Scelta la dimensione ottimale dei singoli blocchi, è stato fabbricato un prototipo caratterizzato da blocchi di forma cubica con le medesime dimensioni, al fine di determinare la geometria ottimale in termini di tempo di stampa, stitch lines e rugosità superficiale (Tabella 9.1).

Surface Image	Surface Profile

Tabella 9.1. A sinistra le immagini di una porzione della superficie di ciascun campione, di area pari a $876,55 \times 876,83 \mu\text{m}^2$. A destra il profilo superficiale corrispondente.

Dalla Tabella sottostante si può osservare che:

- i valori di rugosità S_a e di stitch line sono molto simili tra le due configurazioni;
- il tempo di processo è inferiore di circa 5 ore per il campione caratterizzato da blocchi di forma cubica.

A parità di dimensioni dei blocchi lungo x, y e z, quelli di forma cubica sono caratterizzati da un volume maggiore (Figura 6.14), di conseguenza il prototipo fabbricato sarà costituito da un numero minore di blocchi e quindi:

- lo Stage si muoverà meno volte, in favore di tempi e accuratezza di processo (Tabella 9.2);
- la superficie del campione sarà caratterizzata da un numero minore di stitch lines.

Campione	Stitch line media [nm]	Print time [ore:min:sec]	Sa [nm]
Cubic	550 ± 137	16:45:21	25
Hexagon	510 ± 276	21:14:12	41

Tabella 9.2. Confronto tra i due prototipi in termini di valor medio della stitch line, tempo di processo e rugosità superficiale.

Grazie al minor numero di stitch lines e ai minori tempi di processo, è stata scelta la forma cubica. Per questo motivo i successivi prototipi sono stati fabbricati con blocchi cubici.

9.2 Il confronto tra la modalità di stampa Solid e Shell

Sono stati fabbricati due campioni – di dimensioni pari a 1 x 3 x 0,2 mm - con le modalità di stampa *Solid* e *Shell*. Successivamente sono stati confrontati in termini di stitch lines, ritiro del materiale e tempo di stampa (Tabelle 9.3, 9.4 e 9.5). Il ritiro è stato calcolato mediante il rapporto tra il valore reale e nominale di larghezza (lungo x).

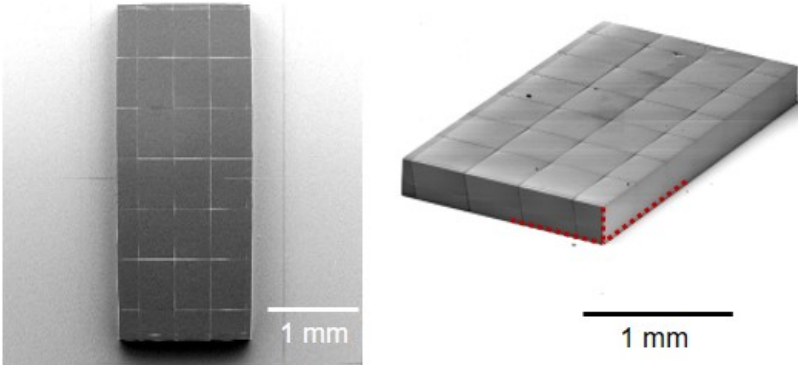
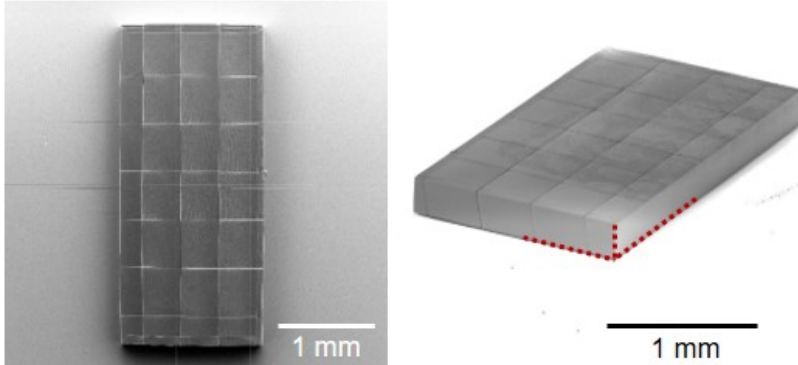
Modalità di stampa	Immagini SEM	Ritiro [%]
Solid		0,6
Shell		0,5

Tabella 9.3. Immagini - acquisite con il SEM - dei due componenti realizzati con distinte modalità di stampa.

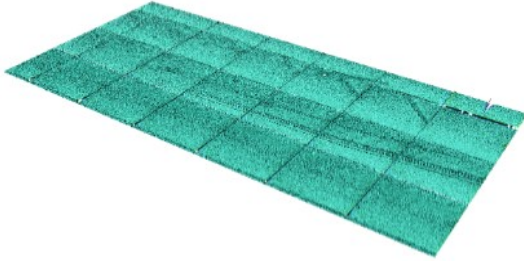
Modalità di stampa	Profilo superficiale	Stitch lines [nm]
Solid		550 ± 137
Shell		456 ± 135

Tabella 9.4. Immagini acquisite con il Profilometro ottico e valori medi di stitch lines (2 o 3 valori in 1 zona 1x1) corrispondenti ai campioni.

Dalle Tabelle 9.3 e 9.4 si può notare che la differente modalità di stampa non influenza significativamente il ritiro del materiale e l'entità delle stitch lines, con uno scostamento rispettivamente pari a 0,1% e circa pari a 100 nm.

Invece, il tempo di stampa corrispondente alla modalità *Shell* è inferiore del 37,1 % rispetto a quello relativo alla modalità *Solid* (Tabella 39):

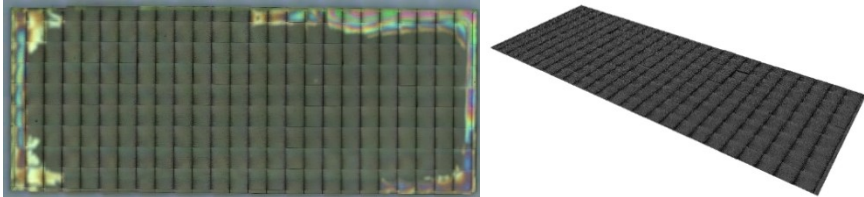
$$\text{Riduzione [\%]} = [(143 \text{ min} - 90 \text{ min}) / 143 \text{ min}] * 100 = 37,1 \%$$

Modalità di stampa	Tempo di processo [ore:min:sec]	Riduzione [%]
Solid	2:23:26	37,1
Shell	1:30:34	

Tabella 9.5. Tempi di fabbricazione per i rispettivi prototipi.

Complessivamente risulta quindi vantaggiosa la modalità *Shell*.

Prima di procedere alla fase successiva è stata testata la stabilità meccanica del prototipo corrispondente, applicando un carico ortogonale alla superficie mediante un sensore di forza. Il carico è stato applicato per 10 secondi e pari a 5 N, 10 N, 15N, 20 N e 30 N (Tabella 9.6). Questo test è stato svolto in quanto durante le prove d'attrito verrà applicato un carico normale alla superficie dei prototipi, quindi questi dovranno essere sufficientemente rigidi da non deformarsi.

Carico	Immagini	Danneggiato?
/		/

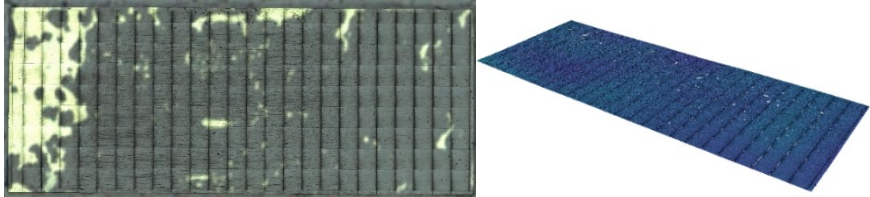
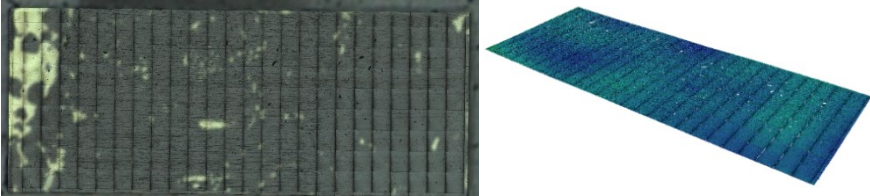
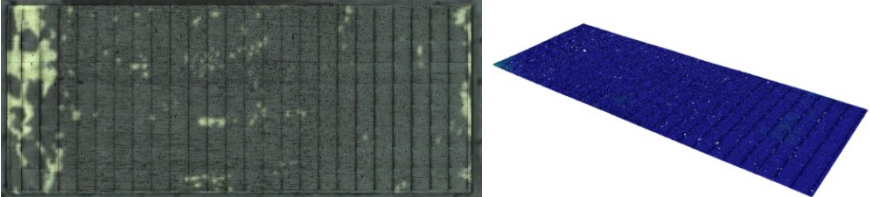
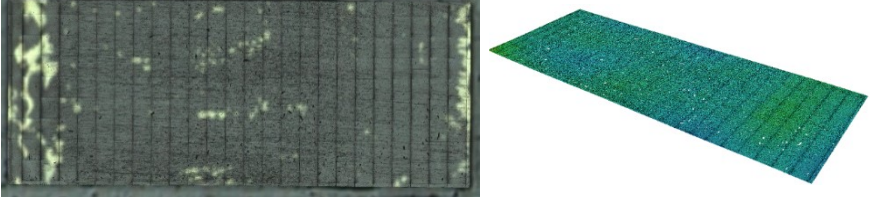
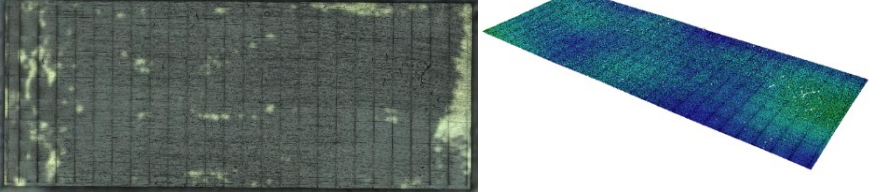
5N		No
10N		No
15N		No
20N		No
30N		No

Tabella 9.6. Immagini relative alle condizioni di carico imposte mediante un sensore di forza.

Come si può osservare dalla Tabella 9.6, anche dopo aver applicato un carico di 30 N il campione non risulta danneggiato né tantomeno deformato. È stata quindi scelta la modalità *Shell*.

9.3 L'effetto della Laser Power e della Scan speed

Si vuole determinare la combinazione di parametri di processo che permette di ottenere un campione in tempi ragionevoli con un elevato grado di polimerizzazione, in modo da minimizzare il ritiro del materiale.

Considerando un valore di *Laser power* pari a 25 mW, per valori crescenti di *Scan speed* si può osservare un maggiore ritiro del materiale in termini di:

- *mismatch* tra blocchi adiacenti;

- deformazione del componente (Figura 9.2 e 9.3, Scan Speed pari a 50 mm/s, 100 mm/s e 150 mm/s).

Utilizzando questa combinazione per fabbricare i prototipi micro-strutturati, le micro-cavità sarebbero molto probabilmente deformate.

Il ritiro del materiale è dovuto al basso grado di polimerizzazione, a sua volta causato da elevati valori di *Scan speed*. Infatti, per bassi valori di *Laser power* l'energia del fascio è modesta, e per elevati valori di *Scan speed* ciascuna unità di materiale viene irradiata dal punto focale del fascio per un tempo minore.

In particolare, all'aumentare della *Laser power* aumenta l'energia del fascio e quindi il grado di polimerizzazione, con il conseguente aumento della dimensione dei voxel (e quindi la minima struttura producibile [38]). Ciò implica una maggiore rigidità del materiale e quindi un minore ritiro.

Mentre, all'aumentare della *Scan speed* si riduce l'intervallo di tempo in cui il materiale è investito dal punto focale del fascio e quindi:

- diminuisce il grado di polimerizzazione, con un conseguente aumento del ritiro;
- diminuisce il tempo di fabbricazione (Figura 9.4).

L'influenza della *Laser power* si può osservare considerando i campioni fabbricati con valori di essa crescenti, mantenendo costante la *Scan speed*, ad esempio pari a 50000 $\mu\text{m/s}$: all'aumentare della *Laser power* il ritiro del materiale diminuisce grazie al maggior grado di polimerizzazione.

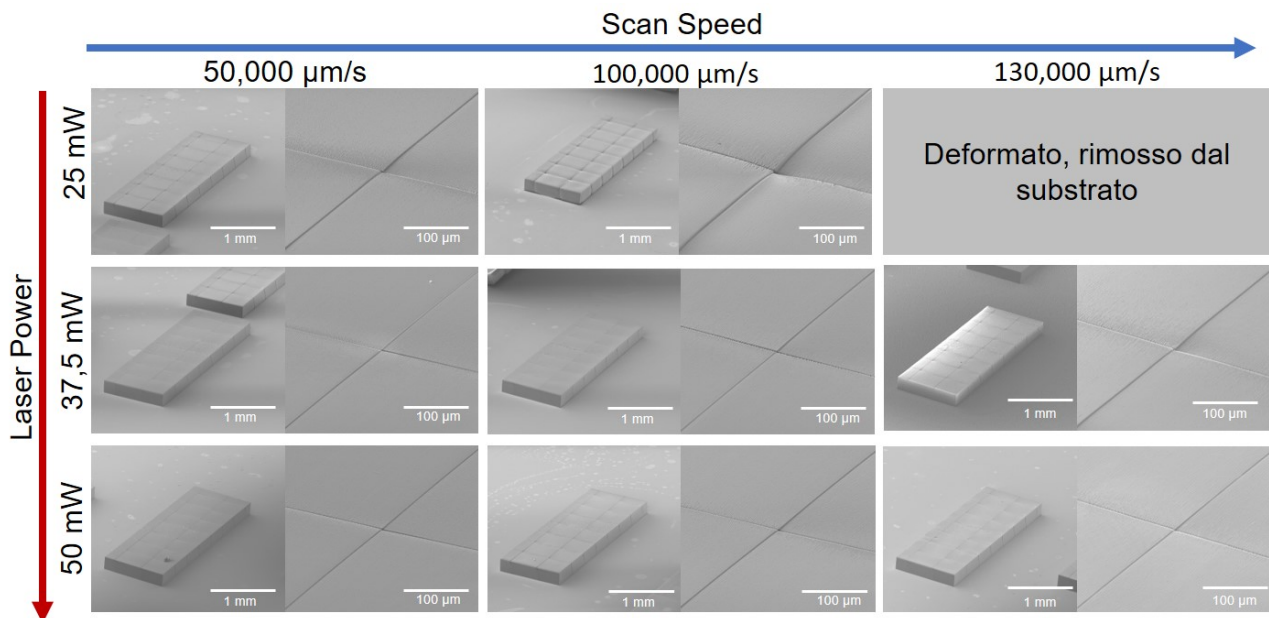


Figura 9.2. Immagini dei campioni corrispondenti alla combinazione di *Laser Power* e *Scan Speed* impostata in fase di pre-processing, con un range rispettivamente pari a 25 ÷ 50 mW e 50 ÷ 130 mm/s.

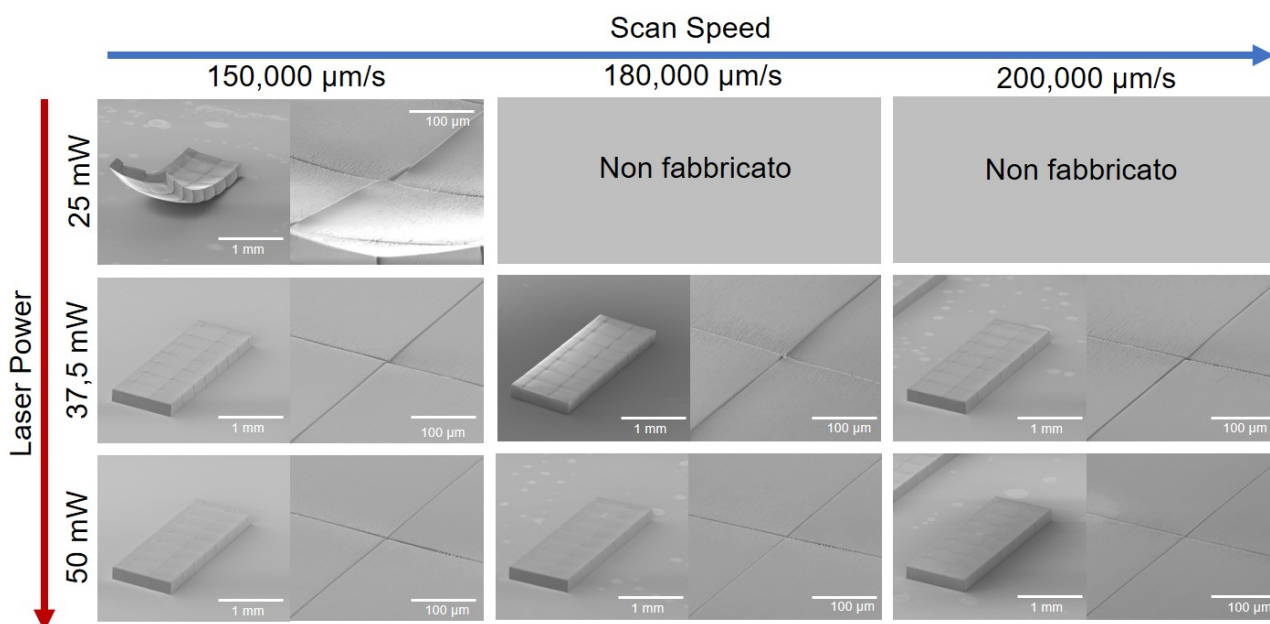
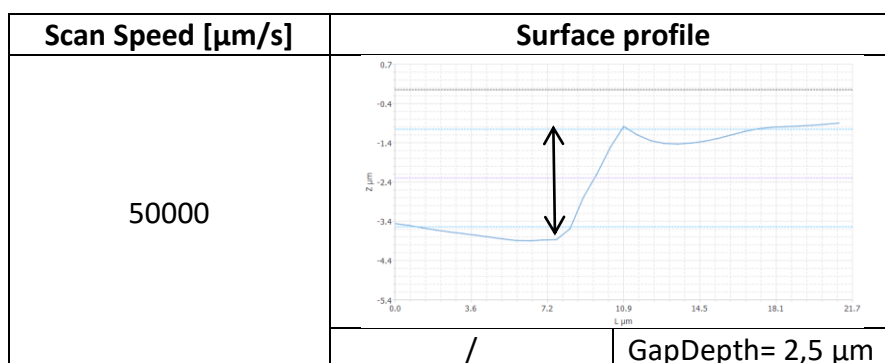


Figura 9.3. Immagini dei campioni corrispondenti alla combinazione di Laser Power e Scan Speed impostata in fase di pre-processing, con un range rispettivamente pari a 25 ÷ 50 mW e 150 ÷ 200 mm/s.

È stato quantificato il ritiro del materiale misurando la profondità e l'eventuale larghezza dei *mismatch* presenti in corrispondenza delle zone di stitching tra due blocchi adiacenti (Tabella 9.7 e 9.8).

Dalle Tabelle seguenti si può osservare che:

- le combinazioni caratterizzate da un valore di *Scan speed* pari a 50000 $\mu\text{m/s}$ generano una discreta adesione tra blocchi adiacenti, infatti il *mismatch* tra due blocchi è pari a 2,5 μm , 1 μm e 0,67 μm per valori di *Laser power* rispettivamente pari a 25 mW, 37,5 mW e 50 mW;
- settando un valore di Potenza pari a 50 mW e un valore di *Scan speed* pari a 100000 $\mu\text{m/s}$, in corrispondenza delle zone di stitching non vi sono micro-cavità, inoltre il mismatch è pari a 0,76 μm ;
- tutte le altre combinazioni di parametri inducono *mismatch* di dimensioni comparabili con le micro-strutture che dovranno essere fabbricate.



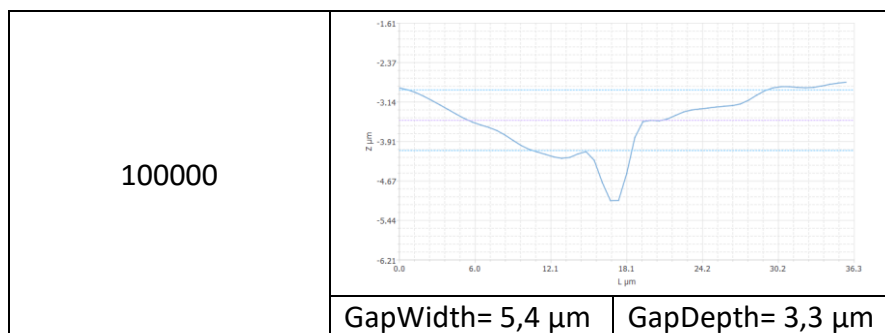


Tabella 9.7. Entità dello Stitching tra blocchi adiacenti, in corrispondenza di un valore di Laser Power pari a 25 mW e di Scan Speed pari a 50000 e 100000 μm/s.

Scan Speed [μm/s]	Laser Power			
	37,5 mW		50 mW	
50000				
	/	GapDepth=1 μm	/	GapDepth= 0,67 μm
100000				
	GapWidth=3,5 μm	GapDepth=1,2μm	/	GapDepth=0,76 μm
130000				
	GapWidth=4,8 μm	GapDepth=2,6μm	GapWidth=4,7μm	GapDepth=0,51 μm
150000				
	GapWidth=6,1μm	GapDepth=3,1μm	GapWidth=5,5μm	GapDepth=1,7 μm

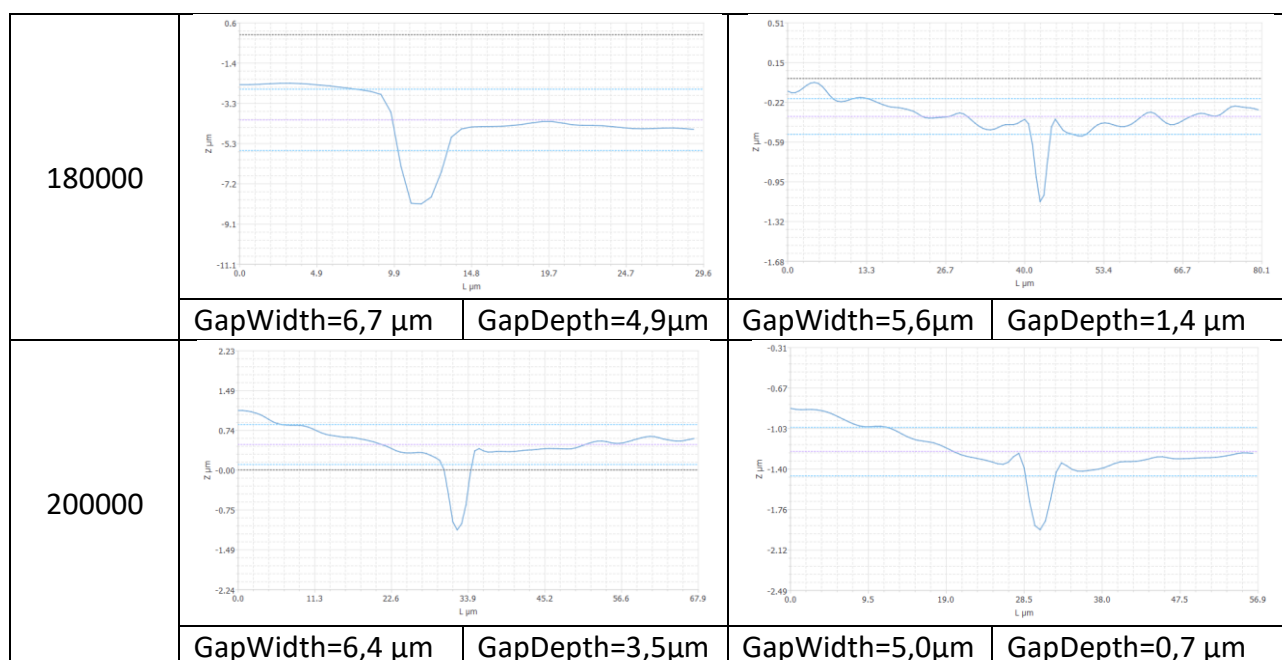


Tabella 9.8. Mismatch tra blocchi adiacenti, in corrispondenza di un valore di Laser Power pari a 37,5 e 50 mW, al variare della Scan Speed.

Emerge quindi che le combinazioni di parametri di processo che generano *mismatch* tra blocchi adiacenti minori di 1 μm sono caratterizzate da un valore di Laser power pari a 50 mW e da un valore di Scan speed rispettivamente pari a 50000 e 100000 μm/s.

Sebbene il grado di polimerizzazione risulta elevato, i differenti valori di Scan speed implicano diversi tempi di fabbricazione. Tant'è che il valore maggiore di Scan speed permette di fabbricare un campione in 51,3 minuti rispetto ai 90 minuti richiesti settando il valore minore di velocità (Figura 9.4). Impiegando quindi un valore di Scan speed pari a 100000 μm/s si ottiene una riduzione del tempo di processo pari al 43 %.

Per questo motivo, è stato scelto un valore di Laser power pari a 50 mW – a cui corrisponde un elevato grado di polimerizzazione – e un valore di Scan speed pari a 100000 μm/s, tale da limitare i tempi di fabbricazione.

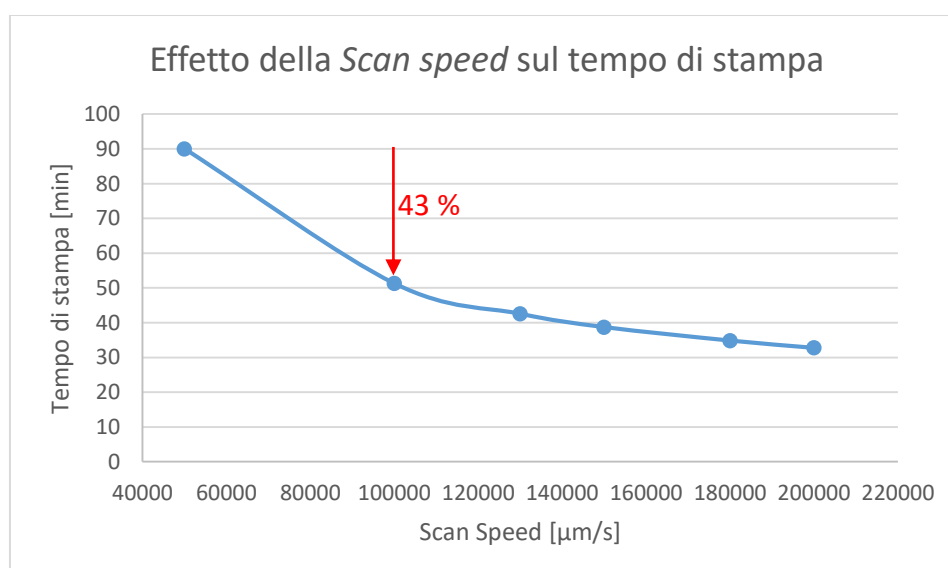
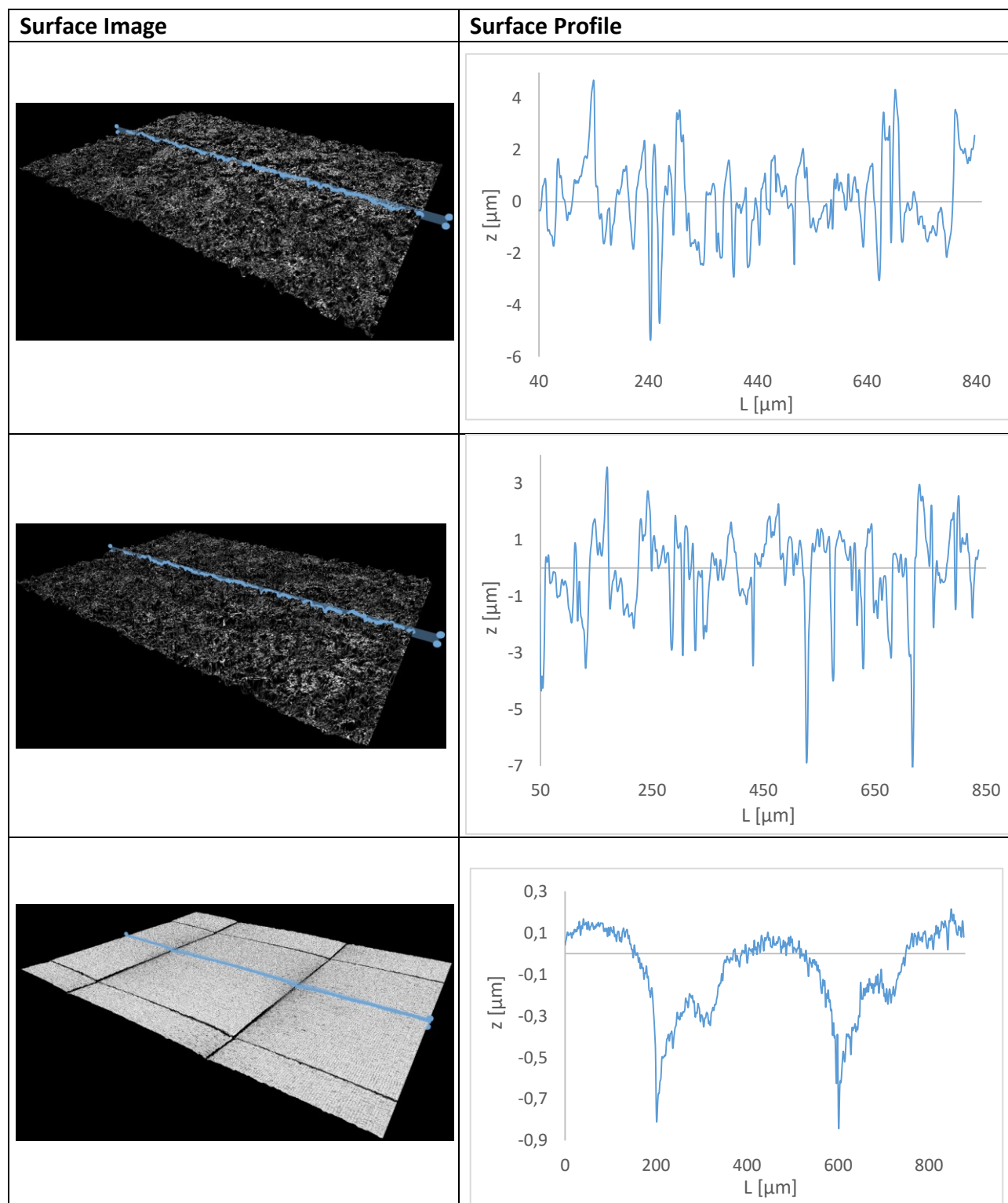


Figura 9.4. Effetto della Scan Speed sul tempo per fabbricare un campione di dimensioni pari a $1 \times 3 \times 0,2$ mm, settando un valore di Laser power pari a 50 mW.

9.4 Il confronto tra polimerizzazione mediante 1PP e 2PP: le stitch lines

Di seguito i risultati delle misurazioni del parametro di rugosità S_a delle superfici dei campioni che verranno successivamente testati.



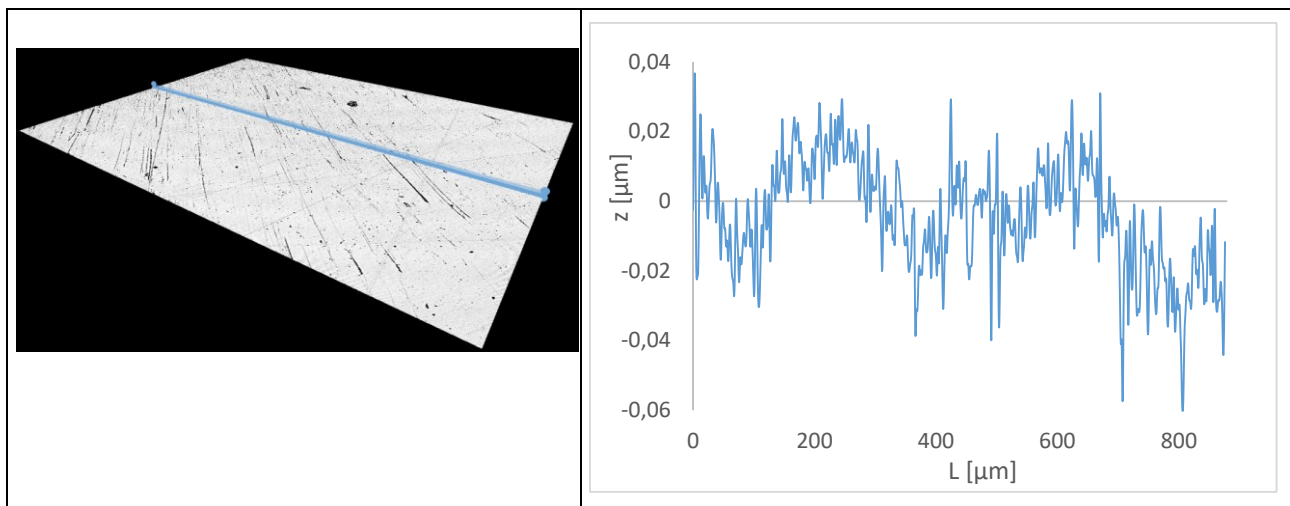


Tabella 9.9. Superfici di area pari a $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$ e i corrispondenti profili superficiali.

Campione	Sa [nm]
Gomma1	1992
Gomma2	2150
Prototipo fabbricato mediante 2PP	26
Prototipo fabbricato mediante 1PP	15

Tabella 9.10. Valori di rugosità superficiale Sa per ogni campione impiegato nelle prove d'attrito.

9.5 I prototipi micro-strutturati: Design of experiment

9.5.1 La Slicing distance, la Hatching distance

Utilizzando i parametri di processo corrispondenti alla Tabella 25 (*Slicing distance* pari a $2 \mu\text{m}$ e *Hatching distance* pari a $0,8 \mu\text{m}$) i campioni micro-strutturati aventi cavità di profondità nominale pari a $5 \mu\text{m}$ mostrano delle deviazioni evidenti rispetto al design nominale.

I prototipi aventi micro-cavità con profilo inclinato o semisferico – ossia il Run3 e il Run14 - mostrano un evidente “effetto a gradino”, tuttavia ineliminabile in quanto caratteristico del processo additivo (Figura 9.5). Inoltre, il valore medio di profondità rappresentativo di 20 micro-cavità del Run3 è pari a $5,822 \mu\text{m}$, a cui corrisponde un errore relativo di circa il 18 %.

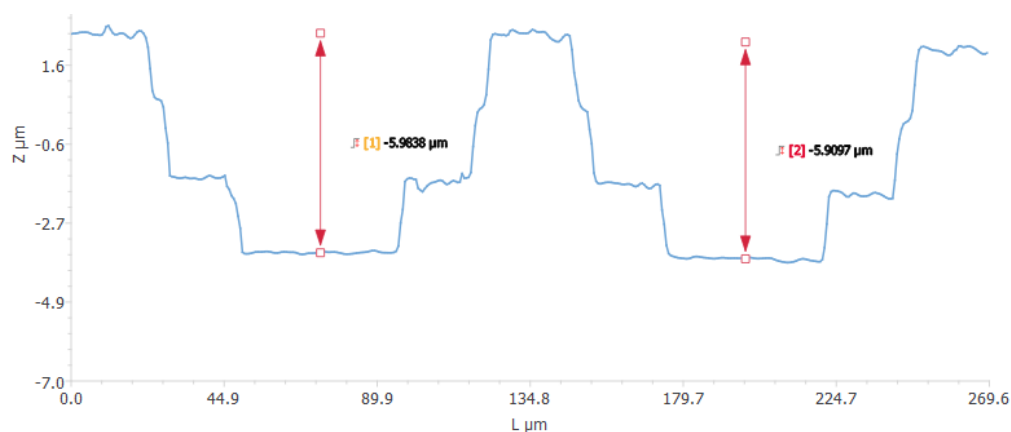


Figura 9.5. Profilo superficiale di una porzione di superficie di area pari a $270 \times 270 \mu\text{m}^2$ corrispondente al Run3 (Circle, Curved, profondità $5 \mu\text{m}$, Area Density nominale pari a 50%).

Per minimizzare queste in-accuratezze, è stato rifabbricato il campione Run3 con valori minori di *Slicing distance* e *Hatching distance*, rispettivamente pari a $1 \mu\text{m}$ e $0,5 \mu\text{m}$ (Tabella 9.11). I valori degli altri parametri di processo sono stati mantenuti costanti, in modo da valutare l'influenza di queste due distanze:

- sulla morfologia superficiale (S_a);
- sul tempo di fabbricazione;
- sull'accuratezza di stampa.

	Setting2
Slicing distance [μm]	1
Hatching distance [μm]	0,5
Layer overlap	1,2
Block overlap	0,7

Tabella 9.11. Parametri di processo settati per fabbricare il campione Run3.

Di seguito le immagini delle porzioni di superficie su cui è stato valutato il parametro di altezza S_a .

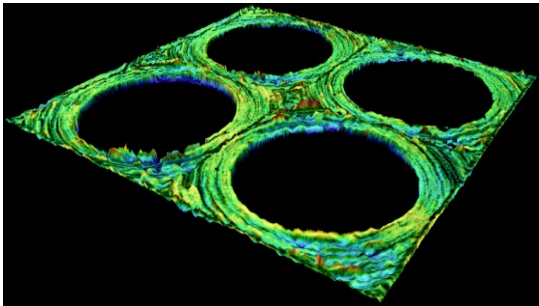
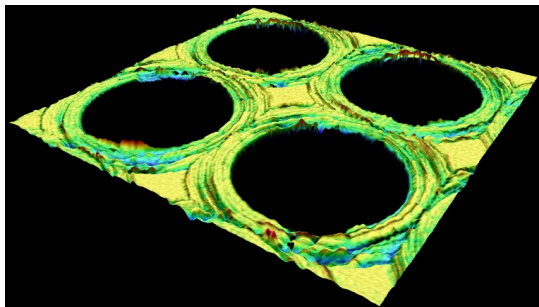
Setting	Surface image
Slice $2 \mu\text{m}$ Hatch $0,8 \mu\text{m}$	
Slice $1 \mu\text{m}$, Hatch $0,5 \mu\text{m}$	

Tabella 9.12. Immagine di una porzione di superficie dopo aver applicato i filtri Form Removal Plane, Crop ($270 \times 270 \mu\text{m}^2$) e Form Removal Polynomial 3D per valutare il parametro di rugosità superficiale S_a .

Al diminuire dei due parametri, la rugosità superficiale diminuisce da circa 142 nm a 107 nm (Figura 9.6). Questo perché al diminuire della *Hatching distance* diminuisce la distanza tra i centri di due voxel adiacenti nel piano xy, mentre al diminuire della *Slicing distance* si riduce la distanza tra questi lungo z. Avendo mantenuto i medesimi valori di *Laser power* e *Scan speed*, la dimensione dei voxel

è rimasta tale e quale. Il risultato è una maggiore sovrapposizione tra voxel e quindi una minore rugosità superficiale.

Inoltre, al diminuire della *Slicing distance* diminuiscono gli spessori dei singoli layer e ciò implica:

- un minore effetto a gradino (Figura 9.7);
- un maggiore tempo di fabbricazione, da circa 13 ore a circa 25 ore, in quanto aumenta il numero di layer (Figura 9.6);
- una maggiore risoluzione assiale a beneficio dell'accuratezza di stampa, dato che il valor medio di profondità diminuisce da 5,822 a 5,170 μm (Figura 9.7).

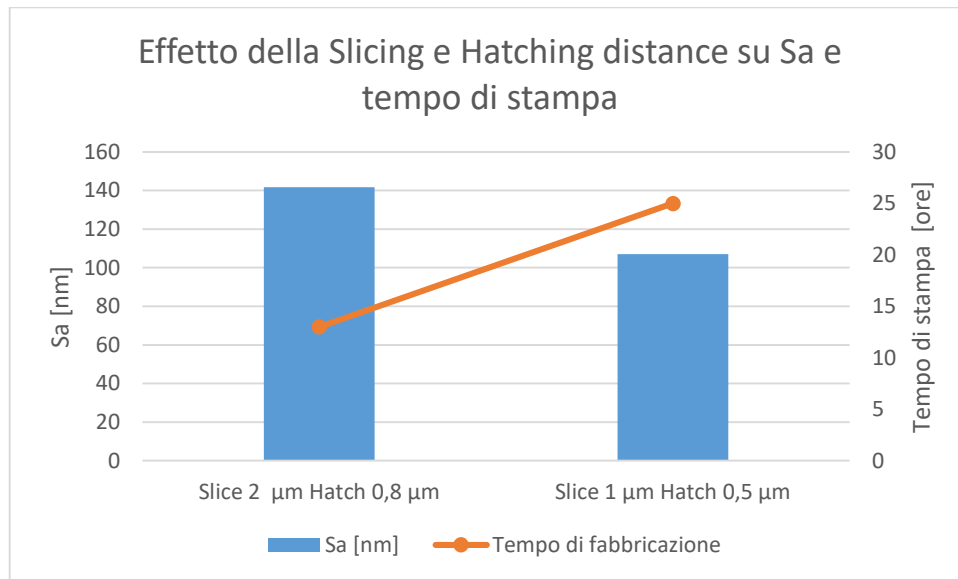


Figura 9.6. Valor medio di rugosità superficiale e tempo di fabbricazione al variare della modalità di Slicing settata.

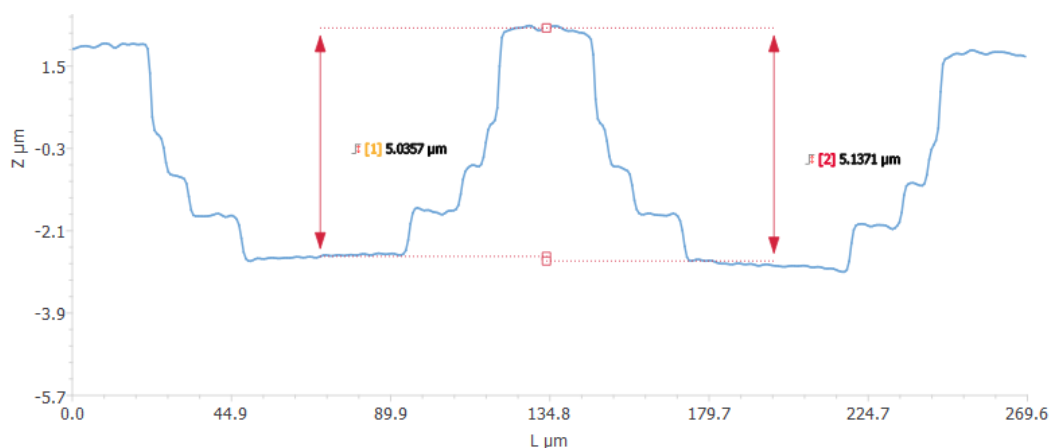


Figura 9.7. Profilo superficiale corrispondente al Setting2 (Slicing distance pari a 1 μm , Hatching distance pari a 0,5 μm).

	Tempo di stampa [h:min:s]	Sa [nm]	Profon. media [μm]	Errore relativo [%]
Sett1	12:45:55	142	5,822	16,44
Sett2	25:00:57	107	5,170	3,4

Tabella 9.13. Tempo di fabbricazione, rugosità superficiale e valore medio di profondità corrispondenti ai due set di parametri di processo.

Sebbene il tempo di fabbricazione aumenta al diminuire della *Slicing* e della *Hatching distance*, l'accuratezza di processo e la finitura superficiale aumentano. Sono stati così scelti i valori minori di *Slicing* e *Hatching distance* per fabbricare i prototipi micro-strutturati caratterizzati da micro-cavità di profondità nominale pari a 5 μm e profilo inclinato o curvo.

Le superfici micro-strutturate costituite da micro-cavità di profilo piano e di profondità nominale pari a 5 μm (Run1, Run2, Run12 e Run16), mostrano una deviazione rispetto al design nominale in termini di profondità delle micro-strutture (Figura 9.8, linea arancione).

Per ognuna di essi, è stata misurata una profondità media a cui corrisponde un errore relativo pari a circa il 18% (Figura 9.9 e Tabella 9.14). Per ridurre questo gap, i quattro prototipi sono stati successivamente fabbricati settando un valore di *Slicing* e *Hatching distance* rispettivamente pari a 1 μm e 0,5 μm . Dalle Figure 9.8 e 9.9 si può notare che, al diminuire della *Slicing distance*, le profondità reali sono più simili a quelle nominali. Ciò è dovuto al fatto che, al diminuire di questa diminuisce la distanza lungo l'asse z tra i centri di due voxel adiacenti. Questo genera:

- una maggiore sovrapposizione tra voxel, quindi una maggiore polimerizzazione e di conseguenza un minore ritiro del materiale;
- una maggiore risoluzione assiale e quindi una maggiore accuratezza di stampa in termini di profondità delle micro-cavità.

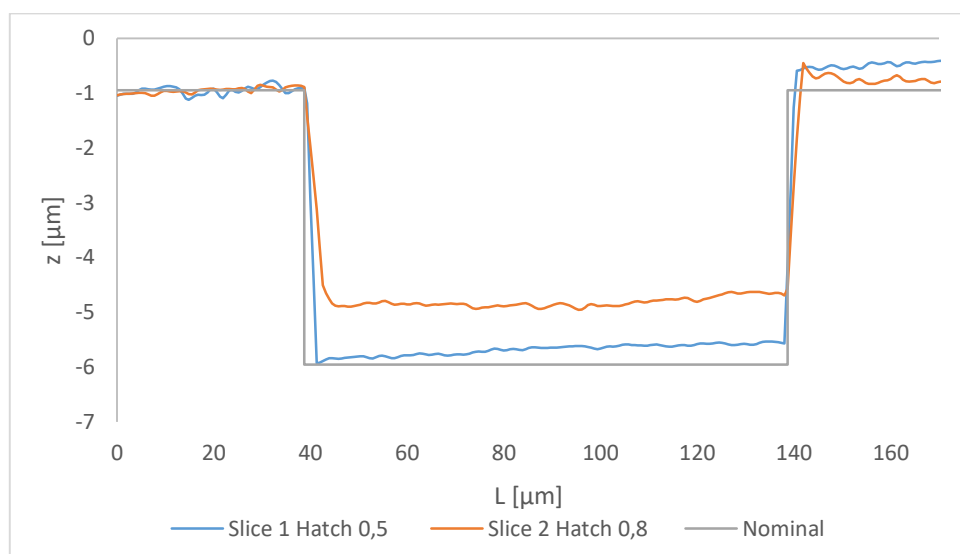


Figura 9.8. Profilo superficiale di una cavità del prototipo Run1 fabbricato con due set di parametri di processo confrontato con il profilo nominale.

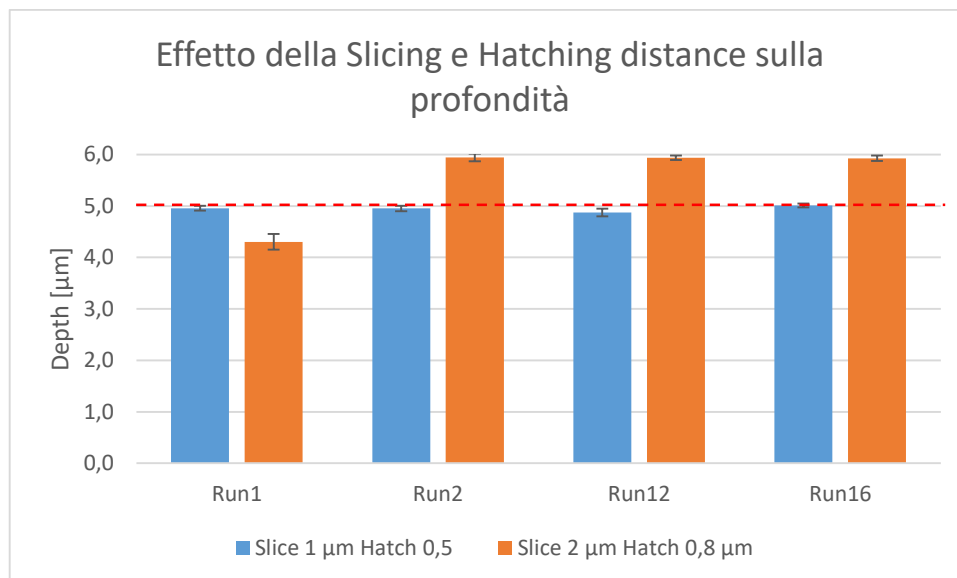


Figura 9.9. Effetto della Slicing distance sulla profondità delle micro-cavità dei prototipi con profilo piano e profondità nominale pari a 5 μm ; la linea tratteggiata rappresenta il valore nominale di profondità.

Campione	Prof. Sett1 [μm]	Errore relativo [%]	Prof. Sett2 [μm]	Errore relativo [%]
Run1	4,304	13,92	4,956	0,89
Run2	5,944	18,87	4,952	0,95
Run12	5,937	18,75	4,872	2,55
Run16	5,927	18,55	5,012	0,23

Tabella 9.14. Valori medi di profondità delle micro-cavità per prototipo, al variare dei parametri di processo.

In conclusione, al diminuire della *Slicing* e della *Hatching distance* aumenta l'accuratezza di stampa. Per questo motivo, per ogni superficie micro-strutturata caratterizzata da cavità di profondità nominale pari a 5 μm , è stato scelto il set di parametri di processo caratterizzato da una *Slicing* e una *Hatching distance* rispettivamente pari a 1 μm e 0,5 μm , nonostante il maggiore tempo di fabbricazione richiesto (Tabella 9.15).

Campione	SS	BS	AR	AD [%]	Slice distance [μm]	Hatch distance [μm]
Run1	Circle	Flat	0,05	5	1	0,5
Run2	Square	Flat	0,05	50	1	0,5
Run3	Circle	Curved	0,05	50	1	0,5
Run4	Square	Pointed	0,05	5	1	0,5
Run5	Circle	Flat	0,5	50	2	0,8
Run6	Square	Flat	0,5	5	2	0,8
Run7	Circle	Curved	0,5	5	2	0,8
Run8	Square	Pointed	0,5	50	2	0,8
Run9	Circle	Flat	0,275	27,5	2	0,8
Run10	Circle	Flat	0,275	27,5	2	0,8
Run11	Circle	Flat	0,275	27,5	2	0,8
Run12	Circle	Flat	0,05	50	1	0,5
Run13	Circle	Flat	0,5	5	2	0,8
Run14	Circle	Curved	0,05	5	1	0,5
Run15	Circle	Curved	0,5	50	2	0,8
Run16	Square	Flat	0,05	5	1	0,5

Run17	Square	Flat	0,5	50	2	0,8
Run18	Square	Pointed	0,05	50	1	0,5
Run19	Square	Pointed	0,5	5	2	0,8

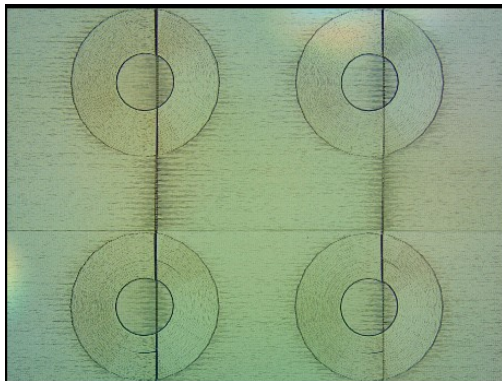
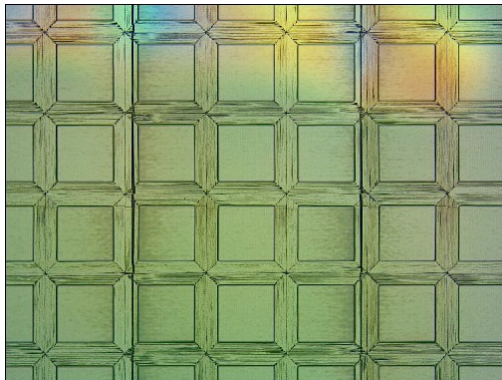
Tabella 9.15. Parametri di processo settati per ogni prototipo micro-strutturato.

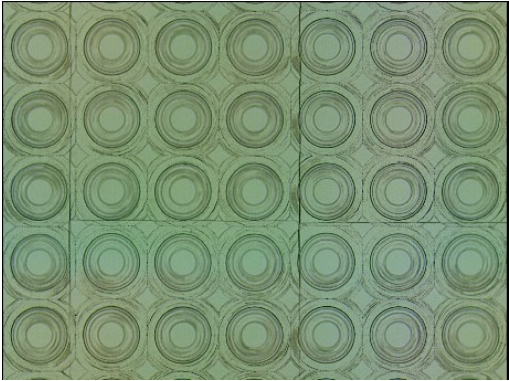
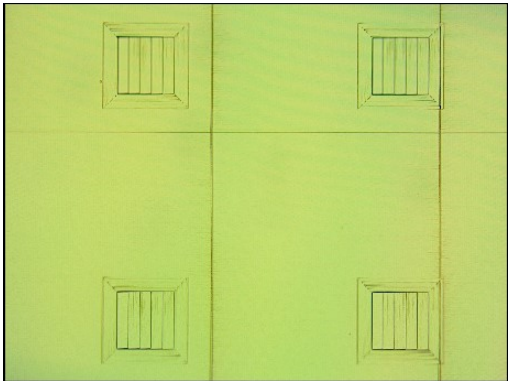
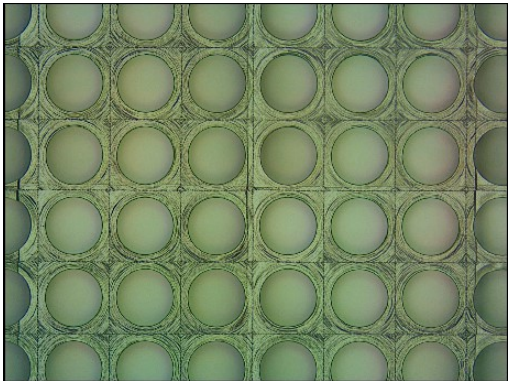
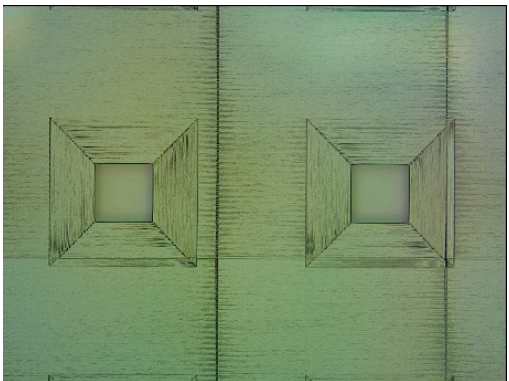
9.5.2 I parametri geometrici

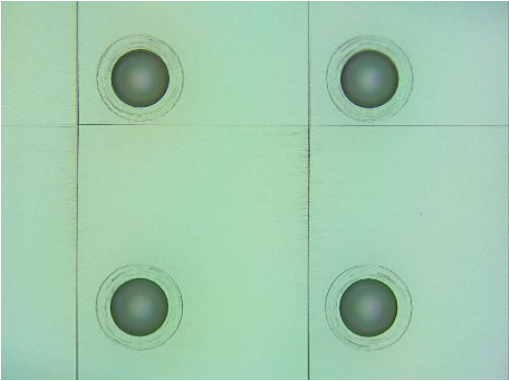
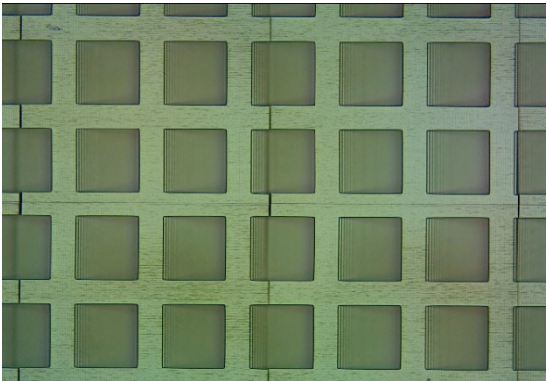
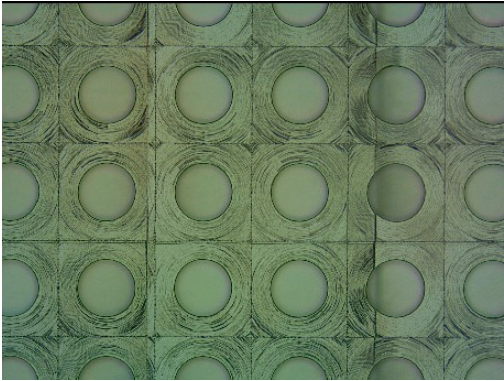
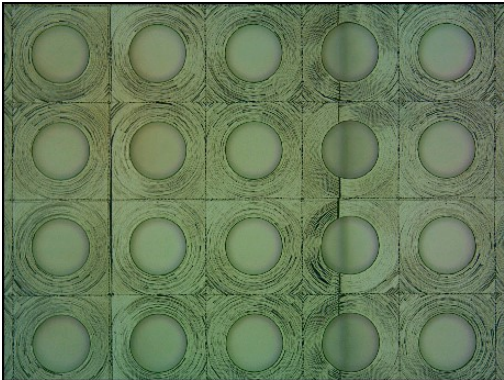
Per ogni campione fabbricato sono state valutate 20 micro-cavità in 5 differenti zone (4 micro-strutture per ognuna di esse). Sono stati misurati, per ogni micro-cavità - i valori dei seguenti parametri geometrici:

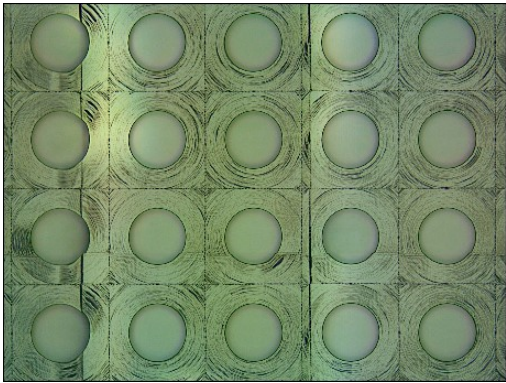
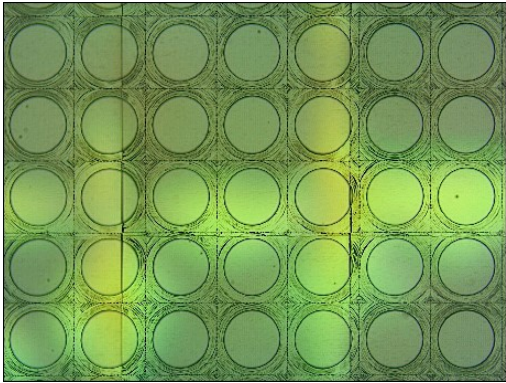
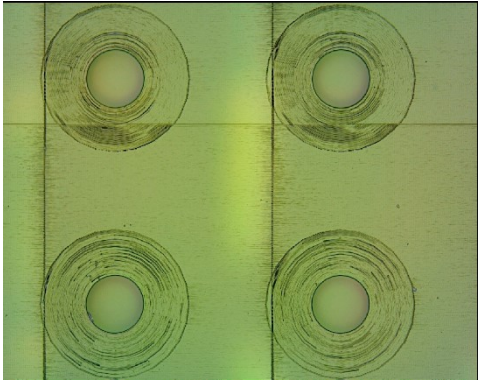
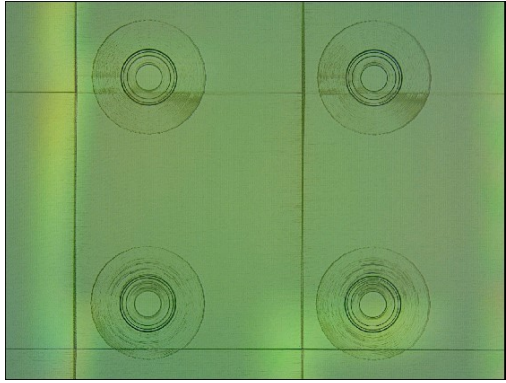
- profondità;
- larghezza (diametro o lato) lungo x e lungo y sulla superficie superiore;
- passo lungo x e lungo y;
- Aspect Ratio;
- Area Density.

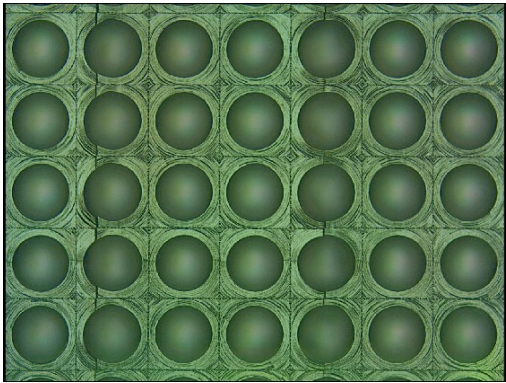
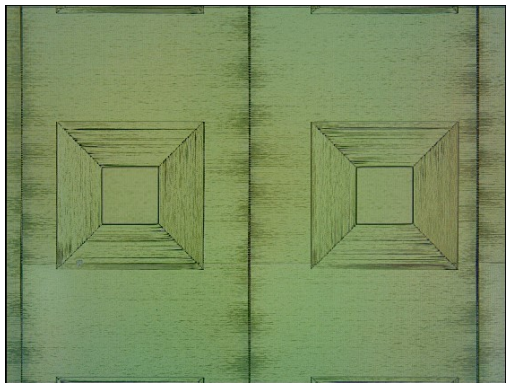
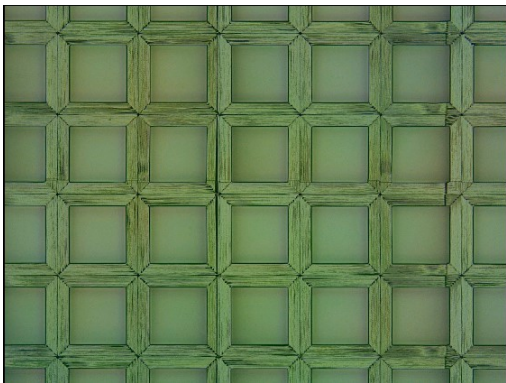
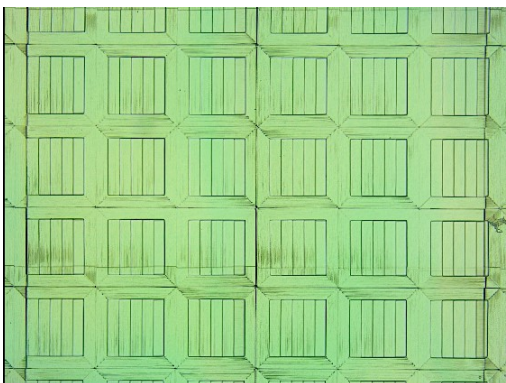
Nella Tabella seguente si può osservare una delle 5 zone acquisite per ogni prototipo micro-strutturato.

Run	Immagine della superficie acquisita
Run1	
Run2	

Run3	
Run4	
Run5	
Run6	

Run7	
Run8	
Run9	
Run10	

Run11	 A micrograph showing a 5x5 grid of 25 circular features. Each feature has a dark outer ring and a lighter center. The features are arranged in a regular pattern on a textured background.
Run12	 A micrograph showing a 5x5 grid of 25 circular features. The features are arranged in a regular pattern. There is a noticeable color gradient across the image, with the left side being darker and the right side being lighter.
Run13	 A micrograph showing a 2x2 grid of 4 circular features. Each feature has a dark outer ring and a lighter center. The features are arranged in a regular pattern on a textured background.
Run14	 A micrograph showing a 2x2 grid of 4 circular features. The features are arranged in a regular pattern. There is a noticeable color gradient across the image, with the left side being darker and the right side being lighter.

Run15	
Run16	
Run17	
Run18	

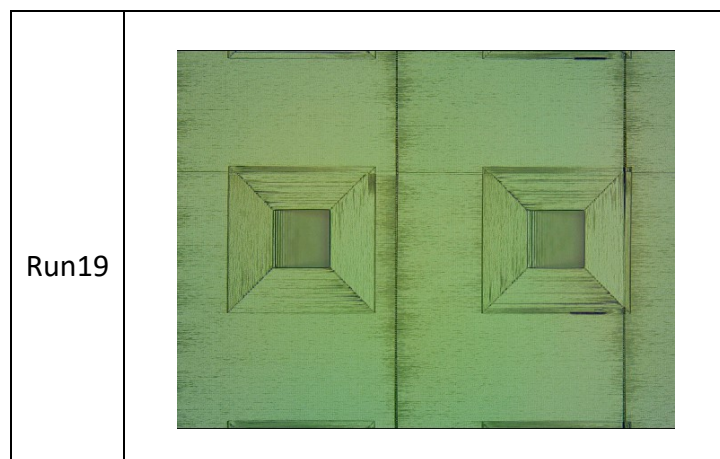
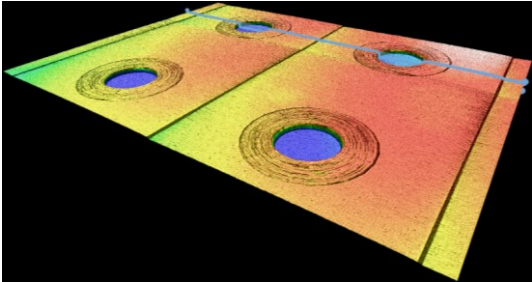
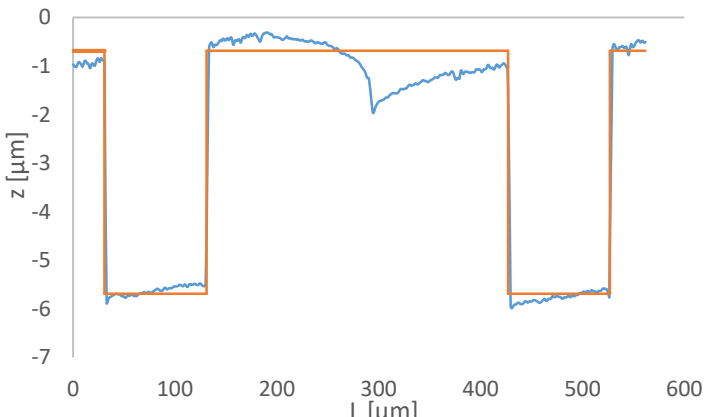
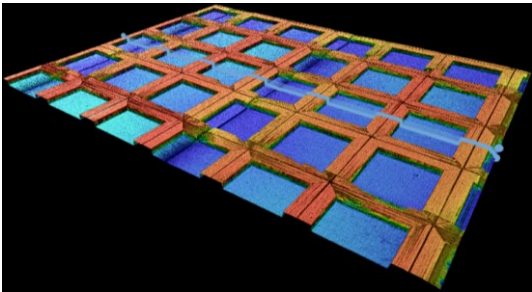
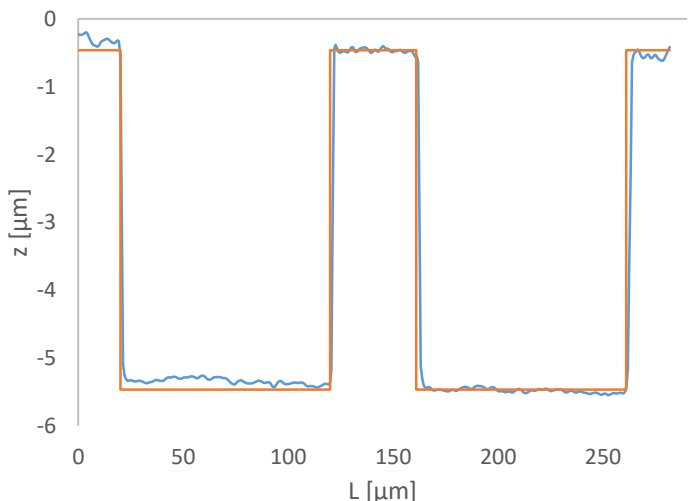
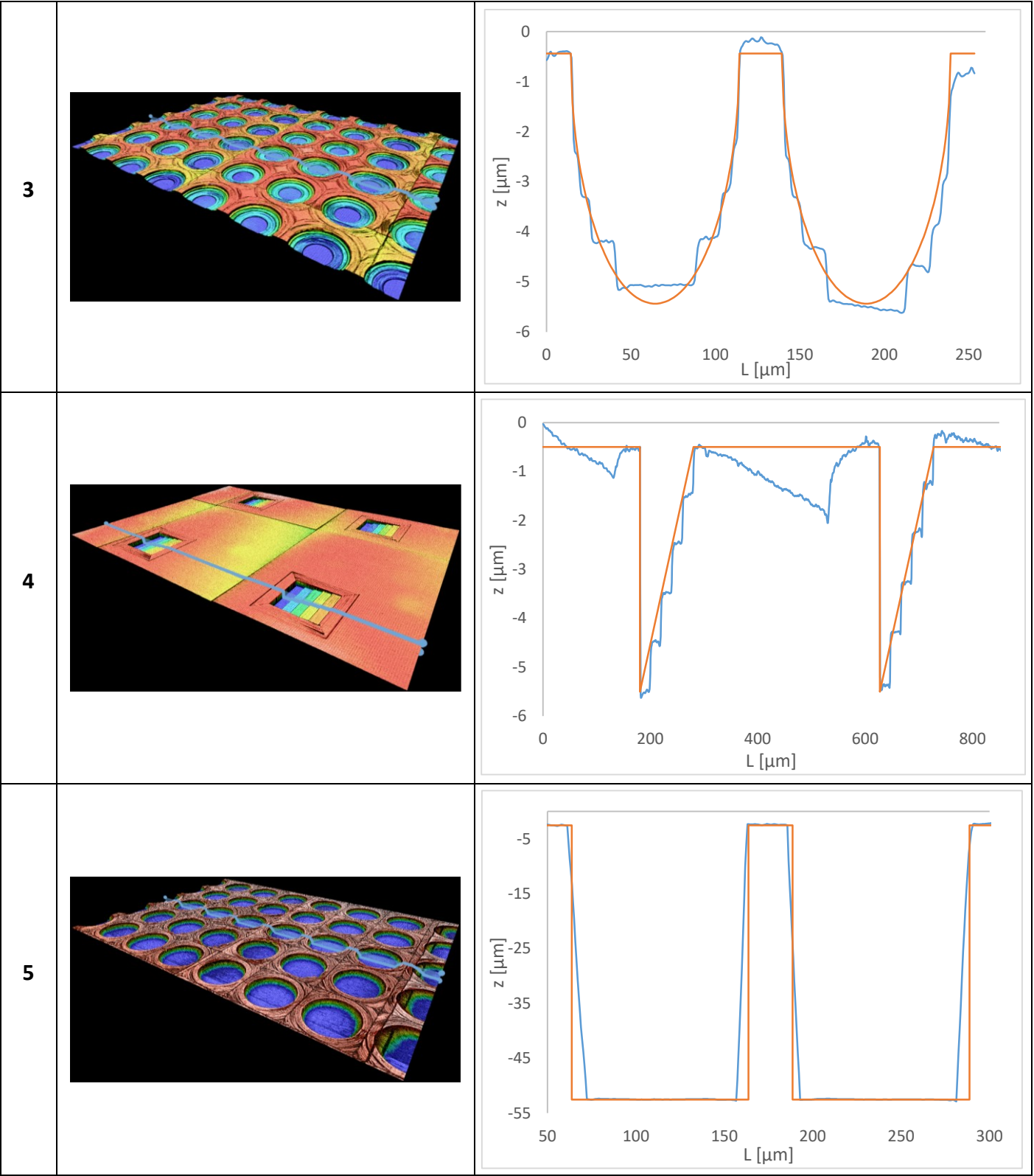


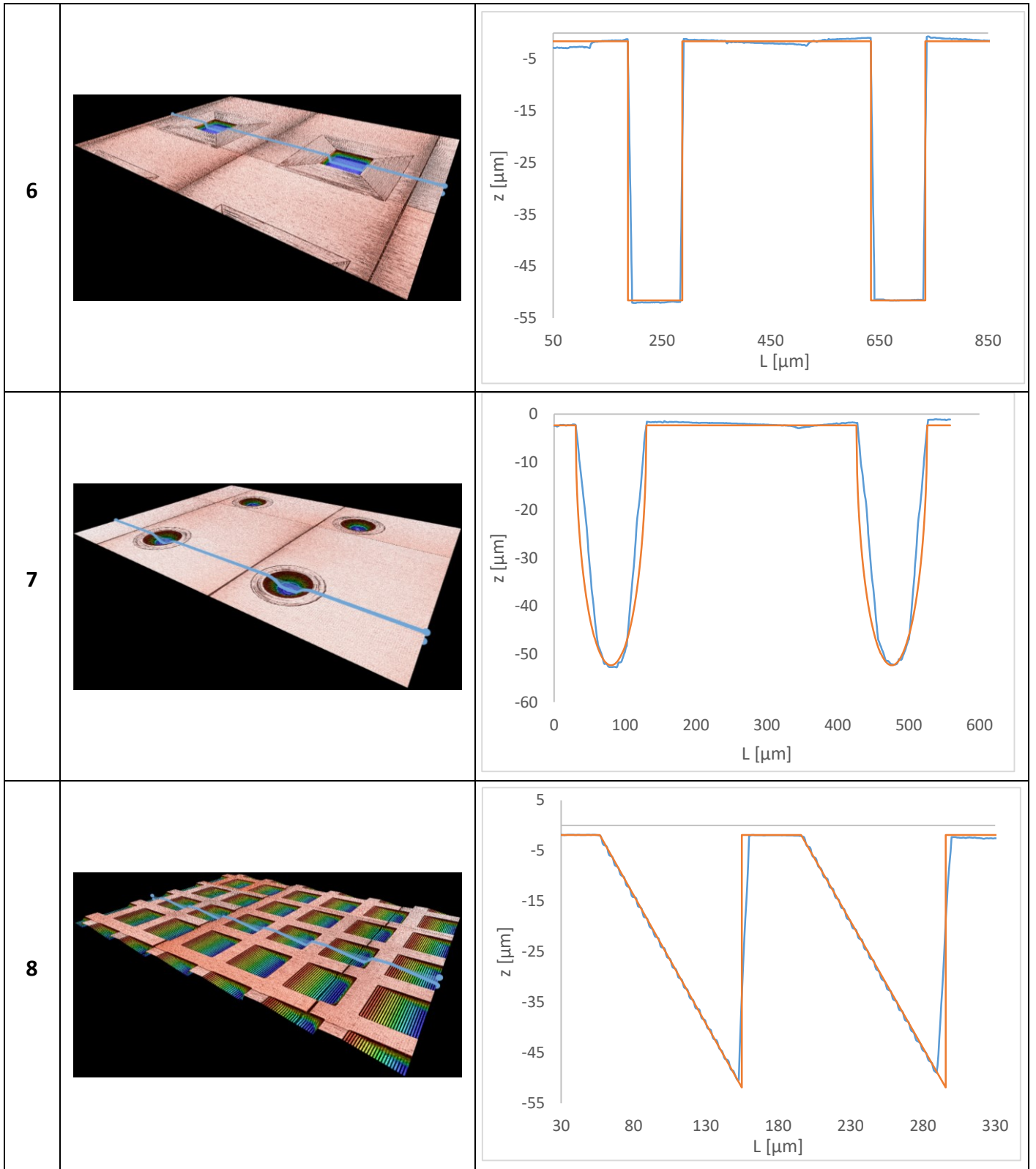
Tabella 9.16. Porzioni di superficie - acquisite con lo strumento 3D - di area pari a $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$.

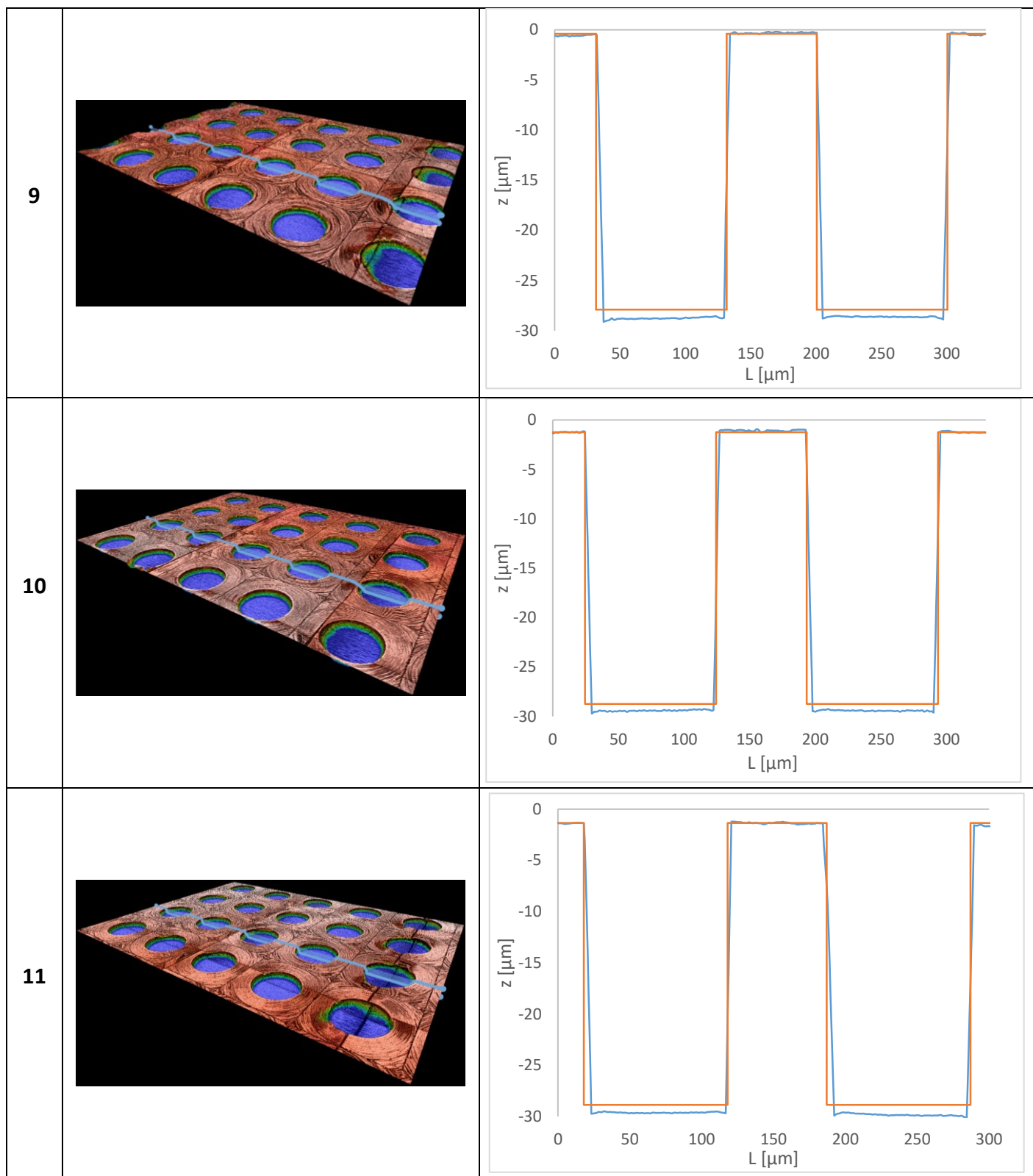
Sono stati confrontati i valori reali con i valori nominali, in modo da verificare l'accuratezza, la precisione e replicabilità del processo.

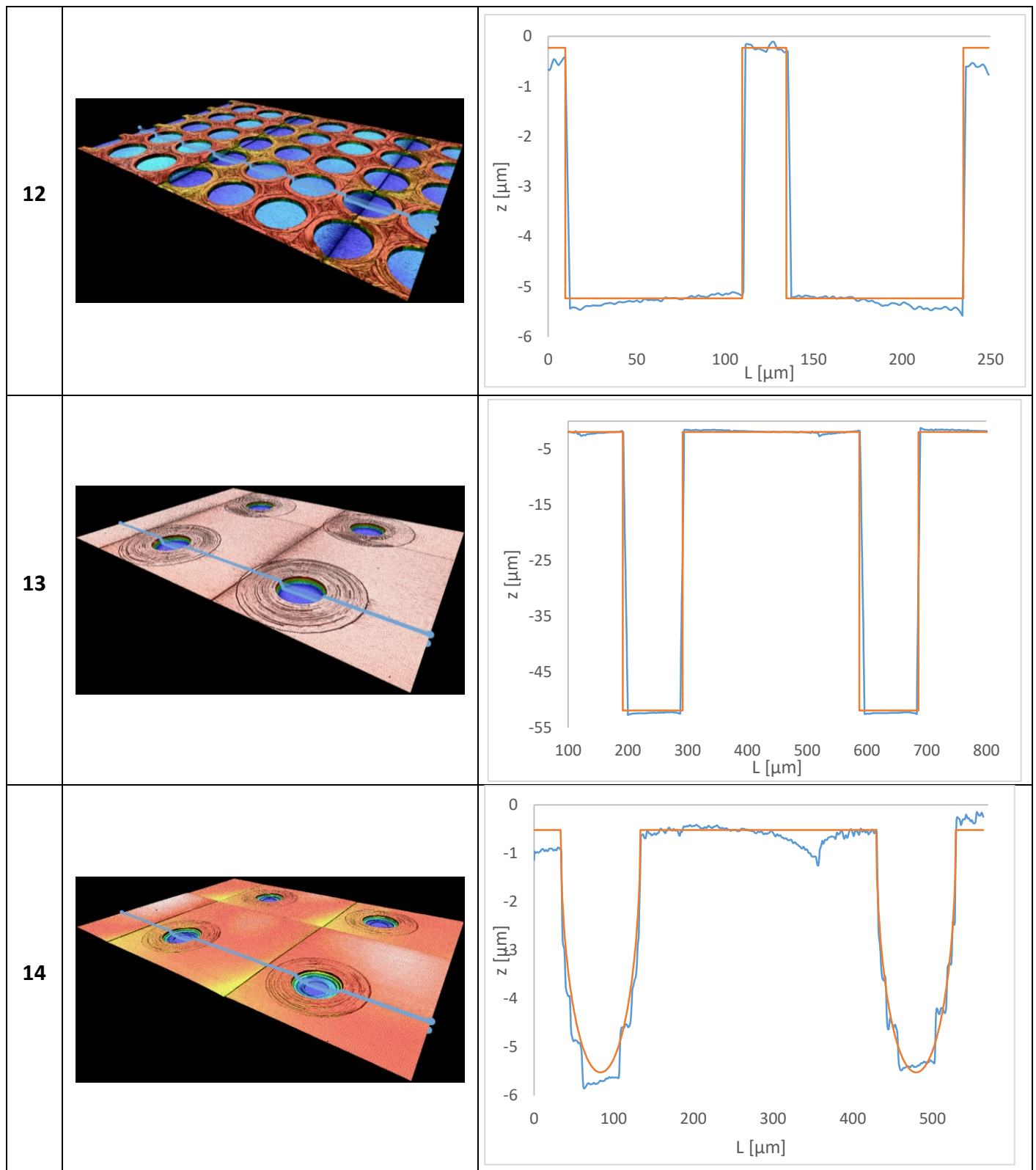
Di seguito le immagini relative ad una porzione della superficie di un prototipo associata al profilo superficiale reale e nominale di essa.

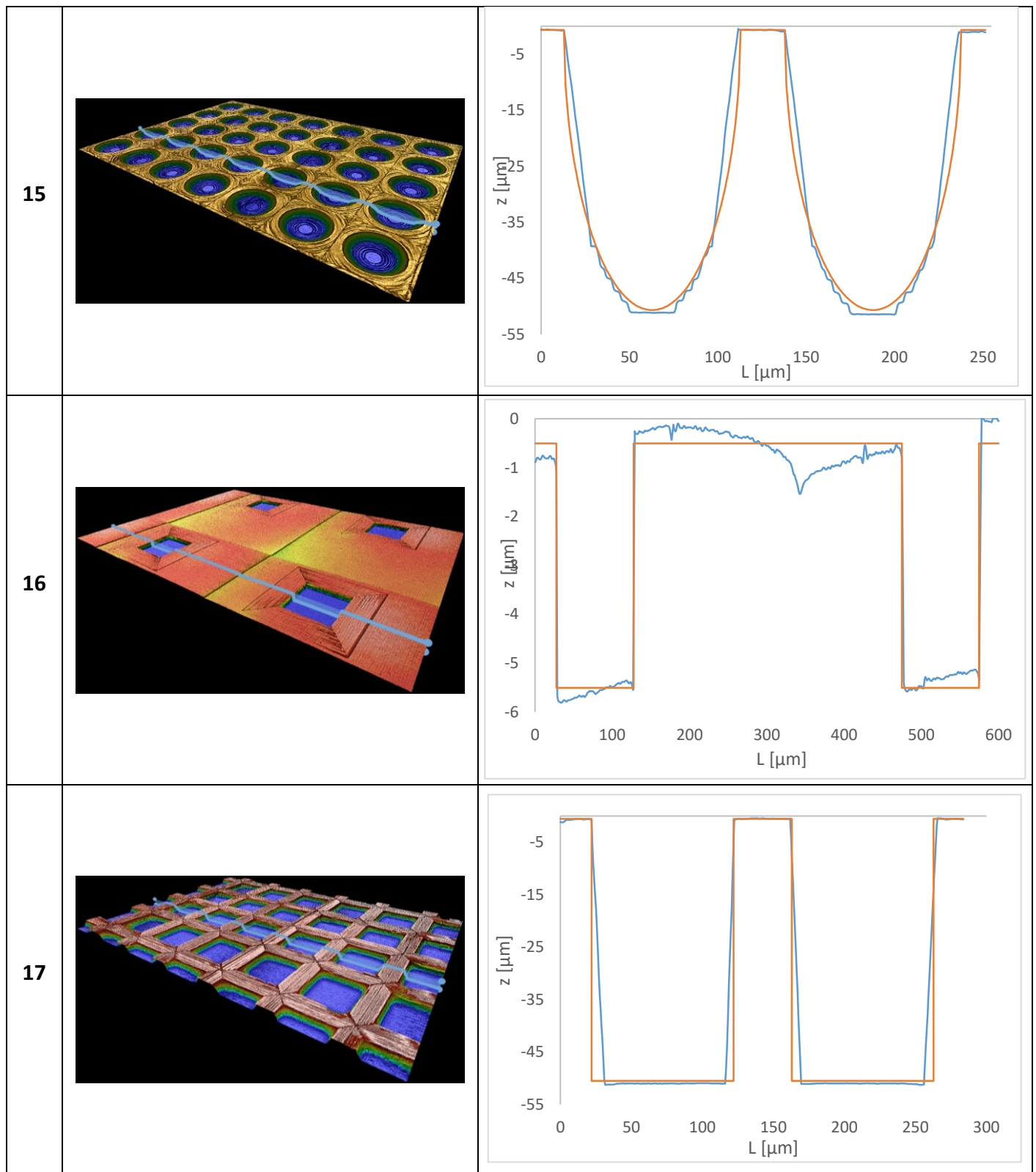
Run	Campione	Profilo superficiale reale e nominale
1		
2		











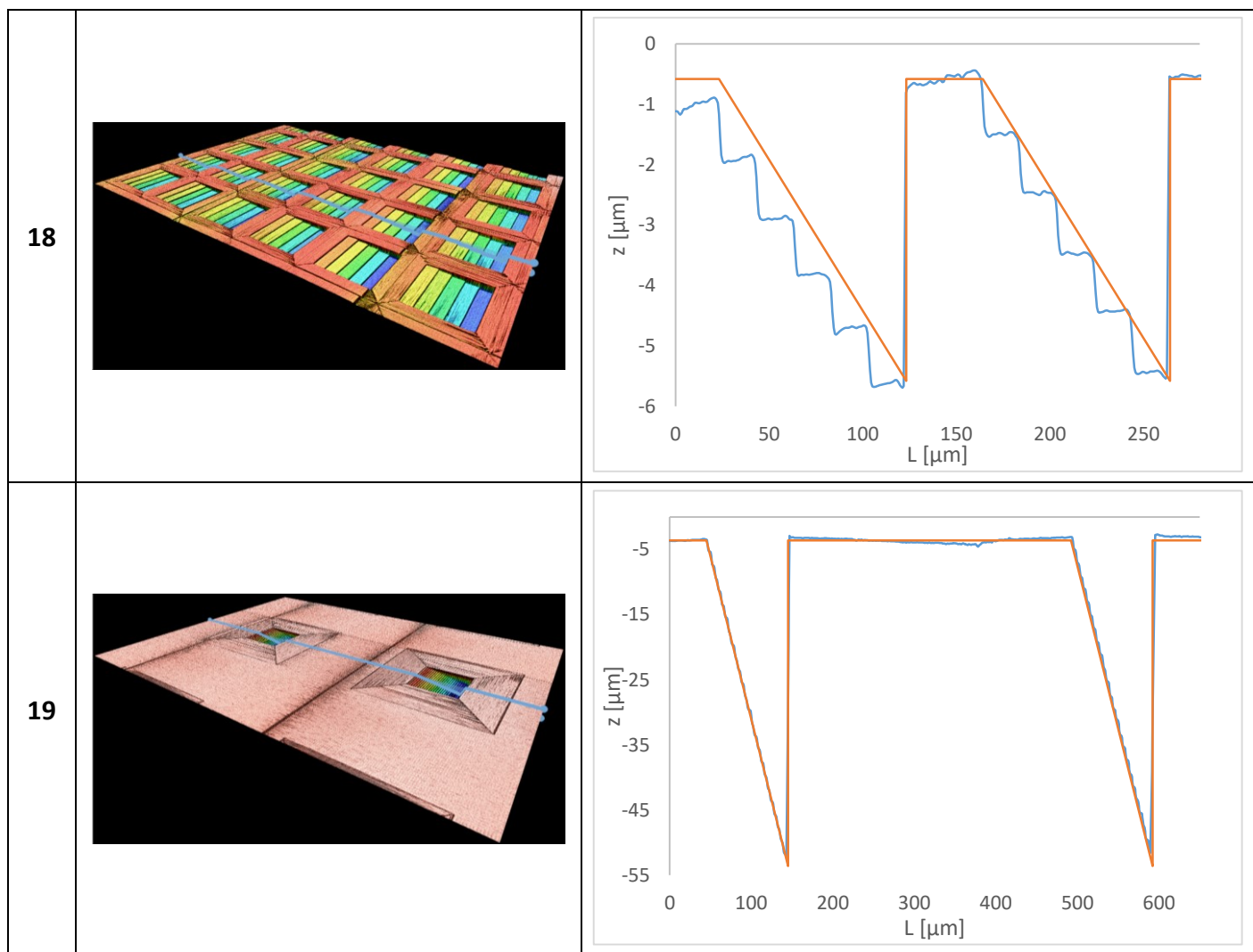


Tabella 9.17. Porzione di superficie acquisita e corrispondente profilo superficiale per ogni prototipo micro-strutturato.

Di seguito i risultati delle misurazioni dei provini destinati alle prove di attrito.

9.5.2.1 La profondità

Per ogni prototipo è stata valutata la profondità di 20 micro-cavità, da cui è stato determinato il valore medio e la deviazione standard (Figura 9.10).

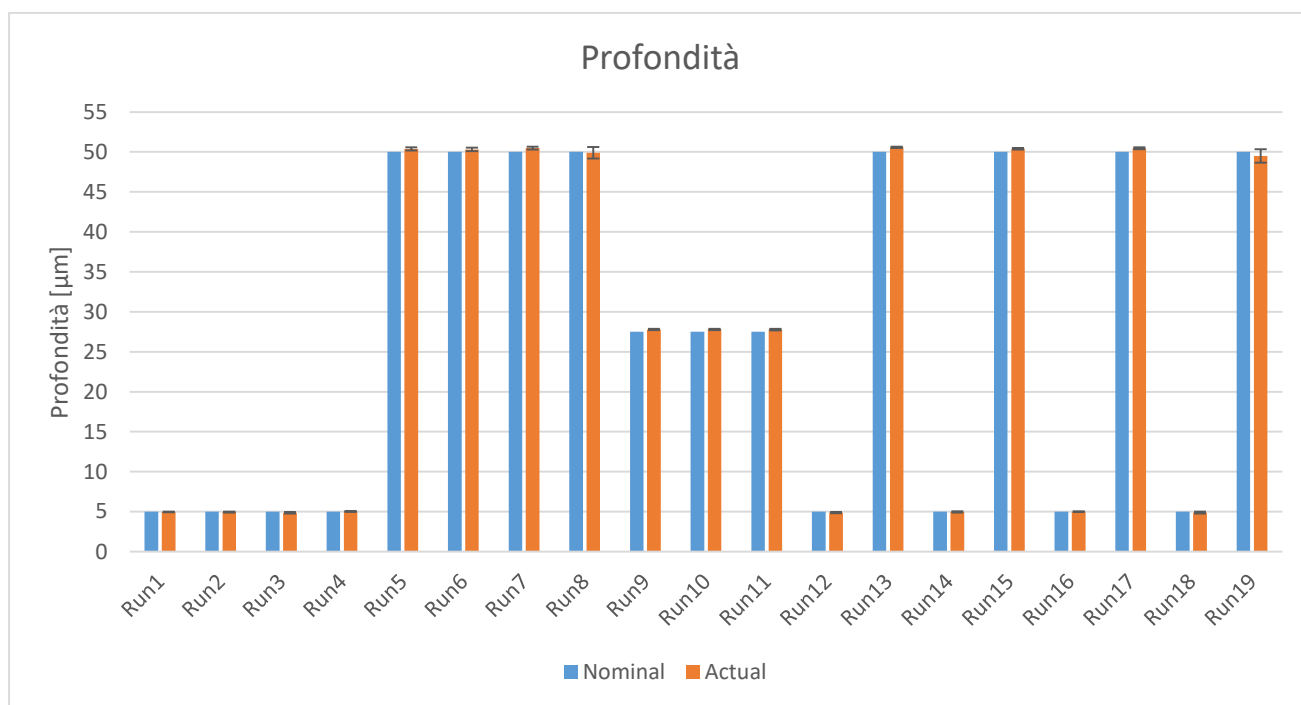


Figura 9.10. Valori medi di profondità e corrispondenti deviazioni standard rappresentativi di 20 microcavità per prototipo; in blu le barre relative ai valori nominali.

Campione	Profondità nom. [µm]	Profondità reale [µm]	Dev. Stand.	Errore relativo [%]
Run1	5	4,910	0,202	1,805
Run2	5	4,952	0,055	0,953
Run3	5	4,862	0,094	2,766
Run4	5	5,026	0,062	0,514
Run5	50	50,360	0,205	0,721
Run6	50	50,307	0,226	0,614
Run7	50	50,484	0,180	0,968
Run8	50	49,896	0,735	0,208
Run9	27,5	27,797	0,076	1,079
Run10	27,5	27,802	0,084	1,099
Run11	27,5	27,779	0,107	1,016
Run12	5	4,872	0,044	2,550
Run13	50	50,579	0,084	1,158
Run14	5	4,952	0,074	0,967
Run15	50	50,392	0,114	0,783
Run16	5	5,012	0,039	0,231
Run17	50	50,446	0,128	0,893
Run18	5	4,882	0,130	2,356
Run19	50	49,494	0,831	1,012

Tabella 9.18. Valor medio, deviazione standard ed errore relativo di profondità per ogni prototipo fabbricato.

I valori medi di profondità sono prossimi al valore target di 5 µm, e le deviazioni standard sono modeste (Figura 9.11, Tabella 9.18). Ciò significa rispettivamente che, in termini di profondità:

- l'accuratezza di processo è elevata (il maggiore scostamento assoluto è inferiore a $0,138\text{ }\mu\text{m}$);
- le micro-cavità hanno una profondità molto simile tra loro, quindi la precisione di processo è notevole.

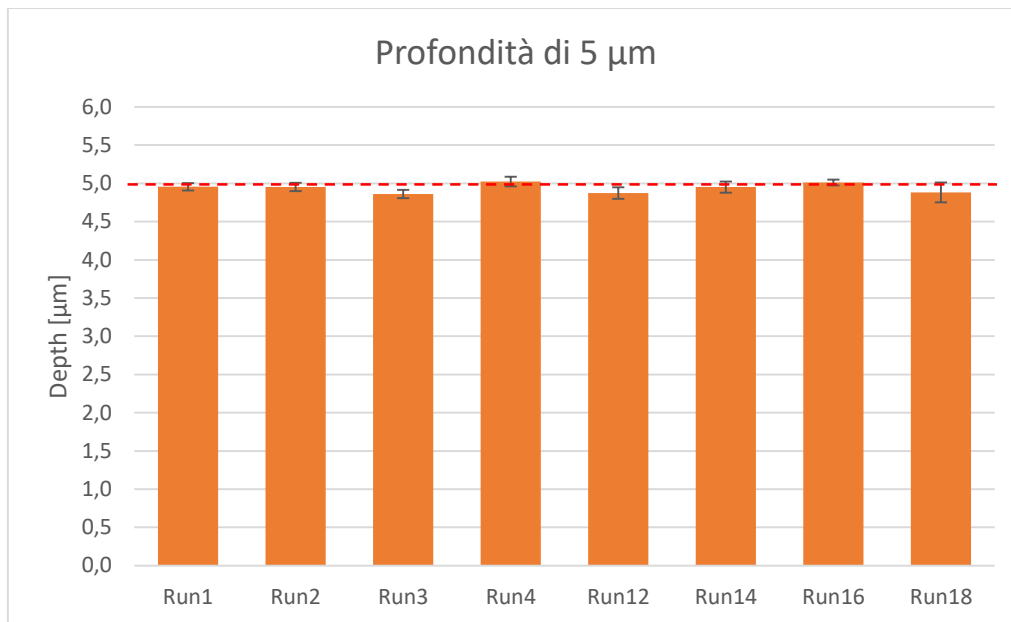


Figura 9.11. Valori medi di profondità e deviazioni standard corrispondenti dei campioni aventi micro-strutture di profondità nominale pari a $5\text{ }\mu\text{m}$; la linea tratteggiata in rosso rappresenta il valore nominale di profondità.

Dalla Figura sottostante si può osservare che i valori medi di profondità corrispondenti ai 3 prototipi replicati sono molto simili tra di loro - pari a $27,797\text{ }\mu\text{m}$, $27,802\text{ }\mu\text{m}$ e $27,779\text{ }\mu\text{m}$ – indicativi di un'elevata replicabilità.

Inoltre sono prossimi al valore target – pari a $27,5\text{ }\mu\text{m}$ – infatti l'errore relativo è circa pari all' 1%. Quindi si può affermare che l'accuratezza è elevata. Inoltre, le deviazioni standard sono modeste, significative di un'elevata precisione.

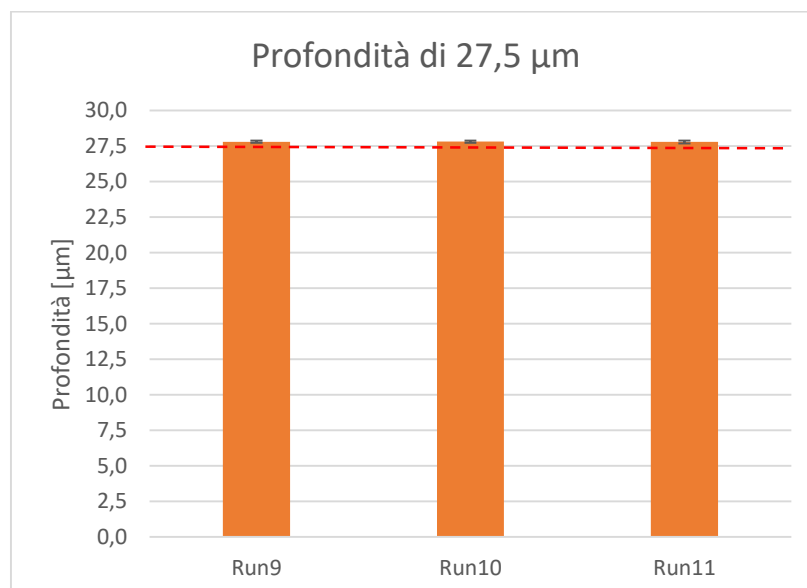


Figura 9.12. Valori medi di profondità e deviazioni standard corrispondenti dei campioni aventi micro-strutture di profondità nominale pari a 27,5 µm; la linea tratteggiata in rosso rappresenta il valore nominale di profondità.

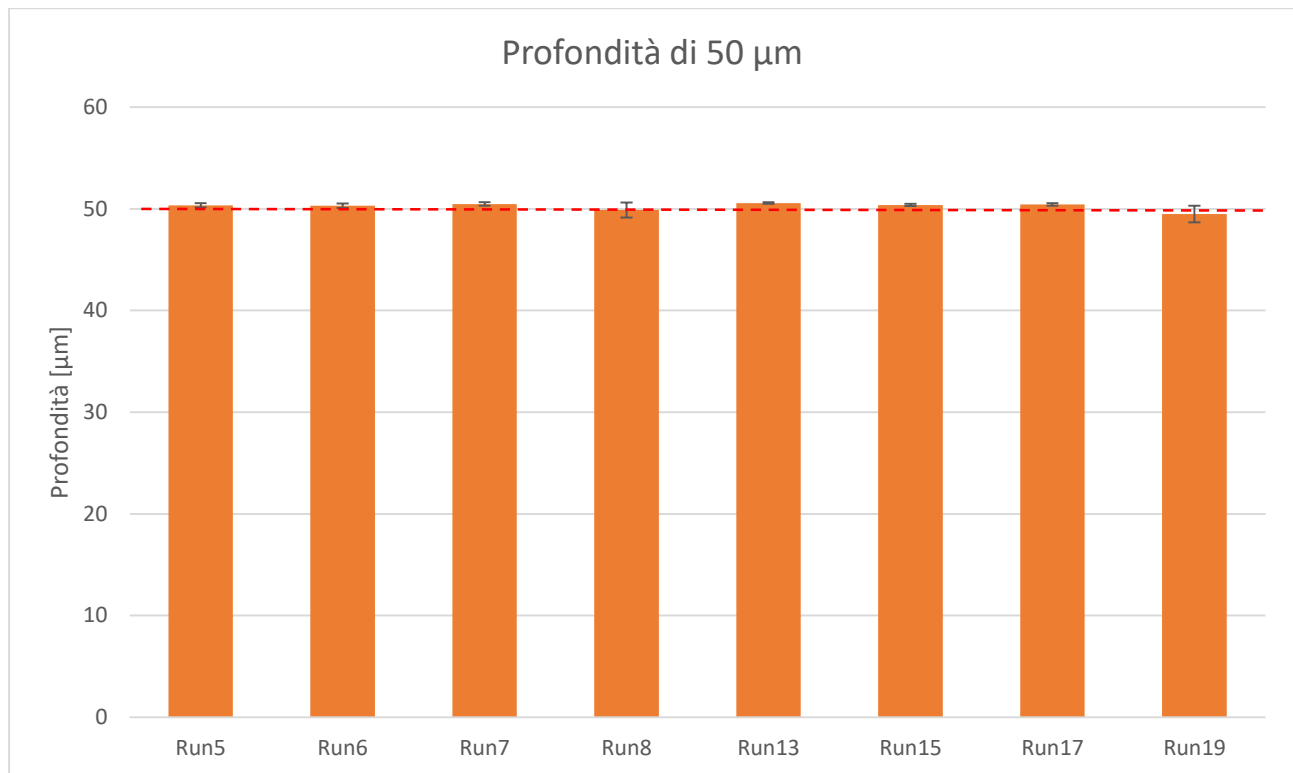


Figura 9.13. Valori medi di profondità e deviazioni standard corrispondenti dei campioni aventi micro-strutture di profondità nominale pari a 50 µm; la linea rossa tratteggiata rappresenta il valore target di profondità.

Anche per quanto riguarda i prototipi aventi micro-cavità con una profondità nominale di 50 µm si possono osservare valori medi simili al valore nominale e delle deviazioni standard limitate.

In conclusione, in termini di profondità, si può affermare che accuratezza, precisione e replicabilità di processo sono elevate.

9.5.2.2 La larghezza

Successivamente è stato quantificata la larghezza delle cavità lungo l'asse x e lungo l'asse y. Da questi due valori è stato determinato il valor medio. Sono stati quindi ottenuti 20 valori di larghezza per ogni prototipo, da cui è stato determinato il valore medio e la varianza (Figura 9.14).

Dalla Figura sottostante si può evidenziare il fatto che i valori medi sono compresi tra 99,5 µm e 101,0 µm, comparabili con il valore target di 100 µm e con la massima *Slicing distance* imposta (Tabella 9.19). L'errore relativo corrispondente è pari a $0,057 \div 0,979$ %. Di conseguenza, in termini di larghezza delle micro-cavità, l'accuratezza di stampa si dimostra elevata.

Inoltre, la varianza per ciascun prototipo è di bassa entità, infatti i valori di deviazione standard sono compresi tra 0,016 e 0,576 µm. Quindi, anche la precisione di processo si è dimostra notevole.

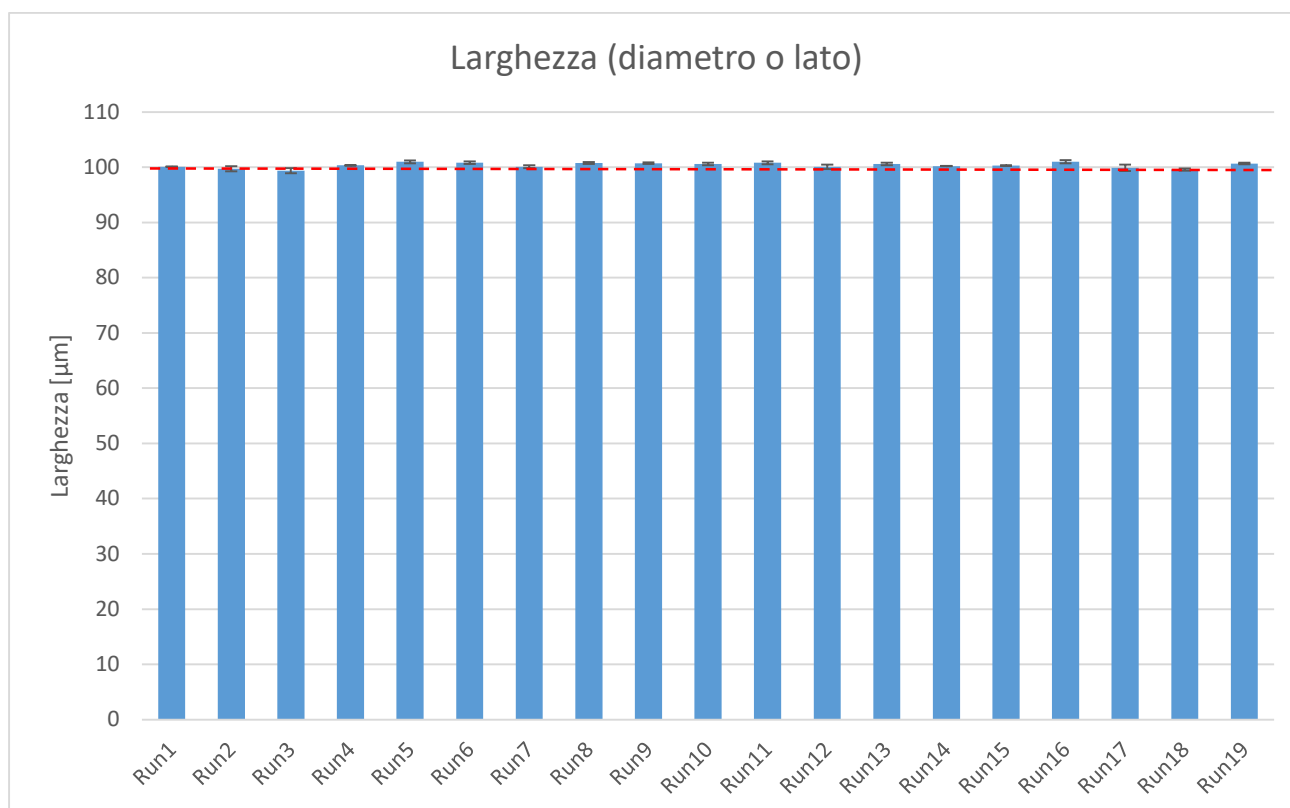


Figura 9.14. Confronto tra il valore nominale e quello reale del parametro di lunghezza, inteso come il lato o il diametro della base superiore delle micro-cavità.

Campione	Larghezza [μm]	Deviazione standard	Errore relativo [%]
Run1	100,085	0,025	0,085
Run2	99,711	0,441	0,289
Run3	99,388	0,465	0,612
Run4	100,326	0,030	0,326
Run5	100,979	0,269	0,979
Run6	100,820	0,211	0,820
Run7	100,073	0,270	0,073
Run8	100,762	0,187	0,762
Run9	100,713	0,147	0,713
Run10	100,576	0,218	0,576
Run11	100,795	0,270	0,795
Run12	100,057	0,401	0,057
Run13	100,578	0,241	0,578
Run14	100,200	0,016	0,200
Run15	100,283	0,016	0,283
Run16	100,992	0,276	0,992
Run17	99,896	0,576	0,104
Run18	99,574	0,181	0,426
Run19	100,659	0,135	0,659

Tabella 9.19. Valor medio, deviazione standard ed errore relativo corrispondenti alle superfici micro-strutturate fabbricate.

9.5.2.3 L'Area Density

Dopo aver determinato la larghezza delle cavità, è stato determinato il passo lungo l'asse x e lungo l'asse y di esse. Mediante il prodotto tra queste due distanze, è stata calcolata l'area della superficie che circonda ciascuna struttura. Successivamente è stata ottenuta l'Area Density attraverso il rapporto tra l'area della superficie orizzontale superiore con l'area che la circonda.

Sono stati ottenuti 20 valori di Area Density per prototipo, da cui è stato calcolato il valore medio e la deviazione standard. Infine è stato determinato l'errore relativo (Figura 9.15, Tabella 54).

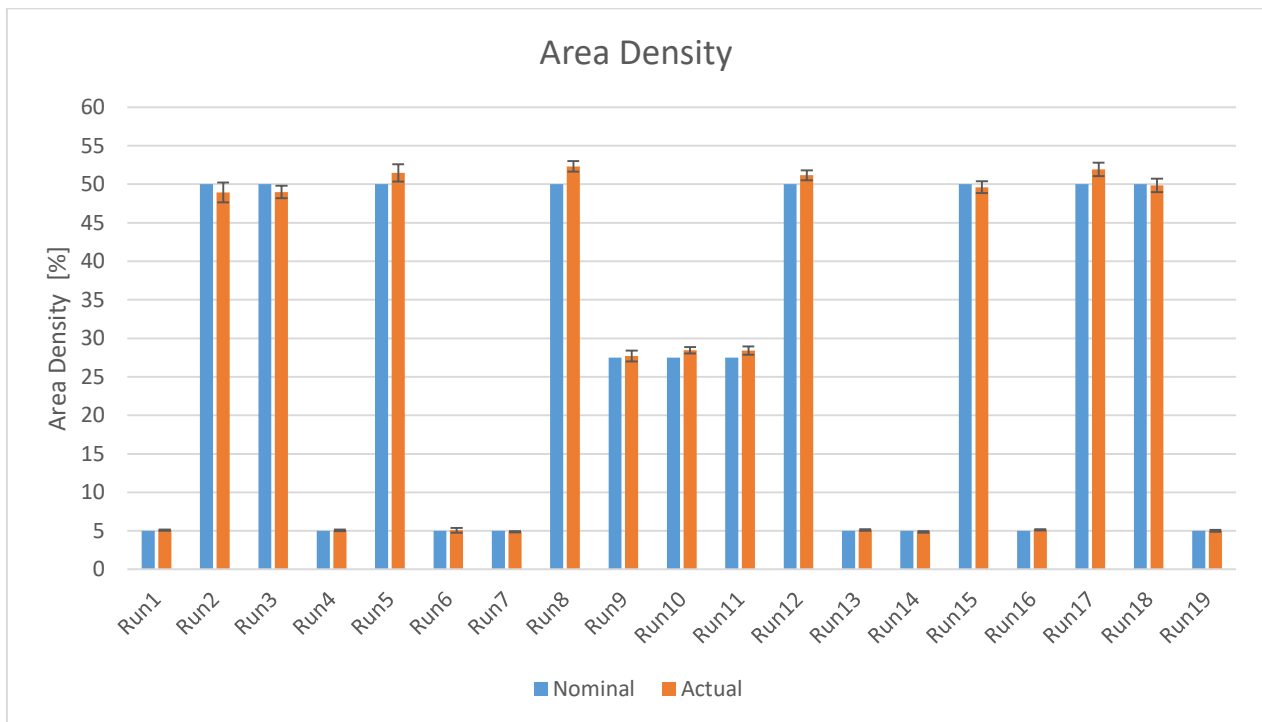


Figura 9.15. Valori medi di Area Density e corrispondenti deviazioni standard rappresentativi di 20 micro-cavità per prototipo; in blu le barre relative ai valori nominali.

Campione	AD nominale [%]	AD reale [%]	Deviazione standard	Errore relativo [%]
Run1	5	5,100	0,079	1,991
Run2	50	48,943	1,279	2,114
Run3	50	48,981	0,818	2,038
Run4	5	5,072	0,107	1,438
Run5	50	51,482	1,120	2,964
Run6	5	5,081	0,319	1,614
Run7	5	4,869	0,086	2,615
Run8	50	52,311	0,679	4,621
Run9	27,5	27,702	0,709	0,736
Run10	27,5	28,455	0,412	3,473
Run11	27,5	28,402	0,526	3,281
Run12	50	51,161	0,630	2,322
Run13	5	5,119	0,092	2,382
Run14	5	4,869	0,110	2,625
Run15	50	49,616	0,779	0,768
Run16	5	5,112	0,084	2,237

Run17	50	51,915	0,878	3,831
Run18	50	49,847	0,888	0,307
Run19	5	5,020	0,121	0,395

Tabella 9.20. Valore target, valor medio, deviazione standard ed errore relativo di Area Density per ogni prototipo fabbricato.

I valori reali sono prossimi a quelli nominali, infatti l'errore relativo è compreso tra 0,307 e 3,8 %. Quindi la discrepanza è accettabile, significativa di un'elevata accuratezza di stampa.

Anche la precisione si dimostra considerevole, infatti la varianza è compresa tra 0,079 e 1,279.

In aggiunta, i tre replicati sono caratterizzati da un valor medio compreso tra 27,702 e 28,444 %, indicativo di un'elevata replicabilità di processo.

9.5.2.4 L'Aspect Ratio

Una volta determinati i valori di larghezza e profondità per ogni micro-cavità, è stato calcolato l'Aspect Ratio, rapportando la profondità alla larghezza. Dei 20 valori per prototipo è stato determinato il valore medio e la deviazione standard (Figura 9.16, Tabella 9.21).

Dai risultati delle misurazioni si è potuto osservare che:

- i valori medi sono molto simili ai valori target corrispondenti, tant'è che l'errore relativo è compreso tra 0,216 e 1,677 %; significativo di un'elevata accuratezza di stampa;
- le deviazioni standard sono modeste, al limite pari a 1,019, indicative di un'elevata precisione di processo;
- i replicati mostrano un valore medio rispettivamente pari a 27,628 %, 27,560 % e 27,580 %, di conseguenza la replicabilità di stampa si dimostra elevata.

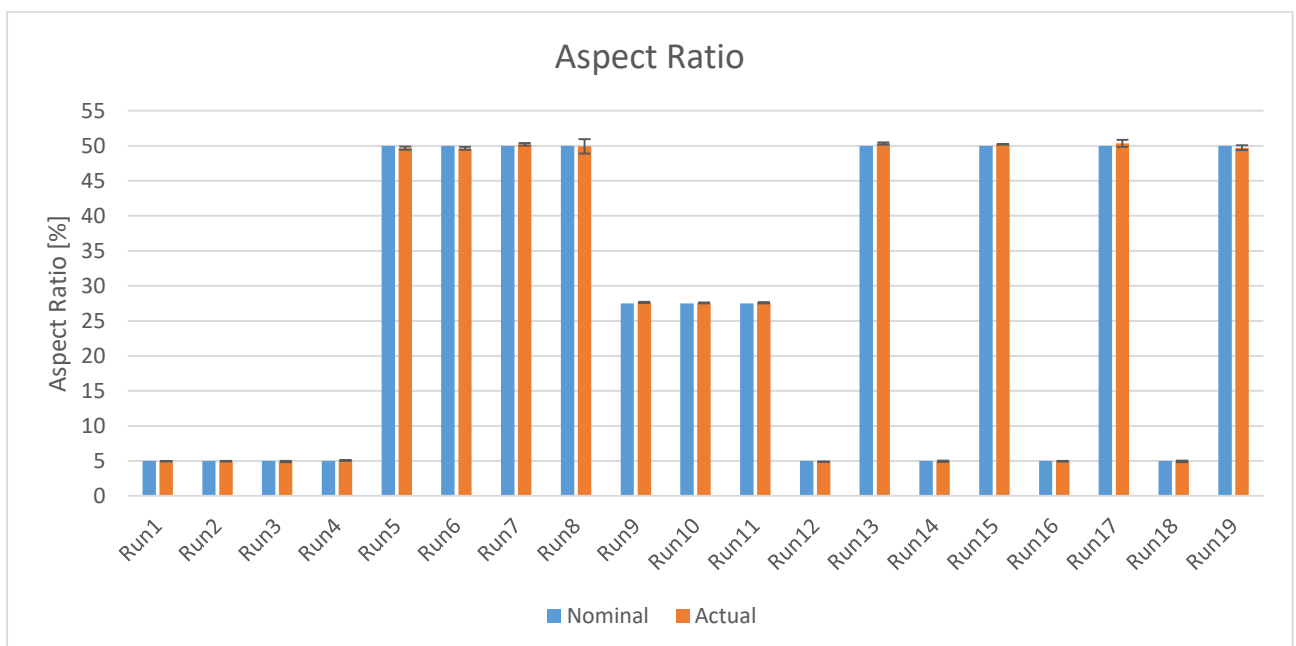


Figura 9.16. Valori medi di Aspect Ratio e corrispondenti deviazioni standard rappresentativi di 20 micro-cavità per prototipo; in blu le barre relative ai valori nominali.

Campione	AR nominale [%]	AR reale [%]	Deviazione standard	Errore relativo [%]
Run1	5	4,951	0,010	0,974
Run2	5	4,967	0,042	0,665
Run3	5	4,916	0,097	1,677
Run4	5	5,064	0,079	1,273
Run5	50	49,652	0,226	0,696
Run6	50	49,629	0,208	0,741
Run7	50	50,224	0,178	0,447
Run8	50	49,927	1,019	0,146
Run9	27,5	27,628	0,097	0,466
Run10	27,5	27,560	0,056	0,219
Run11	27,5	27,580	0,090	0,292
Run12	5	4,870	0,023	2,606
Run13	50	50,345	0,162	0,690
Run14	5	4,950	0,098	1,008
Run15	50	50,214	0,031	0,428
Run16	5	4,962	0,038	0,753
Run17	50	50,359	0,511	0,718
Run18	5	4,940	0,118	1,196
Run19	50	49,732	0,329	0,536

Tabella 9.21. Valore target, valor medio, deviazione standard ed errore relativo di Aspect Ratio per ogni prototipo fabbricato.

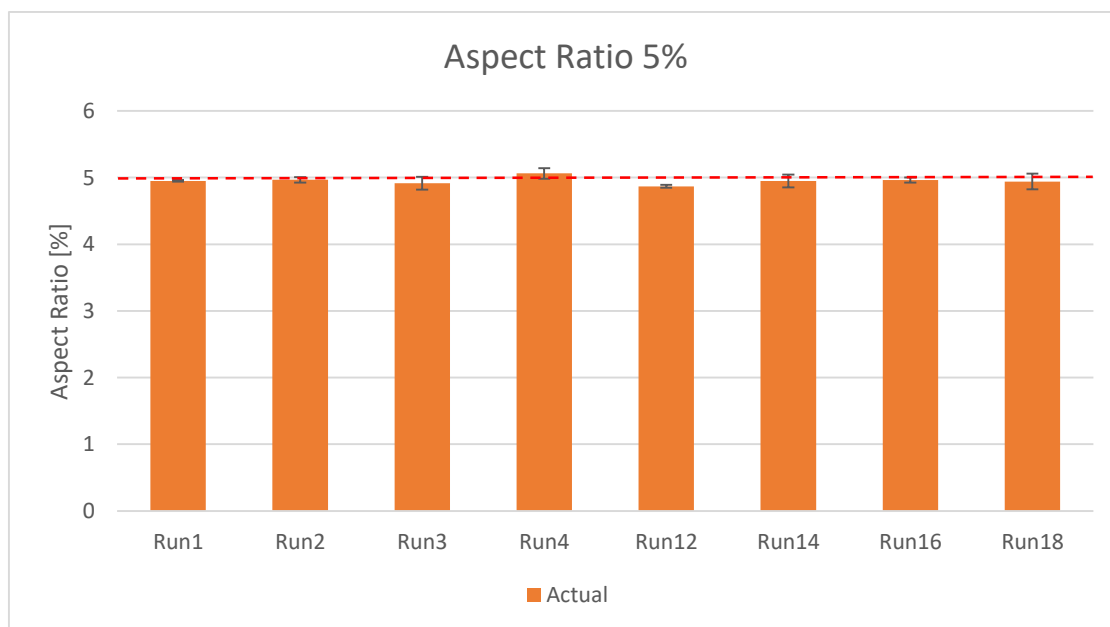


Figura 9.17. Valori medi di Aspect Ratio e deviazioni standard corrispondenti dei prototipi aventi micro-strutture di profondità nominale pari a 5 μm ; la linea tratteggiata in rosso rappresenta il valore target.

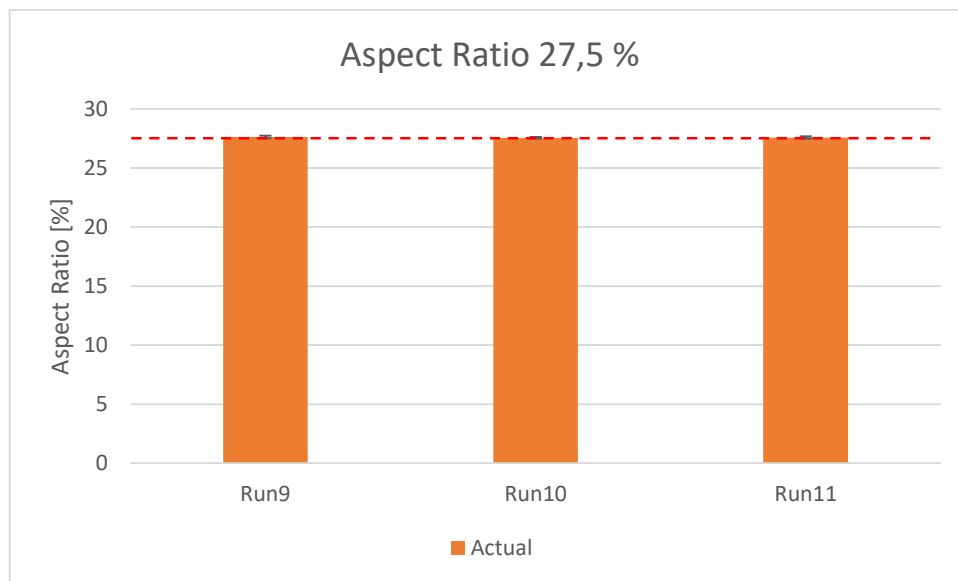


Figura 9.18. Valori medi di Aspect Ratio e deviazioni standard corrispondenti dei prototipi aventi microstrutture di profondità nominale pari a 27,5 μm ; la linea tratteggiata in rosso rappresenta il valore target.

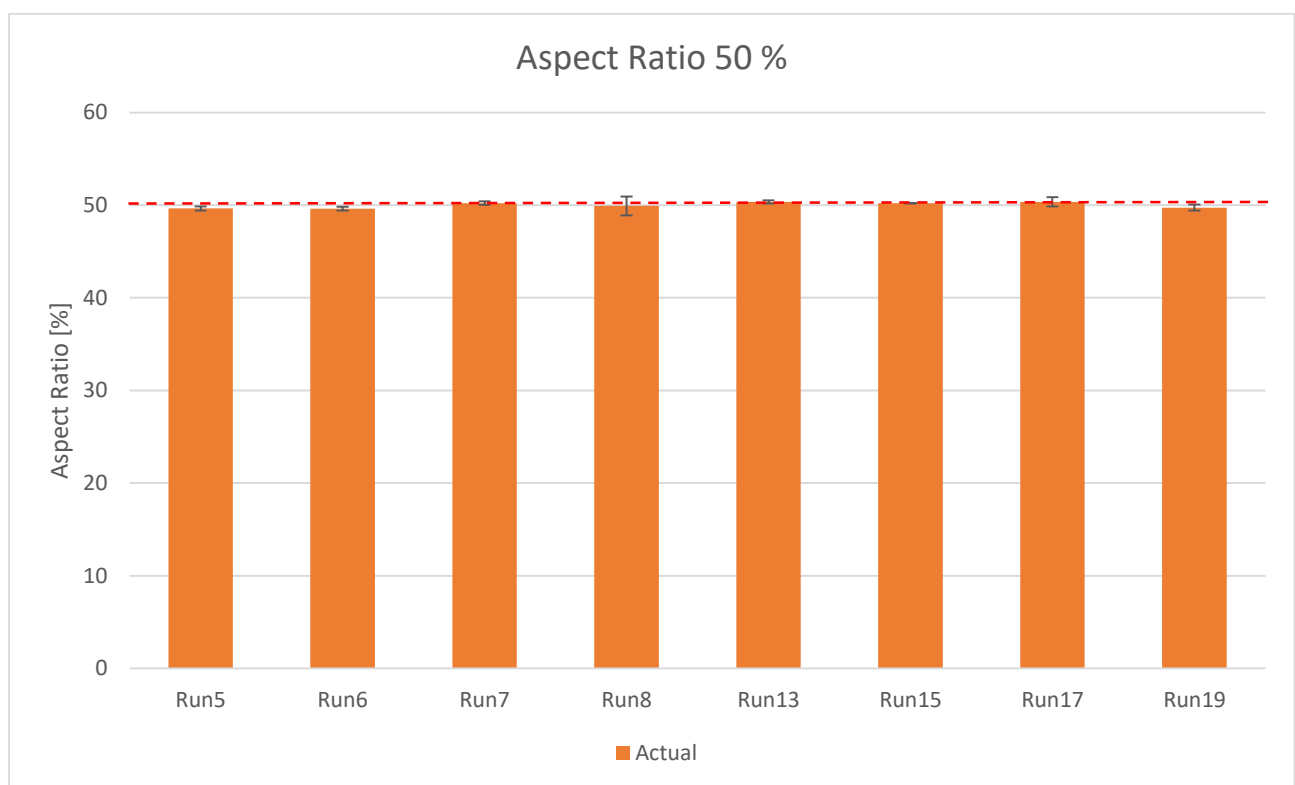


Figura 9.19. Valori medi di Aspect Ratio e deviazioni standard corrispondenti dei prototipi aventi microstrutture di profondità nominale pari a 50 μm ; la linea tratteggiata in rosso rappresenta il valore target.

In conclusione, si può constatare la presenza di un modesto scostamento tra i valori reali e nominali dei parametri geometrici. Comunque sia, questa discrepanza può essere dovuta alle seguenti cause:

- risoluzione dell'obiettivo da 25 ingrandimenti impiegato per fabbricare i prototipi micro-strutturati;
- precisione del dispositivo di movimentazione Stage, necessario per polimerizzare in sequenza blocchi adiacenti (ripetibilità pari a $1,5\ \mu\text{m}$);
- ritiro del materiale durante l'evaporazione dei solventi PGMEA e IPA a causa delle forze capillari [51];
- ritiro del materiale durante la fase di post-polimerizzazione;
- risoluzione dell'obiettivo da 20 ingrandimenti impiegato durante le misurazioni (risoluzione ottica pari a $0,31\ \mu\text{m}$ e risoluzione verticale pari a $8\ \text{nm}$).

Ciò nonostante, le micro-strutture sono state fabbricate con elevata accuratezza, precisione e replicabilità con i parametri di processo settati.

In conclusione, è possibile utilizzare la stampante 3D PPGT come strumento per fabbricare dei prototipi micro-strutturati che verranno testati con un tribometro per studiarne l'attrito.

9.5.3 La rugosità superficiale

È stata valutata la rugosità superficiale dei prototipi micro-strutturati in quanto è un fattore che può influenzare sia l'effetto di lubrificazione che l'attrito (Figura 9.20, Tabella 9.22).

Come si può notare dal grafico e dalla tabella sottostanti, i prototipi caratterizzati dal valore maggiore di S_a sono il Run5 e il Run15, rispettivamente pari a 144 e 123 nm. Questi hanno in comune i valori nominali di Area Density (50 %), di Aspect Ratio (50 %) e la forma delle micro-cavità (circolare) (Figura 9.21).

Tutti i campioni caratterizzati dal valore di Area Density pari a 5 % mostrano una ridotta S_a , intorno ai 30 nm. Questa discrepanza può essere dovuta alle diverse traiettorie di stampa percorse dal punto focale del fascio laser durante il processo, a causa del numero differente di micro-cavità da fabbricare.

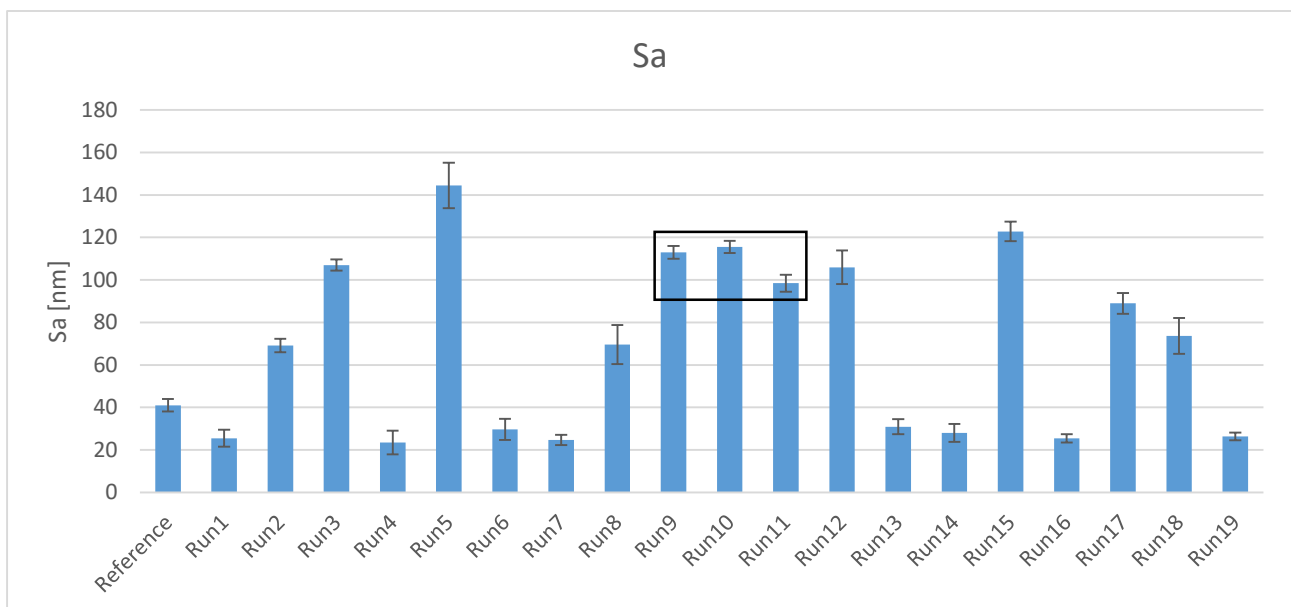


Figura 9.20. Valor medio e deviazione standard del parametro S_a per ogni prototipo realizzato.

Campione	S_a [nm]	Deviazione standard
Reference	41	2,909
Run1	26	3,980
Run2	69	3,138
Run3	107	2,596
Run4	24	5,571
Run5	144	10,678
Run6	30	5,035
Run7	25	2,377
Run8	70	9,160
Run9	113	3,009
Run10	116	2,854
Run11	98	3,953
Run12	106	7,896
Run13	31	3,507
Run14	28	4,249
Run15	123	4,576
Run16	25	2,002
Run17	89	4,919
Run18	74	8,437
Run19	26	1,823

Tabella 9.22. Valor medio e deviazione standard della rugosità superficiale per ogni prototipo.

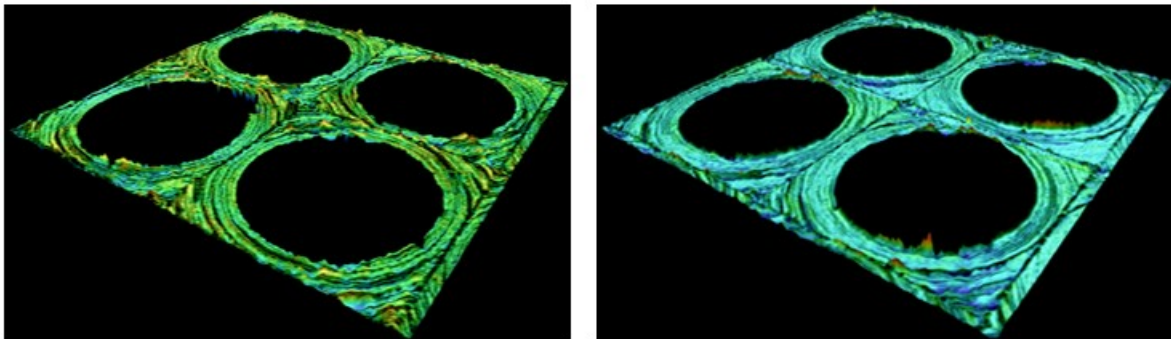


Figura 9.21. Porzioni di superficie di area pari a $290 \times 290 \mu\text{m}^2$, dopo aver applicato in sequenza i filtri Form Removal Plane, Crop, Threshold e Form Removal Polynomial 3D.

Infatti - ad esempio - i prototipi Run1 e Run12 si differenziano tra loro solamente in termini di Area Density, con il primo avente un numero minore di micro-cavità (Figura 9.22). Essi sono caratterizzati da un valore di S_a rispettivamente pari a 26 e 106 nm. Questa discrepanza si può quindi associare alla differente traiettoria percorsa dal punto focale del fascio laser durante il processo a causa del numero diverso di micro-strutture da fabbricare.

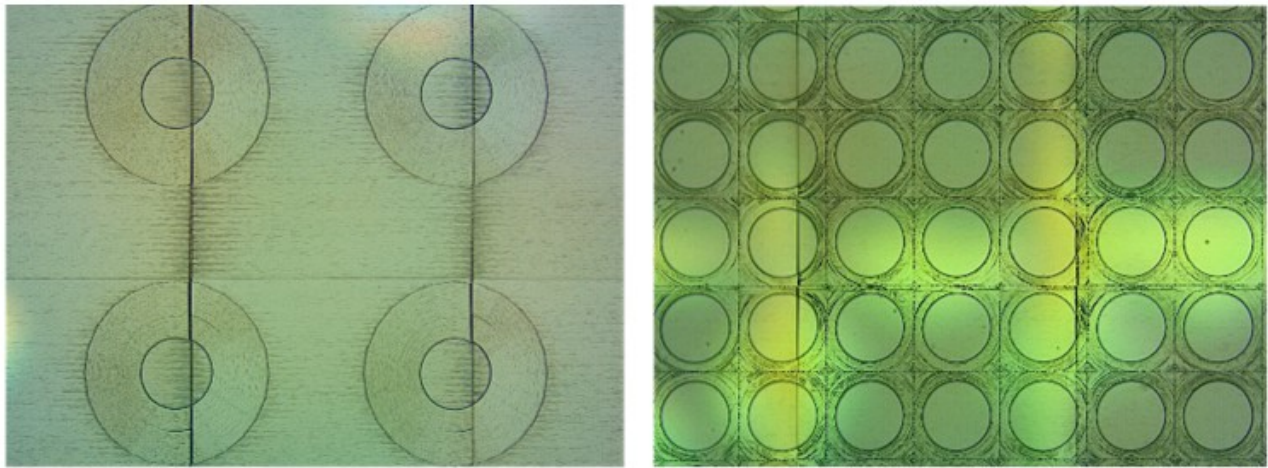


Figura 9.22. a) porzione di superficie di area pari a $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$ del prototipo Run1, presenti 4 cavità e 1 contorno attorno ad ognuna di esse; b) porzione di superficie di area pari a $876,55 \times 659,83 \mu\text{m}^2$ del prototipo Run12, presenti 35 cavità e numerosi contorni attorno ad ognuna di esse.

Discorso analogo vale per i prototipi Run2 e Run16, Run14 e Run3, Run13 e Run5, Run6 e Run17, Run7 e Run15, Run19 e Run8. Nella figura seguente si può osservare l'effetto dell'Area density sulla rugosità superficiale S_a dei prototipi.

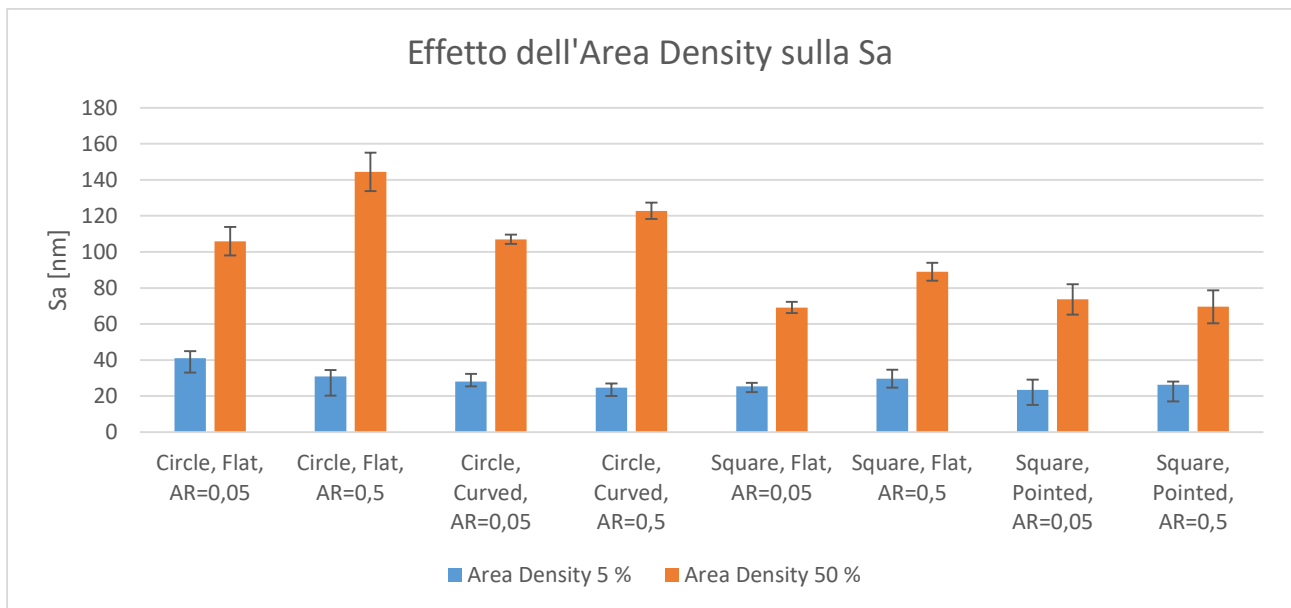


Figura 9.23. Effetto dell'Area Density sulla media aritmetica della differenza media delle altezze rispetto al piano medio.

Successivamente è stato valutato il parametro funzionale S_{vk} (*Reduced valley depth*), i cui valori medi e deviazioni standard sono rappresentati nella seguente Figura.

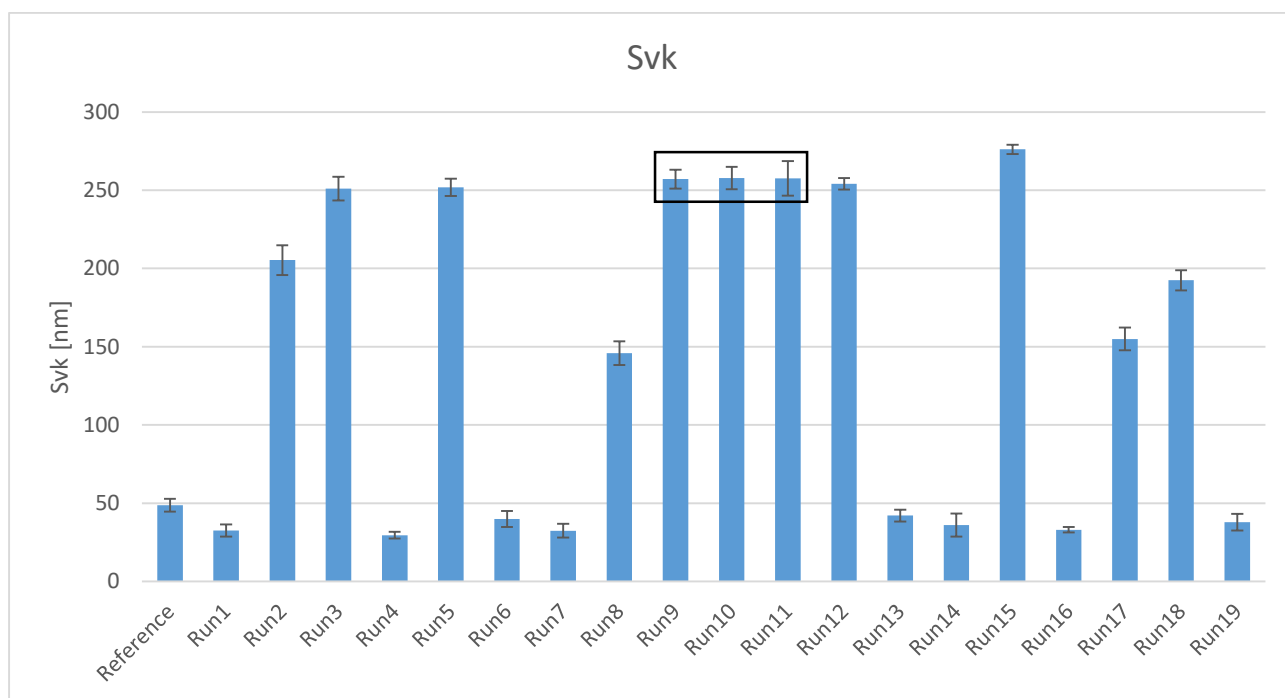


Figura 9.24. Valori medi e deviazione standard del parametro Svk per ogni prototipo fabbricato; evidenziati in nero i valori corrispondenti ai tre replicati.

Campione	Svk [nm]	Deviazione standard
Reference	49	4,084
Run1	33	3,917
Run2	205	9,459
Run3	251	7,597
Run4	30	2,207
Run5	252	5,551
Run6	40	5,065
Run7	32	4,426
Run8	146	7,573
Run9	257	6,005
Run10	258	7,093
Run11	258	11,102
Run12	254	3,727
Run13	42	3,822
Run14	36	7,376
Run15	276	3,003
Run16	33	1,756
Run17	155	7,263
Run18	192	6,452
Run19	38	5,292

Tabella 9.23. Valori medi e deviazione standard del parametro Svk per ogni superficie micro-strutturata.

Come si può osservare dalla Figura e dalla Tabella sovrastanti, i prototipi caratterizzati dal valore nominale di Area Density pari a 27,5 % e pari a 50 % presentano un valore di Svk maggiore rispetto a quello dei campioni caratterizzati dal valore nominale di Area Density pari a 5 %. Per i primi il parametro Svk è compreso tra 146 e 276 nm, mentre per i secondi oscilla tra i 30 e i 40 nm.

Anche in questo caso, la discrepanza dei valori deriva dal differente numero di micro-cavità da realizzare il quale implica una diversa traiettoria percorsa dal punto focale del fascio laser durante il processo. Ciò causa un numero ampiamente diverso di contorni concentrici attorno ad ogni struttura (Figura 9.25).

Difatti, a parità di Aspect Ratio e forma delle micro-cavità, all'aumentare dell'Area Density il parametro Svk aumenta notevolmente (Figura 9.26).

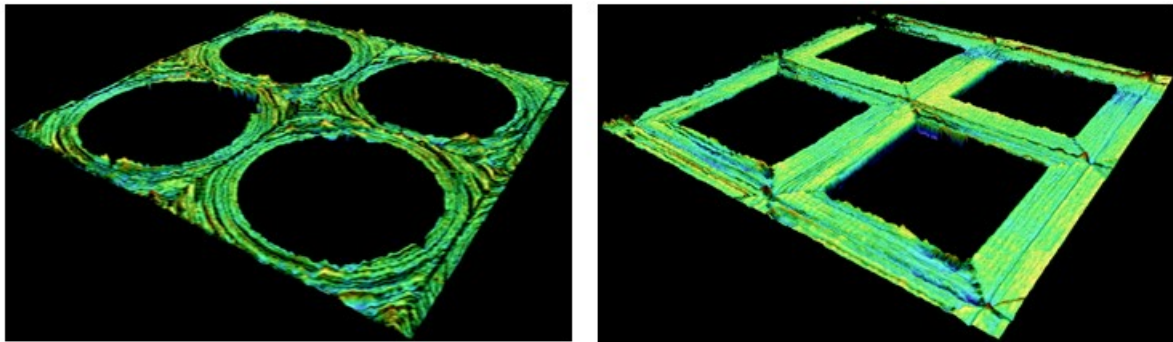


Figura 9.25. Immagini relative a due porzioni di superficie di due prototipi caratterizzati da un valore nominale di Area Density pari a 50%.

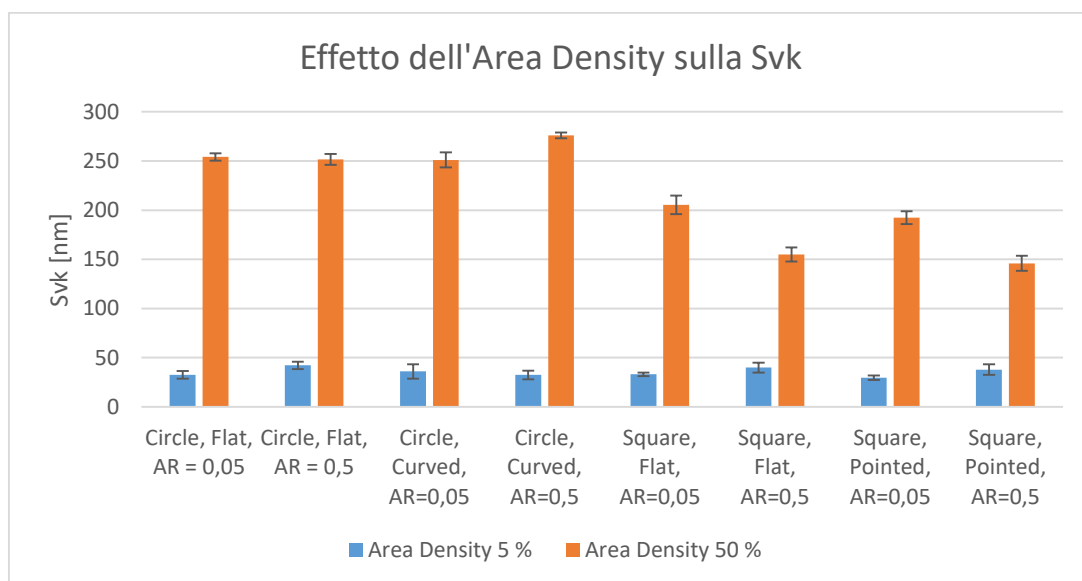


Figura 9.26. Effetto dell'Area Density sulla profondità delle valli presenti al di sotto del "core".

In conclusione, la morfologia superficiale dipende esclusivamente dall'Area Density in quanto essa influenza il percorso che deve compiere il punto focale del fascio laser durante il processo. In particolare, all'aumentare di essa aumenta il numero di contorni concentrici attorno a ciascuna cavità e quindi aumenta la rugosità superficiale (valutata attraverso Sa e Svk).

9.6 La rugosità superficiale dei campioni di gomma

È stata poi valutato il parametro di rugosità superficiale Sa dei campioni di gomma che verranno utilizzati nei test d'attrito, verificando l'assenza del foro sulla zona centrale della superficie in quanto

questa andrà in contatto con i prototipi fabbricati mediante il processo TPP (Figura 9.27, Tabella 9.24).

Dalla Tabella seguente si può notare una certa variabilità del parametro S_a , compreso tra 860 e 2059 nm.

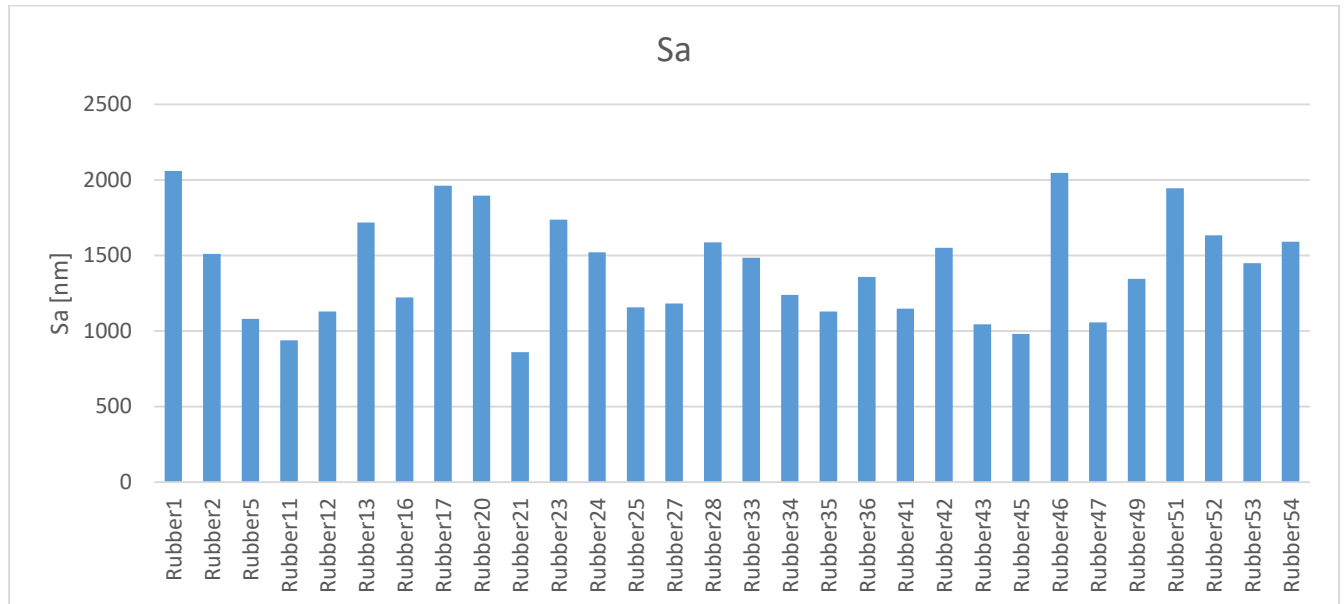


Figura 9.27. Valori di rugosità superficiale S_a per ogni campione di gomma che verrà utilizzato nei test tribologici.

Rubber	Sa [nm]
Rubber1	2059
Rubber2	1511
Rubber5	1080
Rubber11	939
Rubber12	1129
Rubber13	1719
Rubber16	1223
Rubber17	1962
Rubber20	1895
Rubber21	860
Rubber23	1738
Rubber24	1521
Rubber25	1158
Rubber27	1183
Rubber28	1587
Rubber33	1485
Rubber34	1240
Rubber35	1129
Rubber36	1357
Rubber41	1147
Rubber42	1550
Rubber43	1043

Rubber45	982
Rubber46	2046
Rubber47	1056
Rubber49	1346
Rubber51	1945
Rubber52	1634
Rubber53	1449
Rubber54	1591

Tabella 9.24. Valori di rugosità superficiale S_a per ogni campione di gomma.

10) I test tribologici

10.1 Il confronto tra la polimerizzazione mediante 1PP e 2PP: le stitch lines

Le due Figure sottostanti manifestano la tipica variazione nel tempo del Coefficiente d'attrito (COF), caratterizzata da tre fasi:

- 1) condizione di attrito statico: la forza necessaria per muovere la guarnizione elastomerica aumenta, quest'ultima inizia a deformarsi elasticamente;
- 2) massima forza di attrito statico;
- 3) fase di attrito dinamico: la guarnizione inizia a muoversi, la forza di attrito si stabilizza.

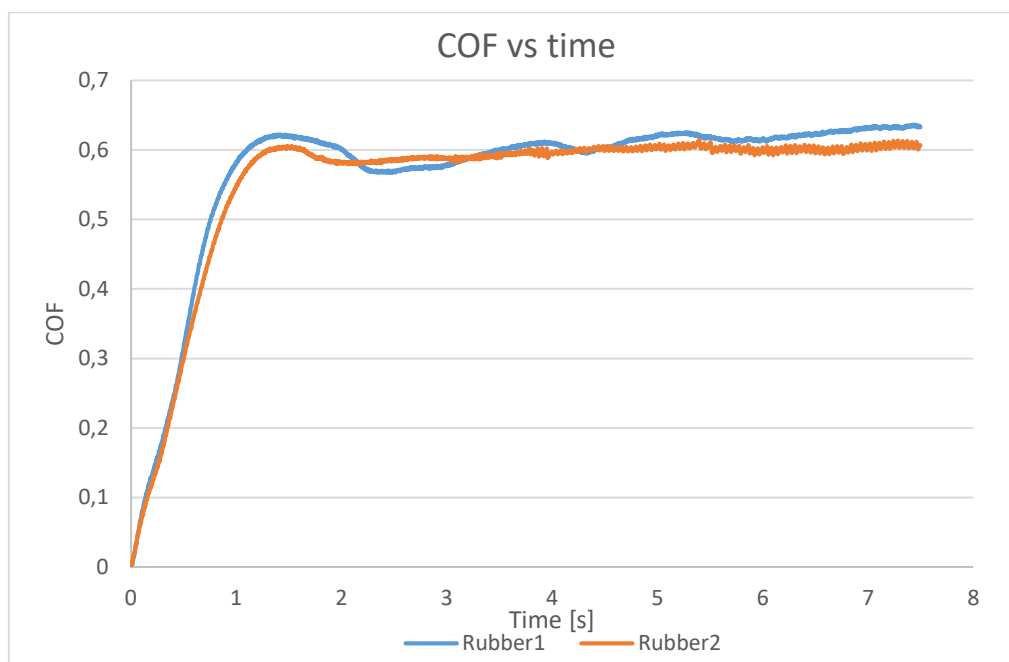


Figura 10.1. Andamento del COF durante il moto relativo tra un campione di gomma e il prototipo privo di stitch lines.

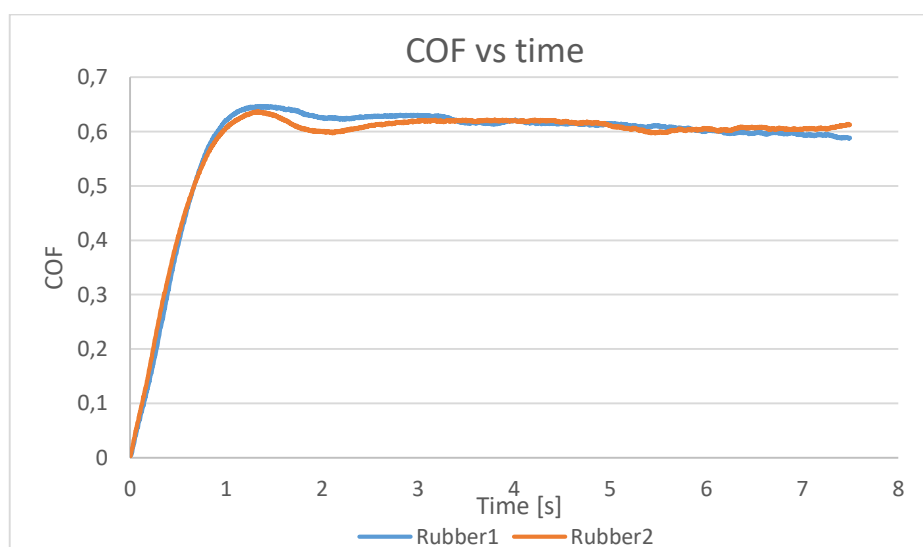


Figura 10.2. Andamento del COF durante il moto relativo tra un campione di gomma e il prototipo fabbricato mediante il processo TPP, stitch lines presenti.

Per ciascun test è stato determinato il valor medio del COF durante la fase di attrito dinamico, in particolare nell'intervallo di tempo compreso tra 2,5 s e 7,5 s.

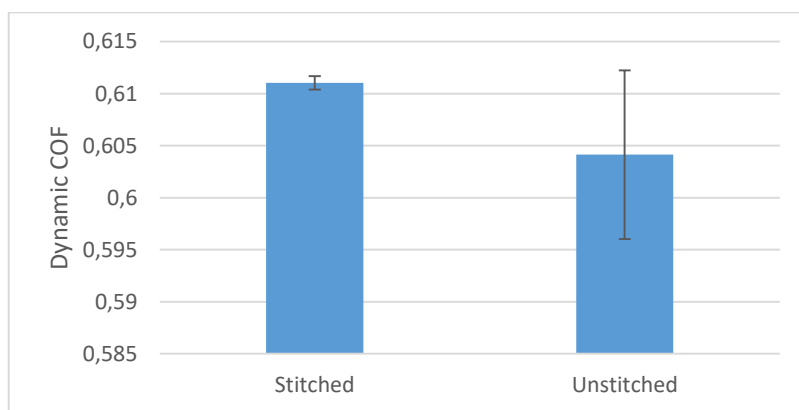


Figura 10.3. COF corrispondenti ai campioni fabbricati attraverso il processo 1PP e 2PP.

	COF	Valor medio	Deviazione standard	Errore relativo[%]
Stitched_Rubber1	0,6105	0,611	0,0006	1,128
Stitched_Rubber2	0,6115			
Unstitched_Rubber1	0,6099	0,604	0,0081	
Unstitched_Rubber2	0,5984			

Tabella 10.1. Valori medi e deviazioni standard del COF dinamico.

Dal Grafico e dalla Tabella sovrastanti si può notare che i due valori medi sono molto simili, con un errore relativo pari a 1,128 %. Di conseguenza si può affermare che le stitch lines non influenzano significativamente l'attrito.

In virtù di questo, sono stati fabbricati i prototipi micro-strutturati con i parametri di processo elencati in Tabella 25 (*Slicing distance* pari a 2 μm , *Hatching distance* pari a 0,8 μm).

10.2 La bagnabilità delle superfici micro-strutturate

Per valutare il comportamento di bagnabilità delle superfici micro-strutturate, è stato misurato l'*angolo di contatto statico*, ossia l'angolo che forma la retta tangente alla goccia con la superficie solida nel punto comune alle tre fasi (liquida, solida e gassosa), pochi istanti dopo il posizionamento di essa sulla superficie solida (Figura 10.4).

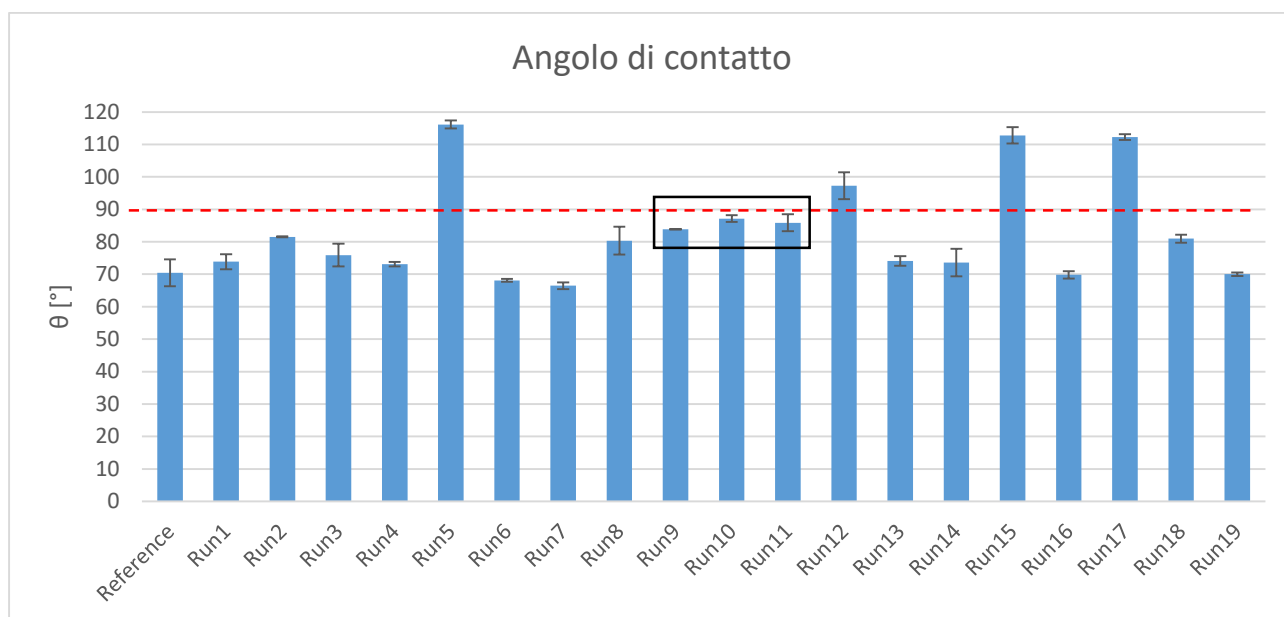


Figura 10.4. Valori medi dell'angolo di contatto e deviazioni standard corrispondenti per campione; la linea tratteggiata rappresenta il limite oltre al quale una superficie si definisce idrofobica; in nero le barre relative ai tre replicati.

Campione	Angolo di contatto [°]	Deviazione standard
Reference	70,45	4,172
Run1	73,85	2,333
Run2	81,50	0,141
Run3	75,90	3,536
Run4	73,10	0,707
Run5	116,15	1,202
Run6	68,10	0,424
Run7	66,45	1,061
Run8	80,35	4,313
Run9	83,85	0,071
Run10	87,15	1,061
Run11	85,85	2,616
Run12	97,25	4,172
Run13	74,05	1,485
Run14	73,60	4,243
Run15	112,80	2,546
Run16	69,80	1,131
Run17	112,25	0,919
Run18	80,95	1,202
Run19	70,00	0,566

Tabella 10.2. Valor medio e deviazione standard dell'angolo di contatto misurato per prototipo.

Dal grafico si può osservare che:

- I valori medi dei tre replicati sono molto simili tra di loro, a dimostrazione di un modesto errore sperimentale ($83,85 \div 87,15$ °);

- Le deviazioni standard sono modeste (al limite pari a 4,313), significative di una modesta variazione dell'angolo tra la prima e la seconda misurazione e quindi di un'elevata accuratezza dei valori ottenuti;
- i prototipi Run5, Run15 e Run17 sono caratterizzati da un valore compreso tra 112,25 e 116,15°, indicativo di un comportamento idrofobico;
- il prototipo Run12 è idrofobico in quanto caratterizzato da un valore dell'angolo pari a 97,25°;
- Esclusi i campioni sovra-menzionati, gli altri mostrano un comportamento idrofilico.

È stata osservata la possibile influenza dell'Area Density sull'idrofobicità confrontando i prototipi al variare solamente di questo parametro (Figura 10.5). Come si può osservare dalla Figura sottostante, un elevato numero di micro-cavità non implica un elevato valore dell'angolo di contatto, difatti i prototipi Run3, Run2, Run18 e Run8 non sono idrofobici.

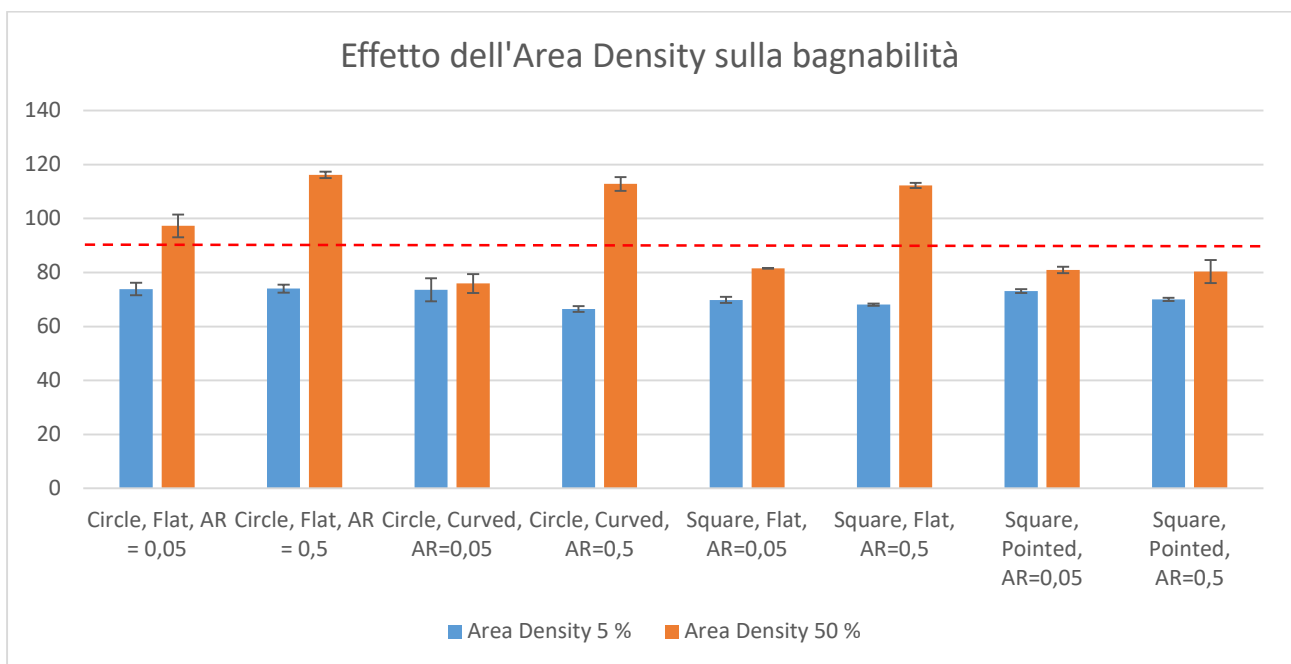


Figura 10.5. Influenza dell'Area density sulla bagnabilità, a parità di Aspect Ratio e forma delle cavità; la linea tratteggiata rappresenta il limite oltre al quale una superficie si definisce idrofobica.

Successivamente è stato studiato l'effetto dell'Aspect Ratio sulla bagnabilità (Figura 10.6). All'aumentare di questo - a parità di tutti gli altri fattori - l'angolo di contatto aumenta solamente in tre casi su 8. Quindi, nemmeno l'Aspect Ratio influenza la bagnabilità.

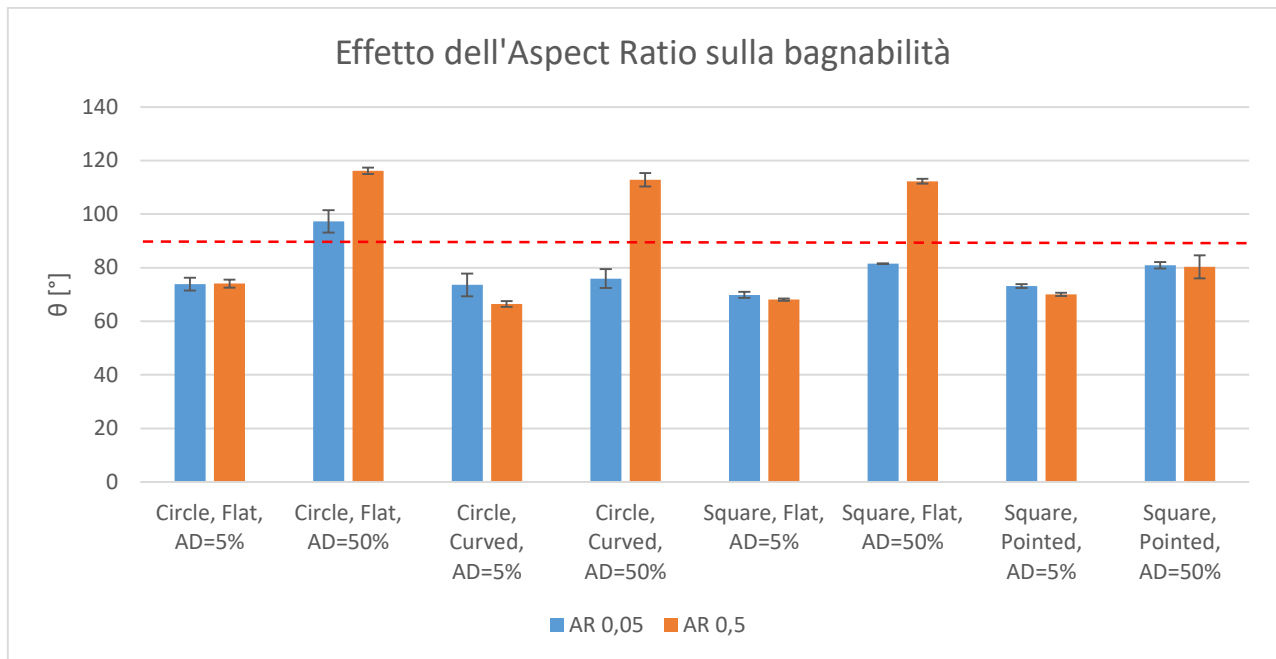


Figura 10.6. Effetto dell'Aspect Ratio sulla bagnabilità, a parità di Area Density, Surface shape e Bottom shape.

Inoltre il prototipo Run8 (Square, Pointed, AR = 0,5 e AD=50%) - caratterizzato dal medesimo valore di Aspect Ratio e Area Density rispetto ai campioni idrofobici - ha un angolo inferiore di circa 30 °.

Il diverso comportamento può essere dovuto al differente volume di ciascuna cavità a causa della differente forma, come si può osservare in Tabella 10.3. Le cavità del Run8 hanno un volume reale minore rispetto a quello delle cavità dei prototipi Run5, Run15 e Run17.

Un valore elevato di Area Density implica un numero notevole di micro-strutture. Di conseguenza, i campioni idrofobici Run5, Run15 e Run17 sono costituiti da numerose cavità – rispettivamente 1988, 2560 e 1988 - caratterizzate a sua volta da un volume elevato. Invece, il prototipo Run8 è costituito da un numero elevato di cavità (1988), ciascuna avente un volume minore.

L'Area Density, rappresentativa del numero di strutture, si può considerare quindi come un moltiplicatore del volume di ciascuna cavità. Considerando due campioni micro-strutturati aventi cavità di forma differente, all'aumentare dell'Area Density aumenta la discrepanza in termine di volume d'aria. Questo fattore può essere la causa del differente comportamento di bagnabilità del prototipo Run8 rispetto al Run5, al Run15 e al Run17. Infatti è stato dimostrato sperimentalmente che all'aumentare dell'aria intrappolata dalle micro-cavità aumenta l'idrofobicità di una superficie micro-strutturata [61].

Campione	Base orizzontale	Profilo	Volume reale di una cavità [μm^3]
Run5			$\pi * r^2 * h = 403311$
Run8			$L^2 * h * 0,5 = 253298$

Run15			$4 * \pi * r^3 * / 6 = 264031$
Run17			$L^2 * h = 503413$

Tabella 10.3. Volume nominale delle cavità corrispondenti dei prototipi Run5, Run8, Run15 e Run17.

È stato quindi calcolato il volume totale d'aria per superficie micro-strutturata. A partire dal valor medio di profondità e larghezza di una micro-cavità ottenuti dalle misurazioni precedenti, è stato quantificato il volume reale di una cavità, per ogni prototipo (Tabella 10.4). Noto il numero totale di micro-strutture dalla Tabella 6.13, è stato moltiplicato quest'ultimo per il volume della singola cavità, determinando il volume totale d'aria.

Campione	Numero cavità	Volume singola cavità [μm^3]	Totale volume d'aria [μm^3]
Run1	250	3,899E+04	9,747E+06
Run2	1988	4,924E+04	9,788E+07
Run3	2560	2,515E+04	6,437E+07
Run4	207	2,529E+04	5,236E+06
Run5	1988	4,033E+05	8,018E+08
Run6	207	5,113E+05	1,058E+08
Run7	250	2,624E+05	6,559E+07
Run8	1988	2,533E+05	5,036E+08
Run9	1357	2,214E+05	3,005E+08
Run10	1357	2,209E+05	2,997E+08
Run11	1357	2,217E+05	3,008E+08
Run12	2560	3,831E+04	9,808E+07
Run13	250	4,019E+05	1,005E+08
Run14	250	2,603E+04	6,508E+06
Run15	2560	2,640E+05	6,759E+08
Run16	207	5,111E+04	1,058E+07
Run17	1988	5,034E+05	1,001E+09
Run18	1988	2,420E+04	4,812E+07
Run19	207	2,507E+05	5,190E+07

Tabella 10.4. Volume totale d'aria per prototipo, ottenuto dalle misurazioni.

Una volta ottenuti i valori del volume totale, sono stati ordinati dal valore minore a quello maggiore, e per ognuno di essi è stato associato il corrispondente valore medio dell'angolo di contatto determinato in precedenza (Figura 10.7, Tabella 63).

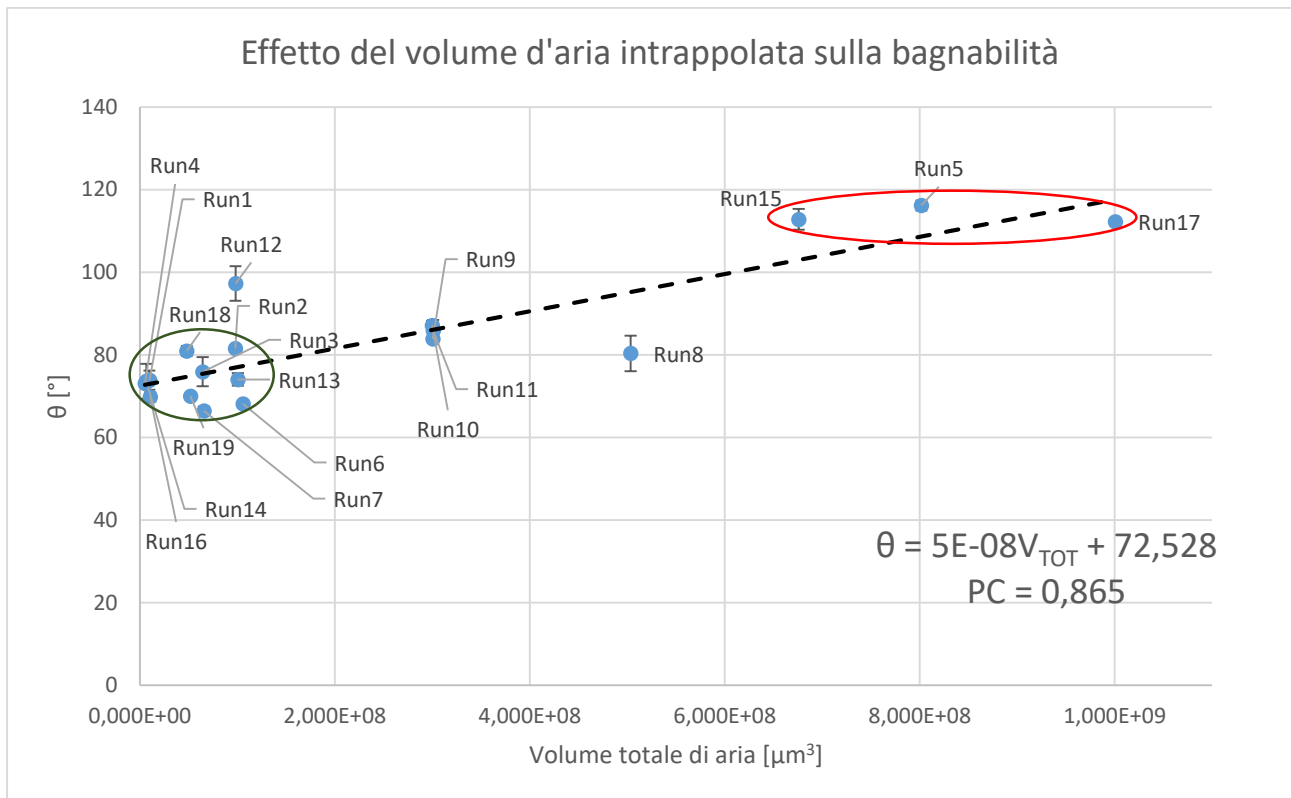


Figura 10.7. Andamento dell'angolo di contatto all'aumentare del volume totale d'aria; si può osservare la linea di tendenza tratteggiata in nero.

Dalla figura sovrastante si può osservare che:

- escluso il prototipo Run12, per bassi volumi d'aria l'angolo di contatto è inferiore a 80° (Run1, Run3, Run4, Run6, Run7, Run13, Run14, Run16, Run18 e Run19);
- per elevati volumi d'aria, l'angolo di contatto è maggiore di 110° (Run5, Run15 e Run17);
- per volumi d'aria intermedi, l'angolo di contatto è prossimo a 85° (Run9, Run10 e Run11);
- il Run8, pur avendo un volume d'aria intermedio, ha un comportamento idrofilico;
- il Run12, pur avendo un volume d'aria modesto (simile a quello dei prototipi idrofili Run2, Run3 e Run13) ha comportamento idrofobico, con un valore di θ pari a 97,35°.

L'indice di correlazione lineare di Pearson è pari a 0,865 quindi prossimo all'unità. Ciò indica la presenza di una forte correlazione lineare positiva tra il volume totale d'aria e l'idrofobicità. Ossia, all'aumentare del volume d'aria aumenta linearmente l'angolo di contatto. La relazione lineare si può descrivere con la seguente equazione:

$$\theta = 72,485 + 5E-08 \cdot V_{tot}$$

La causa di questa dipendenza può essere spiegata come segue.

In genere, una goccia posta su una superficie micro-strutturata è affine al caso descritto dal modello di Cassie-Baxter, secondo il quale essa non riempie completamente le micro-cavità a causa dell'aria intrappolata. Ciò implica una minore area di contatto liquido-solido e quindi una minore forza attrattiva della superficie solida che causa una minore tendenza della goccia a diffondersi sulla superficie [63]. Dall'equazione di Cassie-Baxter si può notare che la presenza di un'interfaccia

composita (liquido-solido e liquido-aria) è fondamentale per ottenere valori elevati dell'angolo di contatto.

Questo è stato dimostrato sperimentalmente: sono state fabbricate mediante *nanocasting* delle strutture gerarchiche che mimano quelle presenti sulle superfici dei fiori di loto (nano-pillars su micro-pillars), ed è stato osservato che si ottengono elevati valori dell'angolo di contatto solamente grazie alla presenza delle interfacce liquido-solido e liquido-aria, in quanto questo induce una minore area di contatto tra liquido e solido e quindi una minore adesione del liquido sulla superficie solida [61] [64].

L' interfaccia composita può essere destabilizzata dalle cosiddette *capillary waves*, che agiscono all'interfaccia liquido-aria (Figura 10.8): se queste son così forti da far sì che il liquido tocca il fondo delle micro-strutture, questo può riempire completamente le micro-cavità in modo irreversibile (la formazione di nuova interfaccia liquido-aria richiede un'elevata energia di attivazione) [64]. Questo fattore è via via meno destabilizzante all'aumentare del volume d'aria di una certa micro-cavità. Di conseguenza, all'aumentare del volume di aria che può contenere una superficie micro-strutturata, aumenta il volume d'aria effettivamente intrappolata all'interno delle micro-cavità, di conseguenza aumenta l'entità dell'interfaccia liquido-aria e quindi aumenta l'idrofobicità di una superficie micro-strutturata.

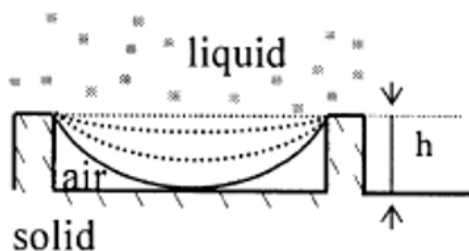


Figura 10.8. Destabilizzazione dell'interfaccia composita a causa delle *capillary waves* [64].

Visto che la bagnabilità può essere influenzata sia dalla presenza di micro-strutture che dalla rugosità superficiale, il diverso comportamento dei prototipi Run8 e Run12 potrebbe essere causato dal parametro funzionale S_a o S_{vk} .

I valori medi di S_a ed S_{vk} per prototipo sono stati ordinati in modo crescente, e ad ogni valore è stato associato il corrispondente valore dell'angolo di contatto (Figura 10.9 e 10.10).

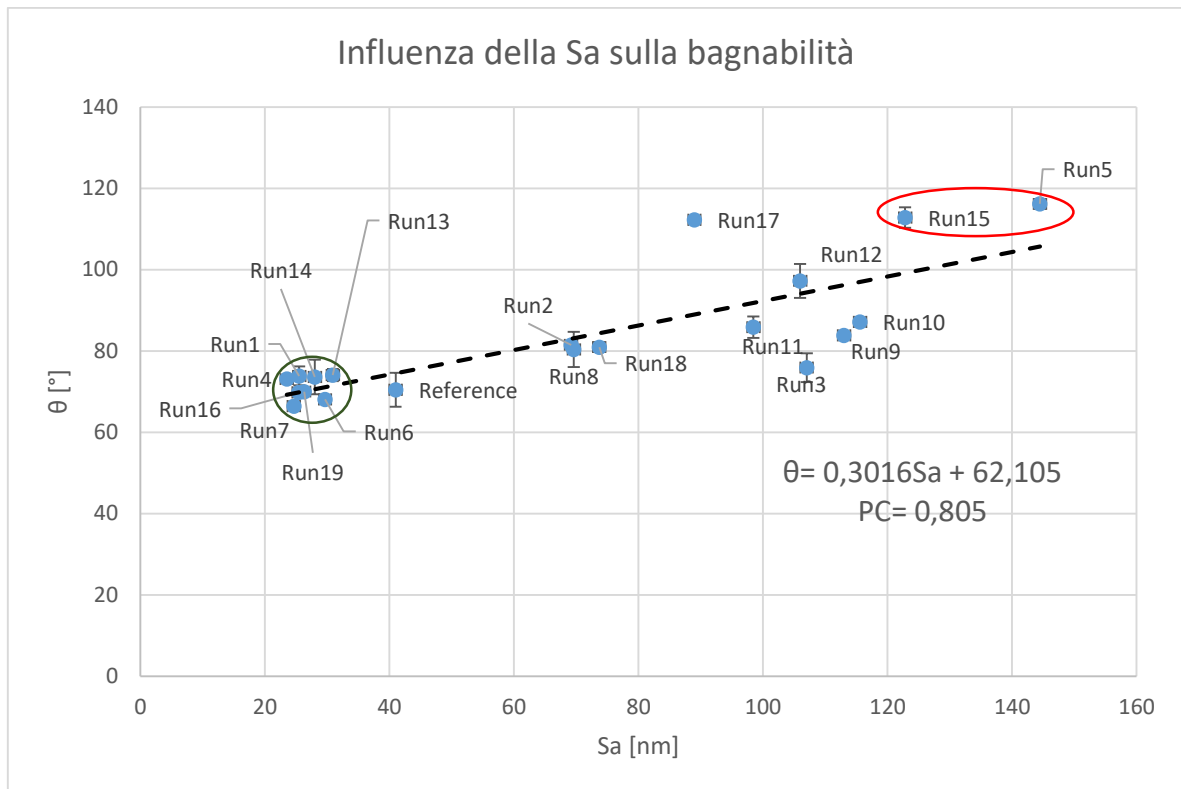


Figura 10.9. Andamento dell'angolo di contatto all'aumentare del parametro di rugosità superficiale Sa .

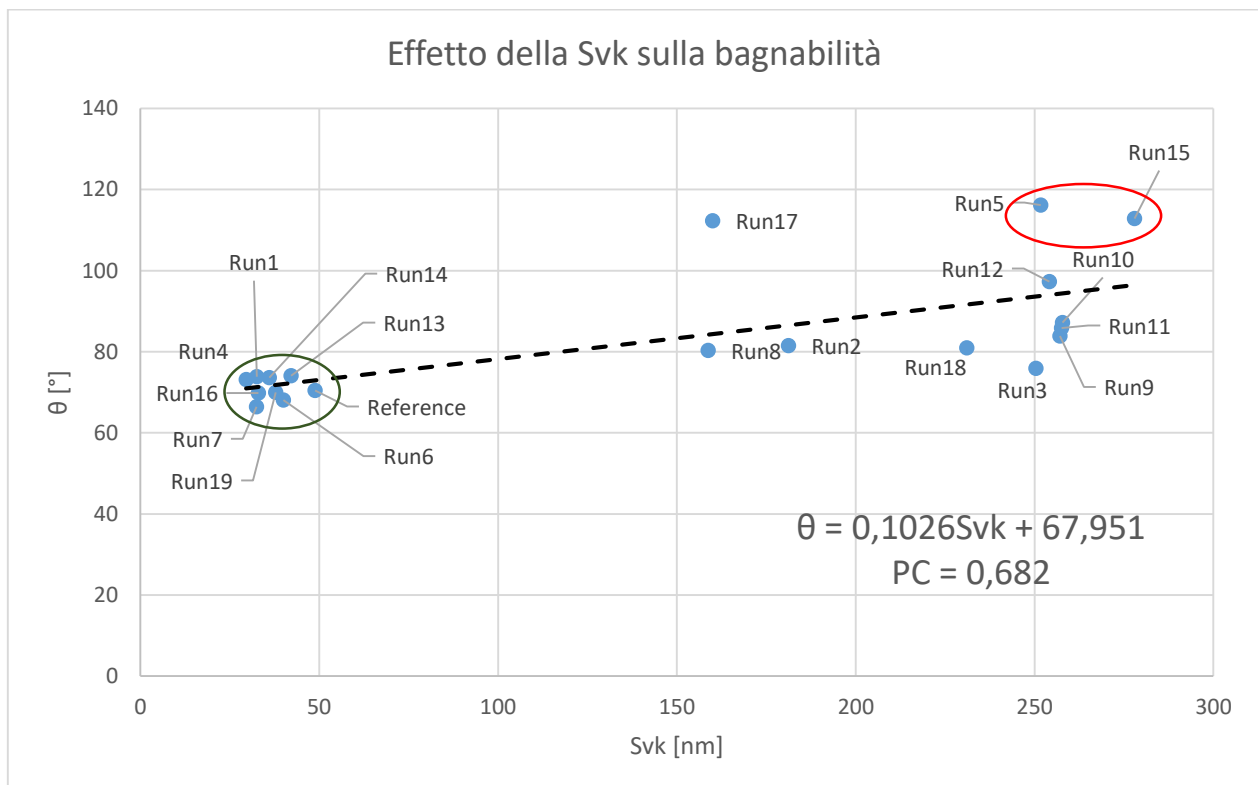


Figura 10.10. Possibile influenza del parametro funzionale Svk sulla bagnabilità delle superfici micro-strutturate.

Dalle Figure sovrastanti si può notare una possibile influenza dei parametri Sa ed Svk sulla bagnabilità. Infatti i coefficienti di correlazione lineare di Pearson sono rispettivamente pari a

0,805 e a 0,682. Ciò significa la possibile presenza di una correlazione positiva tra la rugosità superficiale e l'idrofobicità.

Tuttavia, all'aumentare dell'Area Density:

- aumenta il numero di contorni attorno alle micro-cavità, e quindi i parametri di rugosità S_a e S_{vk} ;
- aumenta il numero di cavità e quindi il volume totale d'aria.

Infatti, i prototipi Run5 e Run15, caratterizzati dal valore maggiore di Area Density, presentano elevati valori di S_a , di S_{vk} e del volume totale di aria.

Si vuole capire - tra questi tre fattori - qual è quello che influenza maggiormente la bagnabilità.

Attraverso un'analisi statistica, è stato osservato che il volume totale di aria è l'unico parametro che influenza significativamente la bagnabilità (Figura 10.11). Infatti il fattore di significatività p corrispondente è pari a 0,004, nettamente minore rispetto al valore soglia α di 0,05. I fattori p corrispondenti ai parametri S_a e S_{vk} sono rispettivamente pari a 0,293 e 0,772 quindi maggiori di α (Tabella 10.5).

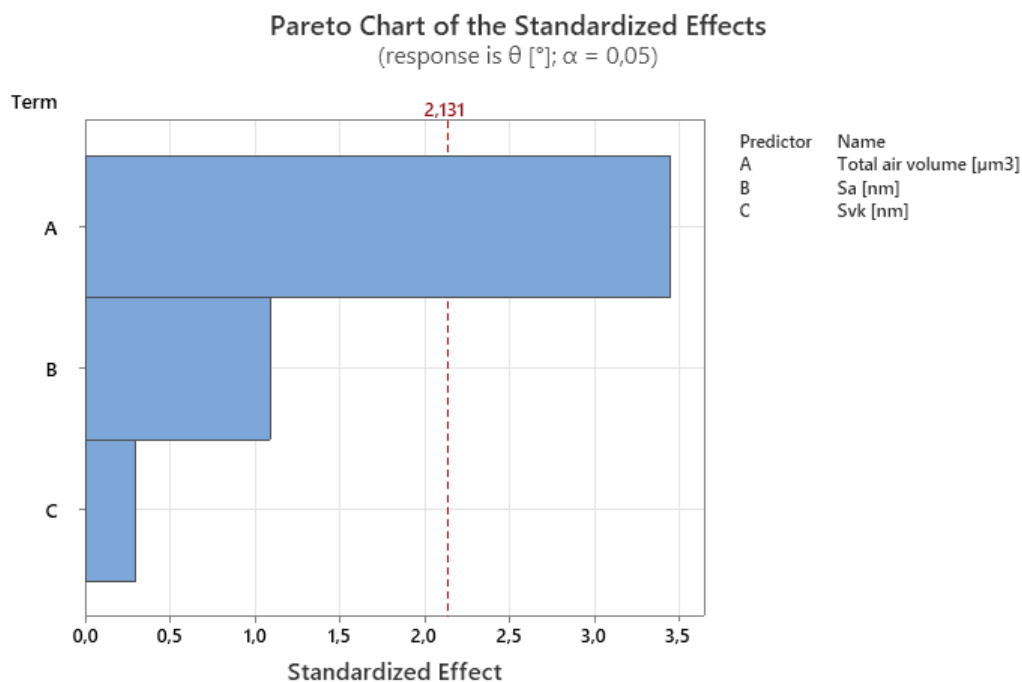


Figura 10.11. Diagramma di Pareto ottenuto attraverso il software statistico Minitab; la barra relativa al volume d'aria eccede la linea rossa di riferimento, a dimostrazione del fatto che questo parametro è statisticamente significativo nell'influencare la bagnabilità.

Fattore	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Totale volume d'aria [μm^3]	1	508,73	508,73	11,87	0,004
S_a [nm]	1	50,87	50,87	1,19	0,293
S_{vk} [nm]	1	3,72	3,72	0,09	0,772

Tabella 10.5. Analisi della varianza: P-Value corrispondenti ai tre parametri d'influenza.

In conclusione, la bagnabilità dei prototipi micro-strutturati dipende principalmente dal volume totale d'aria delle micro-cavità.

IV) CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Il lavoro svolto è stato finalizzato a verificare se effettivamente il processo di Two Photon Polymerization è in grado di fabbricare prototipi micro-strutturati con elevata accuratezza, precisione e ripetibilità.

L'analisi della letteratura ha rappresentato il punto di partenza del lavoro, e ha permesso di individuare i principali parametri di processo che influenzano il grado di polimerizzazione e i tempi di fabbricazione di questa tecnologia.

Sono stati fabbricati due prototipi di dimensioni $4 \times 10 \times 0,2$ mm variando solamente la dimensione dei singoli blocchi lungo l'asse y, settando dei valori standard dei principali parametri di processo. Sono stati considerati due valori del lato lungo l'asse y: $400\text{ }\mu\text{m}$ e $450\text{ }\mu\text{m}$.

Settando un valore pari a $450\text{ }\mu\text{m}$, si ottiene una scarsa polimerizzazione nelle zone periferiche di ciascun blocco in quanto sono esterne alla circonferenza di lavoro pari a $400\text{ }\mu\text{m}$, di conseguenza non vengono investite dal punto focale del fascio. In queste zone sono stati osservati difetti quali fori/bolle d'aria, a dimostrazione di una modesta adesione ("stitching") tra blocchi a causa di una scarsa polimerizzazione.

Mentre nel prototipo caratterizzato da blocchi di lunghezza pari a $400\text{ }\mu\text{m}$, la maggiore polimerizzazione di ciascun blocco genera un'adesione più forte tra blocchi adiacenti, con assenza di fori e/o bolle.

Il lato lungo x è stato settato pari a $450\text{ }\mu\text{m}$, leggermente maggiore rispetto all'area di lavoro dell'obiettivo da 25 ingrandimenti, in modo da limitare il numero di blocchi e quindi il tempo di stampaggio e stitch lines, pur garantendo un'elevata polimerizzazione anche nelle zone periferiche di essi.

Scelta la dimensione ottimale dei singoli blocchi – caratterizzati da una lunghezza, larghezza e altezza rispettivamente pari a $450\text{ }\mu\text{m}$, $400\text{ }\mu\text{m}$ e $200\text{ }\mu\text{m}$ - è stata confrontata la forma cubica con quella esagonale, al fine di determinare la forma ottimale in termini di tempo di stampa, stitch lines e rugosità superficiale.

I blocchi di forma cubica sono caratterizzati da un volume maggiore, di conseguenza il numero totale di blocchi che compongono un campione sarà minore, a beneficio dei tempi di fabbricazione (il dispositivo *Stage* si muoverà meno volte) e della morfologia superficiale, caratterizzata da un numero di stitch lines minore.

Successivamente, per accelerare il processo di polimerizzazione, è stato fabbricato un campione mantenendo i medesimi valori dei parametri di processo, settando però la modalità *Shell*, la quale consiste nella fotopolimerizzazione - attraverso il processo TPP – dei layer più esterni e di strutture interne necessarie per supportare meccanicamente il contorno solido. La resina interna al guscio solido è stata fatta polimerizzare mediante una fonte luminosa UV. La differente modalità di stampa non influenza significativamente il ritiro del materiale e l'entità delle stitch lines, con uno scostamento rispettivamente pari a 0,1% e circa pari a 100 nm . Invece, il tempo di stampa corrispondente alla modalità *Shell* è inferiore del 37,1 % rispetto a quello relativo alla modalità *Solid*. Infine, dai test di stabilità meccanica è emerso che, anche dopo aver applicato un carico di 30 N

ortogonale alla superficie del campione, questa non risulta danneggiata né tantomeno deformata. È stata quindi scelta la modalità *Shell*.

Il grado di polimerizzazione della resina durante il processo TPP dipende sia dalla *Laser power* che dalla *Scan speed* - in quanto influenzano quanta energia per unità di tempo riceve ciascuna unità di materiale - e sia dalle distanze di *Slicing* e di *Hatching*. Comunque, per aumentare il grado di polimerizzazione è preferibile aumentare la *Laser power* rispetto ad una riduzione della *Slicing distance* e della *Hatching distance* così da limitare i tempi di processo.

Sono stati così scelti tre valori di *Laser power* (25 mW, 37,5 mW e 50 mW) e sei valori di *Scan speed* (50 mm/s, 100 mm/s, 130 mm/s, 150 mm/s, 180 mm/s e 200 mm/s), al fine di determinare quella combinazione tale da ottenere un prototipo in tempi ragionevoli e con un elevato grado di polimerizzazione. Sono stati fabbricati 18 prototipi - di dimensioni pari a 1 x 3 x 0,2 mm - mediante la modalità di stampa *Shell* determinata nel precedente confronto. I valori degli altri parametri di processo sono stati mantenuti costanti.

È stato quantificato il ritiro del materiale misurando la profondità e l'eventuale larghezza dei *mismatch* presenti in corrispondenza delle zone di stitching tra due blocchi adiacenti. Le combinazioni di parametri di processo che generano *mismatch* tra blocchi adiacenti minori di 1 μm - e quindi minori delle micro-strutture che dovranno essere fabbricate - sono caratterizzate da un valore di *Laser power* pari a 50 mW e da un valore di *Scan speed* rispettivamente pari a 50000 e 100000 $\mu\text{m/s}$. I *mismatch* erano pari a circa 0,67 μm e 0,76 μm .

Sebbene il grado di polimerizzazione risulta elevato, i differenti valori di *Scan speed* implicano diversi tempi di fabbricazione. Tant'è che il valore maggiore di *Scan speed* permette di fabbricare un campione in 51,3 minuti rispetto ai 90 minuti richiesti settando il valore minore di velocità. Impiegando quindi un valore di *Scan speed* pari a 100000 $\mu\text{m/s}$ si ottiene una riduzione del tempo di processo pari al 43 %.

Per questo motivo, è stato scelto un valore di *Laser power* pari a 50 mW - a cui corrisponde un elevato grado di polimerizzazione - e un valore di *Scan speed* pari a 100000 $\mu\text{m/s}$, tale da limitare i tempi di fabbricazione.

Una volta ottimizzati i parametri di processo, sono state dimensionate e successivamente fabbricate delle superfici micro-strutturate prototipali adibite a studi tribologici.

Dall'analisi della letteratura sono stati esaminati numerosi casi studio di superfici micro-strutturate destinate a prove d'attrito. Differenti per geometrie impiegate, tecnologie di lavorazione, materiali e tipologia di test tribologici a cui erano destinate, sono state scelte come micro-strutture delle cavità, in quanto permettono di ridurre l'area reale di contatto, di intrappolare possibili particelle d'usura e di intrappolare del lubrificante. Inoltre, a differenza dei micro-canali, in determinate condizioni di esercizio possono originare un effetto idrodinamico benefico in termini di riduzione dell'attrito e - da un punto di vista applicativo - genererebbero un minore trafilamento del farmaco tra la superficie interna di una siringa e la guarnizione elastomerica.

Parametri geometrici quali Aspect Ratio, Area Density e forma hanno un impatto diretto sull'intrappolamento di particelle d'usura, sull'area reale di contatto, sulla quantità di lubrificante immagazzinato e - in determinate condizioni - sull'effetto idrodinamico.

Per questi motivi, nel presente lavoro sono stati considerati come parametri geometrici caratterizzanti una certa superficie micro-strutturata. Non sapendo a priori quanto siano significativi in termini di riduzione dell'attrito, per ognuno di essi sono stati associati due valori (o livelli) distinti.

Sono stati scelti i due valori più estremi di Aspect Ratio e di Area Density tra quelli presenti nella letteratura, in modo da apprezzare maggiormente una possibile variazione del coefficiente di attrito a causa di una variazione di questi. Per quanto riguarda la forma delle micro-cavità, sono state considerate le due tipologie di base più presenti nella letteratura: circolare e quadrata. Ad ognuna di esse sono stati associati due distinti profili.

È stato adottato un piano fattoriale completo, caratterizzato da 16 configurazioni totali, in aggiunta a 3 superfici micro-strutturate uguali tra loro ma differenti - in termini di Aspect Ratio e Area Density - rispetto a quelle corrispondenti al piano fattoriale. In questo modo si è potuto quantificare l'errore sperimentale di un certo parametro e quindi valutare la ripetibilità delle misurazioni.

Al diminuire della *Slicing* e della *Hatching distance* aumenta l'accuratezza di stampa, in quanto si riduce la distanza tra voxel adiacenti rispettivamente lungo l'asse z e nel piano xy, aumentando di conseguenza la risoluzione di processo. Per questo motivo, ogni superficie micro-strutturata caratterizzata da cavità di profondità nominale pari a 5 μm , è stata fabbricata settando un valore di *Slicing* e di *Hatching distance* rispettivamente pari a 1 μm e 0,5 μm , nonostante il maggiore tempo di fabbricazione richiesto. Gli altri prototipi sono stati realizzati impostando un valore di questi rispettivamente pari a 2 μm e 0,8 μm .

Successivamente, per ogni superficie prototipale micro-strutturata sono state caratterizzate 20 cavità in termini di profondità, larghezza, Aspect Ratio e Area Density, al fine di valutare accuratezza, precisione e ripetibilità del processo. Per ogni parametro geometrico è stato determinato il valore medio e la varianza.

I prototipi caratterizzati da cavità di profondità nominale pari a 5 μm rivelano un massimo scostamento assoluto di profondità pari a 0,138 μm (Run3), minore della *Slicing distance* settata (1 μm), significativo di un'elevata accuratezza. La massima deviazione standard è pari a 0,202 (Run1), indicativa di un'elevata precisione di stampa, ossia le cavità hanno una profondità molto simile tra loro.

I campioni aventi cavità profonde 50 μm presentano un massimo scostamento assoluto pari a 0,579 μm (Run13), minore della *Slicing distance* settata (2 μm), a cui corrisponde un errore relativo di 1,158 %. Mentre la massima deviazione standard risulta pari a 0,831 (Run19). Ciò indica rispettivamente un'elevata accuratezza e precisione in termini di profondità.

Le tre superfici replicate mostrano un valore medio di profondità compreso tra 27,779 e 27,802 μm , indicativo sia di una notevole replicabilità che di un'elevata accuratezza. Inoltre la varianza massima risulta pari a 0,107 (Run10), quindi modesta.

Successivamente è stato quantificato il valore medio di larghezza. I valori sono compresi tra 99,5 μm e 101 μm , con uno scostamento massimo rispetto al valore target pari a 1 μm . Quest'ultimo si rivela comparabile con il massimo valore di *Slicing distance* settato (0,8 μm). Il massimo errore relativo corrispondente è pari a 0,979 %. Di conseguenza, in termini di larghezza, l'accuratezza di

stampa si dimostra elevata. Inoltre, la varianza massima è pari a 0,576 μm . Quindi, anche la precisione di processo si dimostra notevole.

Una volta determinati i valori di larghezza e profondità per ogni micro-cavità, è stato calcolato l'Aspect Ratio, rapportando la larghezza alla profondità. I valori medi sono molto simili ai valori target corrispondenti, tant'è che l'errore relativo massimo è pari a 1,677 %, significativo di un'elevata accuratezza di stampa. Le deviazioni standard sono modeste, al limite pari a 1,019, indicative di un'elevata precisione di processo. Anche la replicabilità si rivela elevata, infatti i replicati mostrano un valore medio rispettivamente pari a 27,628 %, 27,560 % e 27,580 %.

Anche valutando l'Area Density si può confermare l'elevata accuratezza, precisione e replicabilità del processo. Infatti il massimo errore relativo è pari a 3,8 % - significativo di un'elevata accuratezza di stampa. Il valore massimo di varianza è pari a 1,279, indicativo di una notevole precisione. In aggiunta, i tre replicati sono caratterizzati da un valor medio compreso tra 27,702 e 28,444 %, rappresentativo di un'elevata replicabilità di processo.

In conclusione, dalle caratterizzazioni metrologiche emerge che l'accuratezza, la precisione e la replicabilità con cui sono stati fabbricati le superfici micro-strutturate risultano elevate.

Successivamente è stata valutata la rugosità superficiale dei prototipi micro-strutturati - in termini di Sa e Svk - in quanto è un fattore che può influenzare sia la bagnabilità - e quindi l'effetto di lubrificazione - che l'attrito.

Dalle misurazioni emerge che la morfologia superficiale dipende esclusivamente dall'Area Density in quanto essa influenza il percorso che deve compiere il punto focale del fascio laser durante il processo. In particolare, all'aumentare di essa aumenta il numero di contorni concentrici attorno a ciascuna cavità e quindi aumenta la rugosità superficiale.

Ad esempio, i prototipi Run1 e Run12 si differenziano tra loro solamente in termini di Area Density, con il primo avente un numero minore di micro-cavità. Essi sono caratterizzati da un valore di Sa rispettivamente pari a 26 e 106 nm, e da un valore di Svk rispettivamente pari a 33 e 254 nm.

La generazione di micro-strutture su una superficie di un certo materiale può promuovere l'idrofobicità o l'idrofilicità. Per questo motivo si è proceduto alla misurazione dell'*angolo di contatto statico* per valutare la bagnabilità delle superfici micro-strutturate, in quanto può avere una significativa influenza sulla lubrificazione e quindi sull'attrito.

Dalle misurazioni emerge che un elevato numero di micro-cavità non implica un elevato valore dell'angolo di contatto, difatti i prototipi Run2, Run3, Run8 e Run18 non sono idrofobici.

Nemmeno l'Aspect Ratio influenza la bagnabilità, infatti all'aumentare di questo - a parità di tutti gli altri fattori - l'angolo di contatto aumenta solamente in tre casi su 8.

I prototipi Run5, Run15 e Run17 - caratterizzati da un valore nominale di Aspect Ratio e Area Density pari a 50 % - mostrano un angolo compreso tra 112,25 e 116,15°. Tuttavia il campione Run8 - caratterizzato dal medesimo valore di Aspect Ratio e Area Density - ha un angolo inferiore di circa 30°. Inoltre, il prototipo Run12 mostra un comportamento idrofobico (θ pari a 97,35°) pur avendo un valore di Aspect Ratio e di Area Density coincidenti con quelli del campione Run16, caratterizzato da un angolo di circa 70°.

Visto che la bagnabilità può essere influenzata sia dalla presenza di micro-strutture che dalla rugosità superficiale, il diverso comportamento dei prototipi Run8 e Run12 potrebbe essere causato sia dalla differente forma delle cavità – e quindi dal volume di aria intrappolata all'interno – e sia dai parametri Sa e/o Svk . Infatti, è stato osservato in precedenza che all'aumentare dell'Area Density aumentano i parametri di rugosità Sa e Svk . Comunque, in aggiunta, aumenta anche il numero di cavità e quindi il volume totale d'aria.

I valori medi di Sa e Svk per prototipo sono stati ordinati in modo crescente, e ad ogni valore è stato associato il corrispondente valore dell'angolo di contatto.

È stato poi calcolato il volume totale d'aria per superficie micro-strutturata, a partire dal volume reale di una cavità e dal numero totale di micro-strutture presenti. I valori sono stati ordinati in modo crescente, e per ognuno di essi è stato associato il corrispondente valore medio dell'angolo di contatto.

Attraverso un'analisi statistica, è stato osservato che il volume totale di aria è l'unico parametro che influenza significativamente la bagnabilità. Infatti il fattore di significatività p corrispondente è pari a 0,004, nettamente minore rispetto al valore soglia α di 0,05. I fattori p corrispondenti ai parametri Sa e Svk sono rispettivamente pari a 0,293 e 0,772 quindi maggiori di α .

In conclusione, la bagnabilità dei prototipi micro-strutturati dipende principalmente dal volume totale d'aria delle micro-cavità. Tant'è che all'aumentare del volume d'aria aumenta l'angolo di contatto, con un valore dell'indice di correlazione lineare di Pearson è pari a 0,865 (quindi prossimo all'unità). Ciò indica la presenza di una forte correlazione lineare positiva tra il volume totale d'aria e l'idrofobicità.

Come sviluppo futuro, sarà interessante caratterizzare le superfici da un punto di vista tribologico, determinando il Coefficiente d'attrito (COF) indotto dal contatto tra esse con una guarnizione di gomma. Dopo aver ottenuto una classificazione delle superfici in termini della riduzione dell'attrito, potranno essere identificati i parametri geometrici significativi.

Una volta individuati, verranno fabbricati altri prototipi micro-strutturati al variare del valore / livello dei fattori geometrici corrispondenti, al fine di ottimizzarli in ottica della minimizzazione del COF.

Successivamente verrà stilata una classificazione delle superfici micro-strutturate in prospettiva della facilità con cui possano essere realizzate sulla superficie di un inserto metallico, in quanto le micro-cavità verranno incorporate sulla superficie interna di una siringa e la replicazione di queste avverrà mediante la tecnologia di micro-stampaggio ad iniezione.

Si procederà con la realizzazione degli inserti funzionalizzati e alla fabbricazione, mediante stampaggio ad iniezione, di componenti micro-strutturati in materiale polimerico. In seguito, sarà interessante verificare quanto la fase di estrazione delle parti danneggia le micro-strutture, a causa per esempio di Aspect Ratio elevati e quindi notevoli sottosquadri generati durante il processo di stampaggio. Seguirà quindi una caratterizzazione metrologica per misurare parametri geometrici quali larghezza e profondità delle micro-cavità.

Infine, verrà eseguita una caratterizzazione tribologica dei componenti micro-strutturati ottenuti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Brostow, D. Pietkiewicz, e S. R. Wisner, «Polymer tribology in safety medical devices: Retractable syringes», *Adv. Polym. Technol.*, vol. 26, fasc. 1, pp. 56–64, 2007, doi: 10.1002/adv.20084.
- [2] A. Yotsutsuji, «(71) Applicant: Coki Engineering Inc., Osaka-shi, Osaka (JP)».
- [3] G. B. Melo, Y. Shoenfeld, e E. B. Rodrigues, «The risks behind the widespread use of siliconized syringes in the healthcare practice», *Int. J. Retina Vit.*, vol. 7, fasc. 1, pp. 66, s40942-021-00338-0, dic. 2021, doi: 10.1186/s40942-021-00338-0.
- [4] R. H. Smith, *Analyzing friction in the design of rubber products and their paired surfaces*. CRC press, 2008.
- [5] R. Gheisari, P. Lan, e A. A. Polycarpou, «Efficacy of surface microtexturing in enhancing the tribological performance of polymeric surfaces under starved lubricated conditions», *Wear*, vol. 444–445, p. 203162, mar. 2020, doi: 10.1016/j.wear.2019.203162.
- [6] M. Bieda, C. Schmädicke, T. Roch, e A. Lasagni, «Ultra-Low Friction on 100Cr6-Steel Surfaces After Direct Laser Interference Patterning: Ultra-Low Friction on 100Cr6-Steel Surfaces ...», *Adv. Eng. Mater.*, vol. 17, fasc. 1, pp. 102–108, gen. 2015, doi: 10.1002/adem.201400007.
- [7] A. Vencel, L. Ivanović, B. Stojanović, E. Zadorozhnaya, S. Miladinović, e P. Svoboda, «SURFACE TEXTURING FOR TRIBOLOGICAL APPLICATIONS: A REVIEW», *Proc. Eng. Sci.*, vol. 1, fasc. 1, pp. 227–239, mag. 2019, doi: 10.24874/PES01.01.029.
- [8] B. He, W. Chen, e Q. Jane Wang, «Surface Texture Effect on Friction of a Microtextured Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)», *Tribol. Lett.*, vol. 31, fasc. 3, pp. 187–197, set. 2008, doi: 10.1007/s11249-008-9351-0.
- [9] Z. Wu, H. Bao, Y. Xing, e L. Liu, «Tribological characteristics and advanced processing methods of textured surfaces: a review», *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 114, fasc. 5–6, pp. 1241–1277, mag. 2021, doi: 10.1007/s00170-021-06954-2.
- [10] Y. Niu, X. Pang, S. Yue, B. Shangguan, e Y. Zhang, «The friction and wear behavior of laser textured surfaces in non-conformal contact under starved lubrication», *Wear*, vol. 476, p. 203723, lug. 2021, doi: 10.1016/j.wear.2021.203723.
- [11] P. V. Babu, S. Ismail, e B. S. Ben, «Experimental and numerical studies of positive texture effect on friction reduction of sliding contact under mixed lubrication», *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.*, vol. 235, fasc. 2, pp. 360–375, feb. 2021, doi: 10.1177/1350650120930911.
- [12] C. Gachot, A. Rosenkranz, S. M. Hsu, e H. L. Costa, «A critical assessment of surface texturing for friction and wear improvement», *Wear*, vol. 372, pp. 21–41, 2017.
- [13] Z. Wang, R. Ye, e J. Xiang, «The performance of textured surface in friction reducing: A review», *Tribol. Int.*, p. 108010, 2022.
- [14] H. Kasem, H. Shriki, L. Ganon, M. Mizrahi, K. Abd-Rbo, e A. J. Domb, «Rubber plunger surface texturing for friction reduction in medical syringes», *Friction*, vol. 7, fasc. 4, pp. 351–358, ago. 2019, doi: 10.1007/s40544-018-0227-5.
- [15] A. Shinkarenko, Y. Kligerman, e I. Etsion, «The effect of surface texturing in soft elasto-hydrodynamic lubrication», *Tribol. Int.*, vol. 42, fasc. 2, pp. 284–292, feb. 2009, doi: 10.1016/j.triboint.2008.06.008.
- [16] J. Wang, Z. Yan, X. Fang, Z. Shen, e X. Pan, «Observation and experimental investigation on cavitation effect of friction pair surface texture», *Lubr. Sci.*, vol. 32, fasc. 8, pp. 404–414, dic. 2020, doi: 10.1002/lis.1520.
- [17] B. Manser, I. Belaidi, A. Hamrani, S. Khelladi, e F. Bakir, «Texture shape effects on hydrodynamic journal bearing performances using mass-conserving numerical approach», *Tribol. - Mater. Surf. Interfaces*, vol. 14, fasc. 1, pp. 33–50, gen. 2020, doi: 10.1080/17515831.2019.1666232.
- [18] J. K. Schuh e R. H. Ewoldt, «Asymmetric surface textures decrease friction with Newtonian fluids in full film lubricated sliding contact», *Tribol. Int.*, vol. 97, pp. 490–498, mag. 2016, doi: 10.1016/j.triboint.2016.01.016.
- [19] P. Lu, R. J. K. Wood, M. G. Gee, L. Wang, e W. Pfleging, «The use of anisotropic texturing for control of directional friction», *Tribol. Int.*, vol. 113, pp. 169–181, set. 2017, doi: 10.1016/j.triboint.2017.02.005.

- [20] P. Lu, R. J. K. Wood, M. G. Gee, L. Wang, e W. Pfleging, «A Novel Surface Texture Shape for Directional Friction Control», *Tribol. Lett.*, vol. 66, fasc. 1, p. 51, feb. 2018, doi: 10.1007/s11249-018-0995-0.
- [21] M. Qiu, B. R. Minson, e B. Raeymaekers, «The effect of texture shape on the friction coefficient and stiffness of gas-lubricated parallel slider bearings», *Tribol. Int.*, vol. 67, pp. 278–288, nov. 2013, doi: 10.1016/j.triboint.2013.08.004.
- [22] H. Yu, H. Deng, W. Huang, e X. Wang, «The effect of dimple shapes on friction of parallel surfaces», *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.*, vol. 225, fasc. 8, pp. 693–703, ago. 2011, doi: 10.1177/1350650111406045.
- [23] M. Z. Ullah, M. Rizwan, A. Raza, A. Ahmed, e M. Abid, «Effect of dimple shape and depth on tribological performance of textured surface», in *2021 International Bhurban Conference on Applied Sciences and Technologies (IBCAST)*, Islamabad, Pakistan: IEEE, gen. 2021, pp. 719–725. doi: 10.1109/IBCAST51254.2021.9393183.
- [24] J. Schneider, D. Braun, e C. Greiner, «Laser Textured Surfaces for Mixed Lubrication: Influence of Aspect Ratio, Textured Area and Dimple Arrangement», *Lubricants*, vol. 5, fasc. 3, p. 32, ago. 2017, doi: 10.3390/lubricants5030032.
- [25] D. Z. Segu, S. G. Choi, J. hyouk Choi, e S. S. Kim, «The effect of multi-scale laser textured surface on lubrication regime», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 270, pp. 58–63, apr. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.12.068.
- [26] Y. Xu, Y. Peng, K. D. Dearn, T. You, J. Geng, e X. Hu, «Fabrication and tribological characterization of laser textured boron cast iron surfaces», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 313, pp. 391–401, mar. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.005.
- [27] X. Hua, J. Puoza, P. Zhang, X. Xie, e B. Yin, «Experimental Analysis of Grease Friction Properties on Sliding Textured Surfaces», *Lubricants*, vol. 5, fasc. 4, p. 42, ott. 2017, doi: 10.3390/lubricants5040042.
- [28] A. Shinkarenko, Y. Kligerman, e I. Etsion, «The effect of surface texturing in soft elasto-hydrodynamic lubrication», *Tribol. Int.*, vol. 42, fasc. 2, pp. 284–292, feb. 2009, doi: 10.1016/j.triboint.2008.06.008.
- [29] H. Zhang, M. Hua, G. Dong, D. Zhang, e K.-S. Chin, «A mixed lubrication model for studying tribological behaviors of surface texturing», *Tribol. Int.*, vol. 93, pp. 583–592, gen. 2016, doi: 10.1016/j.triboint.2015.03.027.
- [30] H. Wang, Y. Li, e H. Zhu, «Experimental study on the tribological performance of fractal-like textured surface under mixed lubrication conditions», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 307, pp. 220–226, dic. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.071.
- [31] D. Masato, L. Piccolo, G. Lucchetta, e M. Sorgato, «Texturing Technologies for Plastics Injection Molding: A Review», *Micromachines*, vol. 13, fasc. 8, p. 1211, lug. 2022, doi: 10.3390/mi13081211.
- [32] B. Mao, A. Siddaiah, Y. Liao, e P. L. Menezes, «Laser surface texturing and related techniques for enhancing tribological performance of engineering materials: A review», *J. Manuf. Process.*, vol. 53, pp. 153–173, mag. 2020, doi: 10.1016/j.jmapro.2020.02.009.
- [33] K. Vanmol, A. Kandeel, G. Y. Belay, H. Thienpont, H. Ottevaere, e J. Van Erps, «Two-Photon Polymerization-based Direct Laser Writing and Characterization of Micro-Lenses for Optical Interconnect Applications», in *2021 26th Microoptics Conference (MOC)*, IEEE, 2021, pp. 1–2.
- [34] G. de Miguel, G. Viciomini, B. Harke, e A. Diaspro, «Linewidth and writing resolution», in *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization*, Elsevier, 2020, pp. 351–384. doi: 10.1016/B978-0-12-817827-0.00008-4.
- [35] C. Liao, W. Anderson, F. Antaw, e M. Trau, «Two-Photon Nanolithography of Tailored Hollow three-dimensional Microdevices for Biosystems», *ACS Omega*, vol. 4, fasc. 1, pp. 1401–1409, gen. 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b03164.
- [36] «Polymerization Mechanism of IP-Resins», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360011291214-Polymerization-Mechanism-of-IP-Resins> (consultato 25 giugno 2023).
- [37] «3D Printing using Two Photon Polymerization (2PP)», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360008908273-3D-Printing-using-Two-Photon-Polymerization-2PP-> (consultato 25 giugno 2023).
- [38] «Adjusting the Dose», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360001159713-Adjusting-the-Dose> (consultato 23 giugno 2023).

- [39] «Specifications», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360006826534-Specifications> (consultato 23 giugno 2023).
- [40] E. Andrzejewska, «Free-radical photopolymerization of multifunctional monomers», in *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization*, Elsevier, 2020, pp. 77–99. doi: 10.1016/B978-0-12-817827-0.00002-3.
- [41] «IP-S», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360001750353-IP-S> (consultato 23 giugno 2023).
- [42] «25x Objective», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360002482713-25x-Objective> (consultato 23 giugno 2023).
- [43] «Applications Overview», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360003162893-Applications-Overview> (consultato 23 giugno 2023).
- [44] «Objective Overview», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360002996413-Objective-Overview> (consultato 23 giugno 2023).
- [45] «Block Splitting and Stitching», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360002678573-Block-Splitting-and-Stitching> (consultato 23 giugno 2023).
- [46] «Printing Modes», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/214082985-Printing-Modes> (consultato 23 giugno 2023).
- [47] «Galvo», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360010850700-Galvo> (consultato 23 giugno 2023).
- [48] «Import Wizard», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360000386714-Import-Wizard> (consultato 23 giugno 2023).
- [49] «Printing Considerations», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360008708439-Printing-Considerations> (consultato 23 giugno 2023).
- [50] «ITO-Coated Substrates (3D MF DiLL)», *NanoGuide*. <https://support.nanoscribe.com/hc/en-gb/articles/360001695714-ITO-Coated-Substrates-3D-MF-DiLL-> (consultato 23 giugno 2023).
- [51] J. Purtov, A. Verch, P. Rogin, e R. Hensel, «Improved development procedure to enhance the stability of microstructures created by two-photon polymerization», *Microelectron. Eng.*, vol. 194, pp. 45–50, lug. 2018, doi: 10.1016/j.mee.2018.03.009.
- [52] D. Yan, N. Qu, H. Li, e X. Wang, «Significance of Dimple Parameters on the Friction of Sliding Surfaces Investigated by Orthogonal Experiments», *Tribol. Trans.*, vol. 53, fasc. 5, pp. 703–712, ago. 2010, doi: 10.1080/10402001003728889.
- [53] «Sa (Arithmetical Mean Height) | Area Roughness Parameters | Introduction To Roughness | KEYENCE America». <https://www.keyence.com/ss/products/microscope/roughness/surface/parameters.jsp> (consultato 24 giugno 2023).
- [54] «Svk (Reduced Dale Height, Reduced Valley Depth) | Area Roughness Parameters | Introduction To Roughness | KEYENCE America». <https://www.keyence.com/ss/products/microscope/roughness/surface/svk-reduced-dale-height.jsp> (consultato 24 giugno 2023).
- [55] Division of Plastic Surgery, Department of Surgery, Cipto Mangunkusumo Hospital/Faculty of Medicine Universitas Indonesia, Jakarta, Indonesia, T. O. H. Prasetyono, ICTEC (Indonesian Clinical Training & Education Centre), Cipto Mangunkusumo Hospital/ Faculty of Medicine Universitas Indonesia, Jakarta, Indonesia, P. Adhistana, e Central Pertamina Hospital, Jakarta, Indonesia, «Laboratory Study on Injection Force Measurement on Syringe and Needle Combinations», *Malays. J. Med. Sci.*, vol. 26, fasc. 2, pp. 66–76, mag. 2019, doi: 10.21315/mjms2019.26.2.8.
- [56] B. Zhang, W. Huang, J. Wang, e X. Wang, «Comparison of the effects of surface texture on the surfaces of steel and UHMWPE», *Tribol. Int.*, vol. 65, pp. 138–145, set. 2013, doi: 10.1016/j.triboint.2013.01.004.
- [57] J. Li, F. Zhou, e X. Wang, «Modify the friction between steel ball and PDMS disk under water lubrication by surface texturing», *Meccanica*, vol. 46, fasc. 3, pp. 499–507, giu. 2011, doi: 10.1007/s11012-010-9298-8.

- [58] G. Schnell, C. Polley, S. Bartling, e H. Seitz, «Effect of Chemical Solvents on the Wetting Behavior Over Time of Femtosecond Laser Structured Ti6Al4V Surfaces», *Nanomaterials*, vol. 10, fasc. 6, p. 1241, giu. 2020, doi: 10.3390/nano10061241.
- [59] H. N. Hosseinabadi, S. A. Sajjady, e S. Amini, «Creating micro textured surfaces for the improvement of surface wettability through ultrasonic vibration assisted turning», *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 96, fasc. 5–8, pp. 2825–2839, mag. 2018, doi: 10.1007/s00170-018-1580-2.
- [60] W. Huang, L. Jiang, C. Zhou, e X. Wang, «The lubricant retaining effect of micro-dimples on the sliding surface of PDMS», *Tribol. Int.*, vol. 52, pp. 87–93, ago. 2012, doi: 10.1016/j.triboint.2012.03.003.
- [61] Z. Liu, T. Niu, Y. Lei, e Y. Luo, «Metal surface wettability modification by nanosecond laser surface texturing: A review», *Biosurface Biotribology*, vol. 8, fasc. 2, pp. 95–120, giu. 2022, doi: 10.1049/bsb2.12039.
- [62] G. Kumar e K. N. Prabhu, «Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 133, fasc. 2, pp. 61–89, giu. 2007, doi: 10.1016/j.cis.2007.04.009.
- [63] Z. Yang, C. Zhu, J. Zhou, N. Zheng, e D. Le, «Numerical Study on Size Effects in the Wettability of Textured Surfaces», *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 252, p. 022105, lug. 2019, doi: 10.1088/1755-1315/252/2/022105.
- [64] M. Nosonovsky e B. Bhushan, «Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces», *Ultramicroscopy*, vol. 107, fasc. 10–11, pp. 969–979, ott. 2007, doi: 10.1016/j.ultramic.2007.04.011.