

Fabricación de superficies nanoestructuradas mediante inyección de plástico

Tomás Baldi Boleda

<http://hdl.handle.net/10803/687451>

Data de defensa: 12-01-2023

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

TESIS DOCTORAL

Título	Fabricación de superficies nanoestructuradas mediante inyección de plástico
Realizada por	Tomás Baldi Boleda
en el Centro	IQS School of Engineering
y en el Departamento	Departamento de Ingeniería Química y Ciencia de Materiales
Dirigida por	Dr. Carles Colominas i Guàrdia i Dr. Andrés-Amador García Granada

Agradecimientos

Esta tesis ha contado con mucha gente, que en mayor o menor medida ha colaborado ya sea directa o indirectamente. Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todos ellos.

En primer lugar, me gustaría agradecer a los doctores Carles Colominas y Andrés García por ejercer de mentores además de directores de proyecto. Todas y cada una de las discusiones que hemos tenido me han hecho mejorar en algún aspecto. También me gustaría agradecer la confianza puesta en mi para desarrollar este proyecto.

Durante la tesis, varios alumnos han realizado algún tipo de aportación mediante TFM (Andrés Sastre) o TFG (Cristina de Azua, Max Amat y Paula Moreno). A todos ellos, gracias.

El soporte entre compañeros es de los más gratificantes y es por ello por lo que agradezco enormemente el soporte de Ana Ramos y Neus Sala, así como del resto de compañeros que han pasado por el grupo.

A la empresa Flubetech por realizar la mayoría de los recubrimientos PVD descritos en esta tesis, con especial mención a Víctor Cot, Sandra Bueno y Roberto Mujica.

A la Asociación de Industria de Navarra y a sus miembros, Jonathan y Beatriz que nos han proporcionado el resto de los recubrimientos PVD para la tesis.

A los doctores Xermán de la Fuente y Luis Ángel Angurel del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (Zaragoza) por su colaboración para empezar a entender cómo funciona la interacción del láser con las superficies.

Al doctor Francesc Pérez y a Olga Muntada del Centro Nacional de Microelectrónica. Además de ser parte del proyecto Plastfun siempre han querido llegar un poco más lejos.

A la empresa Microrrelleus que nos ha ayudado con su láser de femtosegundos a desarrollar los proyectos que teníamos en la cabeza.

Al doctor José Antonio García y a su doctorando Adrián Claver por su ayuda con la microscopía confocal y la acogida que tuve en mi estancia en la Universidad Pública de Navarra.

En un proyecto de este estilo, el soporte de la familia es muy importante, así que, mama, papa, Carlos y Hugo, gracias. Al resto, también os agradezco, pero es imposible meteros a todos aquí.

El soporte de los amigos también es bastante importante, a todos los que en algún momento os habéis interesado, gracias. Por otra parte, hay un lugar en el que siempre tengo una vía de escape para todo: *Gràcies Colla!*

Por último, un proyecto de este estilo es imposible sin tener financiación, agradezco a IQS el soporte económico aportado mediante la beca IQS para doctorandos y al proyecto Plastfun de la comunidad Ris3Cat.

Abstract

The presence of micro and nano textures is quite common in nature, presenting diverse functionalities. Among others, these textures provide properties such as hydrophobicity, light diffraction, light absorption or scattering or hydrodynamic improvements on the surfaces.

Some of these textures have been artificially copied with excellent fidelity. But one of the great challenges is the improvement of these processes, either to reduce the size of the manufactured motifs, increase the quality of micro and nanotextures, increase manufacturing speed or reduce cost.

The present work explores different methods for obtaining textures at the micrometric and submicrometric scales, including laser texturing. This method allows obtaining laser-induced periodic surface structures or LIPSS. These periodic structures have been extensively characterized by electron microscopy and atomic force microscopy in this thesis.

To obtain low-cost micro and nanotextured surfaces that can be mass-produced, manufacturing them in plastic parts has been explored. For this, the plastic injection process has been studied using moulds that incorporate the negative of superhydrophobic microtextures. In addition to the experimental injection of plastic, finite element simulations have been carried out on the mould-plastic interface during the mould filling process. These simulations were performed using simplified 2D models to reduce computation time.

Injection parameters (pressure, temperature and cycle times) have been found for the successful manufacture of polypropylene and polycarbonate parts that have superhydrophobic micro and nanotextured surfaces. These surfaces have been characterized by electron microscopy and confocal microscopy.

In the last part of the thesis, the manufacture of microfluidic channels by plastic injection has been studied and, more specifically, the development of a strategy to manufacture moulds for microfluidics. The process begins with the production of the negative of some microfluidic channels through 3D printing. Once the channels have been obtained, they are copied in silicone and a selective coating with nickel is carried out, thus obtaining

the negative of the channels in the injection mould. Finally, by injection, the mould is replicated to obtain microfluidic channels in plastic parts.

Resumen

La presencia de micro y nanotexturas, es muy común en la naturaleza, presentando funcionalidades muy diversas. Entre otras, estas texturas aportan propiedades como la hidrofobicidad, la difracción de luz, la absorción o dispersión de luz o mejoras hidrodinámicas.

Algunas de estas texturas se han conseguido copiar artificialmente con gran fidelidad. Pero uno de los grandes retos es la mejora de estos procesos, ya sea con la finalidad de disminuir la dimensión de los motivos fabricados, aumentar la calidad de las micro y nanotexturas, incrementar la velocidad de fabricación o reducir el coste.

En el presente trabajo se exploran distintos métodos para la obtención de texturas a nivel micrométrico y submicrométrico, incluyendo el texturizado mediante láser. Este método permite la obtención de estructuras superficiales periódicas llamadas LIPSS (Laser Induced Periodic surface structure). Estas estructuras periódicas se han caracterizado extensamente mediante microscopía electrónica y microscopía de fuerzas atómicas en esta tesis.

Con el fin de obtener superficies micro y nanotexturadas de bajo coste que puedan fabricarse masivamente, se ha explorado la fabricación de estas en piezas de plástico. Para ello, se ha estudiado el proceso de inyección de plástico utilizando moldes que incorporan el negativo de micro texturas superhidrofóbicas. Además de la inyección experimental de plástico, se han llevado a cabo simulaciones por elementos finitos en la interfase molde-plástico durante el proceso de llenado del molde. Estas simulaciones se realizaron mediante modelos simplificados en 2D para reducir el tiempo de cálculo.

Se han conseguido hallar parámetros de inyección (presión, temperatura y tiempos de ciclo) para fabricación con éxito de piezas de polipropileno y policarbonato que presentan superficies micro y nanotexturadas superhidrofóbicas. Estas superficies se han caracterizado mediante microscopía electrónica y microscopía confocal.

En la última parte de la tesis se ha estudiado la fabricación de canales de microfluídica por inyección de plástico y, más en concreto, el desarrollo de una estrategia para la fabricación de los moldes para microfluídica. El proceso se inicia con la producción del negativo de unos canales de

microfluídica mediante impresión 3D. Una vez obtenidos los canales, se copian en silicona y se realiza un recubrimiento selectivo con níquel, obteniendo así el negativo de los canales en el molde de inyección. Por último, mediante inyección, se replica el molde para la obtención de canales de microfluídica en piezas de plástico.

Resum

La presència de micro i nanotextures, és molt comú a la natura, presentant funcionalitats diverses. Entre d'altres, aquestes textures aporten propietats com la hidrofobicitat, la difracció de llum, l'absorció o la dispersió de llum o millores hidrodinàmiques.

Algunes textures s'han aconseguit copiar artificialment amb gran fidelitat. Però un dels grans reptes és millorar aquests processos, ja sigui amb la finalitat de disminuir la dimensió dels motius fabricats, augmentar la qualitat de les micro i nanotextures, incrementar la velocitat de fabricació o reduir el cost.

En aquest treball s'exploren diferents mètodes per a l'obtenció de textures a escala micromètrica i submicromètrica, incloent-hi el texturitzat mitjançant làser. Aquest mètode permet obtenir estructures superficials periòdiques anomenades LIPSS (Laser Induced Periodic surface structure). Aquestes estructures periòdiques han estat caracteritzades extensament mitjançant microscòpia electrònica i microscòpia de forces atòmiques en aquesta tesi.

Per tal d'assolir superfícies micro i nanotexturades de baix cost que es puguin fabricar massivament, se n'ha explorat la fabricació en peces de plàstic. Per fer-ho, s'ha estudiat el procés d'injecció de plàstic utilitzant motlles que incorporen el negatiu de micro textures superhidrofòbiques. A més de la injecció experimental de plàstic, s'han dut a terme simulacions per elements finits a la interfície motlle-plàstic durant el procés d'ompliment del motlle. Aquestes simulacions es van fer mitjançant models simplificats en 2D per reduir el temps de càlcul.

S'han aconseguit trobar paràmetres d'injecció (pressió, temperatura i temps de cicle) per a la fabricació amb èxit de peces de polipropilè i policarbonat que presenten superfícies micro i nanotexturades superhidrofòbiques. Aquestes superfícies han estat caracteritzades mitjançant microscòpia electrònica i microscòpia confocal.

A la darrera part de la tesi s'ha estudiat la fabricació de canals de microfluídica per injecció de plàstic i, més en concret, el desenvolupament d'una estratègia per a la fabricació dels motlles per a microfluídica. El procés comença amb la producció del negatiu d'uns canals de

microfluídica mitjançant la impressió 3D. Un cop obtinguts els canals, es copien en silicona i es realitza un recobriment selectiu amb níquel, obtenint així el negatiu dels canals al motlle d'injecció. Finalment, mitjançant injecció, es replica el motlle per obtenir canals de microfluídica en peces de plàstic.

Índice

Agradecimientos	I
Abstract	III
Resumen.....	V
Resum.....	VII
Índice.....	IX
Lista de abreviaciones	XIII
Lista de tablas.....	XV
Lista de figuras	XVII
1. Introducción	1
1.1 Superficies funcionales	2
1.1.1 ¿Qué encontramos en la naturaleza?	2
1.1.2 Superficies artificiales.....	10
1.2 Técnicas de modificación de superficies.....	11
1.2.1 Texturizado.....	11
1.2.2 Recubrimientos	17
1.3 Superficies de plástico	21
1.3.1 <i>Roll to Roll</i>	21
1.3.2 Estampación en caliente	22
1.3.3 Inyección de plástico	22
1.4 Antecedentes.....	24
2. Objetivos	25
3. Parte experimental.....	27
3.1 Texturizado láser.....	28
3.1.1 Estudio de LIPSS	28
3.1.2 Texturización hidrofóbica.....	31
3.2 Recubrimiento de moldes.....	32
3.2.1 Recubrimientos cerámicos en atmósfera controlada	32

3.2.2	Niquelado químico	36
3.3	Microinyección de plástico	38
3.3.1	Diseño y fabricación del molde de inyección de plástico.	38
3.3.2	Condiciones de inyección	42
3.3.3	Simulación de la inyección.	44
3.4	Técnicas de caracterización	49
3.4.1	Microscopías	49
3.4.2	Caracterización microestructural	56
3.4.3	Análisis de composición	58
3.4.4	Grosor y adherencia	60
3.4.5	Dureza	63
3.4.6	Angulo de contacto	65
4.	Resultados	69
4.1	Texturizado láser LIPPS sobre recubrimientos	69
4.1.1	Profundidad del texturizado	70
4.1.2	Análisis cristalográfico y de composición.....	74
4.1.3	Análisis morfológico.	79
4.2	Texturizado hidrofóbico.....	86
4.2.1	Caracterización de la textura.	86
4.2.2	Recubrimiento de las texturas por PVD.	94
4.3	Inyección de plástico sobre textura hidrofóbica	101
4.3.1	Simulación de la inyección de plástico	101
4.3.2	Ensayos de inyección de plástico	110
4.4	Microfluídica	118
4.4.1	Grosor y calidad de recubrimiento.....	118
4.4.2	Limitaciones de la impresión 3D	123
4.4.3	Replicación de la pieza impresa en 3D a silicona	124
4.4.4	Recubrimiento selectivo en canales de microfluídica	125
5.	Conclusiones.....	131

6.	Trabajo futuro	135
7.	Bibliografía	137
8.	Anexos.....	155
8.1	Comunicaciones.....	155
8.2	Planos.....	157

Lista de abreviaciones

2D – Dos dimensiones

3D – Tres dimensiones

μ IM – Microinyección

AFM – Microscopía de fuerzas atómicas

CVD – Deposición Química de Vapor

DC – Corriente continua

DLC – Carbono como diamante

EBL – Litografía de rayo de electrones

HiPIMS - Pulverización catódica por magnetrón con pulsos de alta potencia

LÁSER – Amplificación de luz por emisión estimulada de radiación

LIPSS – Estructuras superficiales periódicas inducidas por láser

MS – Pulverización catódica por magnetrón

PID – Control proporcional, Integral y Derivativo

PVD – Deposición Física de Vapor

Ra – Rugosidad aritmética

RIE – Ataque por plasma reactivo

Rs – Rugosidad cuadrática

SEM – Microscopía electrónica de barrido

Tf – Temperatura de fusión

Tg – Temperatura de transición vítrea

Tinj – Temperatura de inyección

Tm – Temperatura de molde

Velcro – Bucle y gancho *Velours et crochet*

XRD – Difracción de Rayos X

XRF – Fluorescencia de Rayos X

WCA – Angulo de contacto de agua o *Water contact angle*

Lista de tablas

Tabla 1 - Esquema de muestras de texturizado láser	28
Tabla 2 - Fluencia obtenida promediando la energía por área.	31
Tabla 3 - Fluencia obtenida mediante la suma de pulsos en distribución gaussiana.	31
Tabla 4 - Distribución de muestras según tiempo para el estudio del grosor del recubrimiento de Níquel químico.	37
Tabla 5 - Condiciones de inyección del polipropileno.....	43
Tabla 6 - Condiciones de computación de las simulaciones de la pieza de polipropileno a distintas escalas.	47
Tabla 7 - Calculo del porcentaje de sp^3 para las señales de Raman de la Figura 40 según Ferrari[123].	77
Tabla 8 - Grosor medido por Calotest sobre muestras de control con pulido espejo para el estudio del recubrimiento para la textura hidrofóbica.	95

Lista de figuras

Figura 1 - Efecto loto en una hoja con nano cristales de cera y sin nano cristales de cera[3].	3
Figura 2 - Estructura de la hoja de arroz. a) Angulo de rodamiento en dirección paralela o perpendicular a la textura. b) Micrografía SEM de la hoja de arroz c) Detalle de la estructura jerárquica hidrofóbica[5].....	4
Figura 3 - Macro, micro y nanoestructura de la pata del Gecko[11].	5
Figura 4 - Comportamiento mecánico de la nanoestructura de la pata del Gecko en función de la aplicación de la carga[11].....	5
Figura 5 – Gancho(a) y bucle(b) del velcro[18]	6
Figura 6 - Distintas pieles de tiburón(dirección de avance del tiburón hacia la izquierda)[22].	7
Figura 7 - Esquema de las reflexiones de luz en la nanoestructura del ojo de polilla[29].	8
Figura 8 - (a)Imagen de una polilla, (b)Micrografía SEM del ojo de la polilla, (c) Micrografía SEM de los hexágonos del ojo de la polilla, (d) Micrografía SEM de la intersección de 3 hexágonos, (d) Micrografía SEM de la estructura micrométrica AR[28].	8
Figura 9 – Mariposa Troides magellanus (a) fotografía a luz del día y a efecto de un destello de luz, combinando el color de iridiscencia con la fluorescencia generada. (b) Estructura laminar de las alas en SEM. (c) Sección transversal de la estructura laminar en TEM.[31]	9
Figura 10 - Esquema básico del proceso de fotolitografía[63].	14
Figura 11 - Distintas técnicas de nanoestampación: a)nano estampación en caliente b)nano estampación por curado c)nano estampación por contacto[67]	15
Figura 12 - Resolución de distintas técnicas de nanofabricación en función de la velocidad de fabricación[75].	17
Figura 13 - Área o línea de contacto (azul) en la litografía por impresión convencional o en las técnicas de roll to plate o roll to roll[101].	22
Figura 14 - a) Distribución de energía por pulso y sumatorio a línea. b) distribución de energía por línea y sumatorio a área.	30
Figura 15 - Esquema del reactor MS PVD usado durante el proyecto.....	32
Figura 16 - Muestras preparadas para entrar en el reactor PVD. Arriba, muestras a 2 rotaciones. Abajo, muestras a 3 rotaciones.	33
Figura 17 - Esquema de la estructura de recubrimiento de CrN.....	34
Figura 18 - Esquema de la estructura de recubrimiento de DLC	36

Figura 19 - De izquierda a derecha se observa el esquema de a) impresión 3D del negativo de los canales. b) Copiado en silicona de estos canales. c) Crecimiento de los canales de Niquel sobre el disco de acero. d) Pieza inyectada sobre el disco de niquel con canales.	38
Figura 20 - Maquina de inyección usada en el proyecto. Babyplast 6/10P[126].....	39
Figura 21 - Primera versión del molde con insertos metálicos.	41
Figura 22 - Representación 3D del modelo de molde definitivo.	42
Figura 23 - Ciclo completo de inyección de polipropileno. El eje izquierdo presenta las presiones aplicadas y el derecho la posición del pistón respecto el tiempo durante el ciclo.	44
Figura 24 - Malla en función del grosor: grueso arriba y fino abajo. Malla en función del refinamiento basado en la curvatura: malla uniforme (izquierda) y refinamiento aplicado (derecha).....	45
Figura 25 - Modelo, malla y condiciones de contorno para las aproximaciones de a) Fluent y b) Polyflow.	48
Figura 26 – Fuentes emisoras de electrones: a)Filamento de Tungsteno, b)Cristal de Hexa boruro de lantano[134]	50
Figura 27 - Zona o volumen de interacción del haz de electrones primario[140]	51
Figura 28 - Esquema de funcionamiento del SEM[143].....	52
Figura 29 - Esquema de funcionamiento de un AFM[145]	53
Figura 30 - AFM usado con el sistema de mesa anti vibratoria y espuma para la cancelación de vibraciones externas.....	54
Figura 31 - Esquema de la interferencia constructiva (a) y destructiva (b) en función del ángulo y los distintos planos cristalinos en Difracción de Rayos X[157][158].	57
Figura 32 - Espectro Raman de grafeno con distinto carácter monocapa[164].	60
Figura 33 - Arriba - Esquema del estadio final de abrasión del Calotest y abajo - esquema de la micrografía con las distintas medidas[167].	61
Figura 34 - Esquema de resultado de Mercedes Test[172].	63
Figura 35 - Equipo de toma de muestras de ángulo de contacto de agua (izquierda). Ejemplo de gota medida por el equipo de ángulo de contacto (derecha).	66
Figura 36 - Muestra texturizada sobre MS-DLC.	70
Figura 37 - Perfil de una muestra texturizada.....	71
Figura 38 - Profundidad de texturizado por ablación láser de acero 1.2344 en función del solapamiento lateral de las muestras.	72

Figura 39 - Análisis de a profundidad de las muestras texturizadas en función de la fluencia de los siguientes materiales: a) Recubrimiento MS-DLC b) Recubrimiento Arc-DLC c) Recubrimiento MS -CrN y d) Sustrato de acero 1.2344.....	74
Figura 40 - Espectro Raman de las muestras de DLC a) Muestras de DLC por MS y Arco sin texturizar b) Muestras preparadas por Magnetron Sputtering texturizadas a distintas condiciones de laser b) Muestras por Arco Catódico texturizadas a distintas condiciones de laser.	76
Figura 41 - Difractograma de rayos X para las muestras recubiertas y texturizadas.....	79
Figura 42 - Ajuste de escala en el programa Image J.....	80
Figura 43 - Proceso de realización de la transformada de Fourier de la muestra de CrN con las condiciones S3000D3. a) Imagen extraída del microscopio electrónico b) Imagen recortada y con la relación longitud por píxel realizada y c) Imagen de la transformada de Fourier 2D.....	81
Figura 44 – Imagen de microscopía electrónica e imagen de la transformada de Fourier 2D para las condiciones a) S4000D6 4.6 J/cm ² y b) S3000D6 6.1 J/cm ²	81
Figura 45 - Imágenes de ondas fundamentales a distintos ángulos y sus correspondientes 2D FFT.	83
Figura 46 - Micrografía FESEM de la muestra S3500D3 sobre el recubrimiento CrN.....	84
Figura 47 - Micrografía de fuerzas atómicas de un único patrón de la muestra S3500D3 sobre el recubrimiento CrN.	85
Figura 48 - Micrografía de fuerzas atómicas y perfiles característicos de un único patrón de la muestra S3500D3 sobre el recubrimiento CrN.....	85
Figura 49 - Micrografías de SEM del molde del texturizado hidrofóbico a distintos ángulos de inclinación: a) 0º b) 20º y c) 40º	87
Figura 50 - Perfil de rugosidad de la textura hidrofóbica.....	88
Figura 51 – Micrografía SEM de la punta del rugosímetro	89
Figura 52 - Reconstrucción 3D de la textura por variación de foco	90
Figura 53 - Reconstrucción 3D realizada con microscopía interferométrica sobre la muestra del molde hidrofóbico (arriba).	91
Figura 54 - Muestra del molde hidrofóbico medida mediante microscopía confocal (arriba) perfil de alturas (abajo)	92
Figura 55 - Reconstrucción de la parte superior de la textura hidrofóbica por microscopía confocal usando luz azul.	93
Figura 56 - Micrografía SEM de la sección transversal de la réplica del molde hidrofóbico en silicona.....	94

Figura 57 - Porcentaje de cromo medido por XRF de las muestras en función del grosor del recubrimiento medido por Calotest	96
Figura 58 - Mercedes test de las muestras de CrN (arriba) y DLC (abajo) para 2 rotaciones (izquierda) y 3 rotaciones (derecha).	97
Figura 59 - Micrografías SEM del molde hidrofóbico recubierto con DLC (izquierda) y CrN (derecha).	98
Figura 60 - Análisis cristalográfico por XRD para los recubrimientos DLC y CrN sobre muestra plana a 2 y 3 rotaciones y sobre muestra texturizada. Análisis realizado por Bragg-Brentano (abajo) y ángulo rasante (0,5 ° y 0,25 °).....	99
Figura 61 - Espectroscopia Raman para el recubrimiento con 2 rotaciones (arriba) y 3 rotaciones (abajo).....	100
Figura 62 - Tiempo de llenado (segundos) de la pieza inyectada.	102
Figura 63 - Rechupes a temperatura de molde 30 °C (izquierda) y 90 °C (derecha).	102
Figura 64 - Contracción de volumen al final del llenado.....	104
Figura 65 - Evolución del fluido a intervalo de tiempo de 1 y 2 segundos respectivamente con viscosidad constante.	106
Figura 66 - Ajustes de viscosidad WLT (a) y Fülcher (b)	107
Figura 67 - Evolución de izquierda a derecha a 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15 segundos de la muestra con temperatura de inyección 230 °C y temperatura de molde 90 °C.....	108
Figura 68 - Comparativa de la simulación (a y b) y las mismas condiciones experimentales (c y d) de las muestras de $T_i = 230\text{ °C}$ y $T_m = 30\text{ °C}$ (a y c) y $T_i = 270\text{ °C}$ y $T_m = 90\text{ °C}$ (b y d).....	109
Figura 69 - Evolución en profundidad del copiado en función del tiempo.	110
Figura 70 - Micrografía SEM de una muestra que no ha conseguido copiar al 100% la textura hidrofóbica.	111
Figura 71 - Porcentaje de copia para distintas temperaturas de inyección, distintas presiones de inyección y distintos tiempos de ciclo.....	113
Figura 72. Muestras de inyección sobre acero con temperaturas de inyección y temperatura de molde de a) 230 °C y 30 °C, b)250 °C y 50 °C y c) 270 °C y 90 °C respectivamente.	114
Figura 73 - Copiado en mismas condiciones $T_{inj} 270\text{ °C}$ y $T_m 90\text{ °C}$ para CrN (izquierda) y DLC (derecha) en el lateral de la muestra.	115
Figura 74 - - Porcentaje de copia en función de la temperatura del molde para distintas temperaturas de inyección.....	116

Figura 75 - Angulo de contacto de agua en función de la temperatura de molde (30-90 °C) para distintas temperaturas de inyección (210-270 °C) para los 3 sustratos analizados, a) DLC b) CrN y c) acero 1.2083.....	117
Figura 76 - Esquema de la estrategia para la obtención de canales de microfluídica por inyección de plástico.....	118
Figura 77 - Grosor de recubrimiento en función del tiempo de deposición con una correlación de $R^2=0,998$	119
Figura 78 - Dureza recubrimiento de Ni en función del tratamiento térmico realizado.	120
Figura 79 - Espectroscopia de dispersión de energía por rayos X (EDX) realizada sobre la línea marcada en la imagen superior de un recubrimiento de níquel.....	122
Figura 80 - Difracto gramas del recubrimiento de níquel sobre acero 1.2083 a distintos tiempos.	123
Figura 81 - Comparativa entre los anchos de canales reales impresos 3D y los programados.....	124
Figura 82 - Esquema del montaje de recubrimiento selectivo en canales de microfluídica.....	126
Figura 83 - Modelización del montaje de recubrimiento selectivo de níquel.....	127
Figura 84 - Canales de níquel realizados por el método de deposición selectiva.....	128
Figura 85 - Canales de microfluídica hechos por deposición de Ni selectivo sin recubrimiento homogéneo previo.	129
Figura 86 - Diminución del grosor de la capa de níquel en el lateral del canal.	130

1. Introducción

En los seres vivos se encuentran de manera natural muchas superficies funcionales con texturas características. Todas estas superficies han surgido fruto de las necesidades evolutivas de cada especie. Algunas de estas texturas son ampliamente conocidas como la que presenta la flor de loto y su efecto de hidrofobicidad tan característico.

La comunidad científica tiende a imitar las superficies existentes en la naturaleza para conseguir sus funcionalidades. Las superficies funcionales resultantes se llaman superficies biomiméticas. Los avances tecnológicos han permitido desarrollar nuevos procesos de fabricación para la obtención de superficies funcionales por texturizado. Ejemplos de ello son el láser o las técnicas de nanofabricación.

Algunas de estas técnicas avanzadas tienen una limitación para su implementación comercial como el coste de producción, la geometría o el tamaño de la pieza. Por ejemplo, técnicas como la fotolitografía o la nano impresión únicamente se pueden aplicar en superficies planas.

Una reducción importante del coste de producción se puede conseguir mediante la generación de un negativo con técnicas de fabricación avanzadas y la obtención de la pieza final mediante la replicación este negativo. La replicación, ya sea mediante estampación o inyección de plástico permite funcionalizar una superficie tan grande como lo permita la máquina de estampación o inyección. En el caso de la inyección de plástico, permite, además, generar superficies funcionales potencialmente sobre cualquier geometría.

Para aumentar el rendimiento del molde y, por lo tanto, reducir costes de fabricación son claves la dureza y la resistencia al desgaste del molde. Los recubrimientos mejoran las cualidades superficiales de los moldes de inyección, aumentando la dureza y la resistencia al desgaste de estos, y podrían utilizarse para proteger texturas. Para evitar nivelar y perder la textura de la superficie con el recubrimiento hay dos posibilidades: realizar recubrimientos suficientemente finos como para evitar modificar la textura o la estrategia inversa, recubrir y posteriormente texturizar el recubrimiento.

1.1 Superficies funcionales

El acabado de las piezas es un aspecto que toda empresa que se dedique a la fabricación debe tener en cuenta. Cuando se habla de acabado superficial, normalmente se piensa en superficies pulidas o en los efectos que pueda generar la superficie a nivel visual o estético. En algunos casos las superficies requieren de un límite superior o inferior de rugosidad. Otras piezas requieren superficies o texturas que añadan valor a la pieza, ya sea con finalidad óptica, tribológica o química.

Se habla de superficies funcionales cuando, además de los requerimientos habituales de fabricación, se añade una cualidad al material a través de la modificación superficial.

1.1.1 ¿Qué encontramos en la naturaleza?

Tal como se ha mencionado, las superficies que se encuentran en la naturaleza son fruto de la evolución de las especies y cada especie ha aprovechado los efectos generados por las superficies funcionales en su favor. A continuación, se describen algunos de estos ejemplos.

1.1.1.1 *Flor de loto – hidrofobicidad*

La flor de loto es un ejemplo de superficie funcional que se encuentra en la naturaleza. En 1996 W. Barthlott y C. Neinhuis publicaron un artículo en el que se describe el comportamiento hidrofóbico y añadían a la descripción la capacidad de estas superficies de eliminar cualquier tipo de partícula mediante la aplicación de agua[1]. En otras publicaciones se realiza un análisis comparativo de la flor de loto con otras especies con comportamiento similar y se concluye que toda hoja que sea capaz de dejar aire atrapado entre la gota y la superficie de la hoja mostrará un comportamiento hidrofóbico[2]. En estas publicaciones, se describe la experiencia de aplicar partículas contaminantes en la superficie de la hoja y una posterior exposición a agua pulverizada simulando lluvia; se observa como el agua atrapa y arrastra las partículas contaminantes, al ser incapaz de mojar la superficie. En este caso, se asocia el comportamiento hidrofóbico a la cera epicuticular de la propia hoja, aunque también menciona la relación entre una estructura nanométrica de la cera de la superficie de la hoja de la flor de loto y su efecto hidrofóbico. En posteriores estudios se describe la pérdida de comportamiento hidrofóbico al eliminar la estructura nanométrica mediante disolución en alcohol y la evaporación de este [3], como se puede ver en la Figura 1. Se

concluye que el comportamiento viene dado tanto por la superficie jerárquica como por el material, la cera, hidrofóbico por sí mismo.

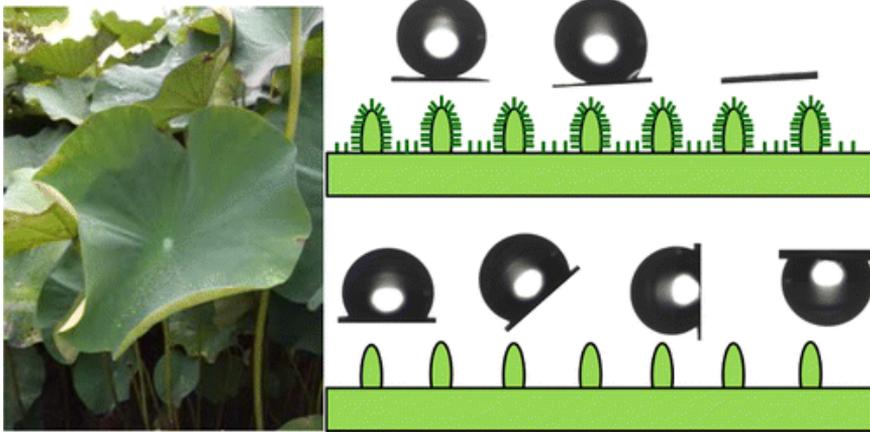


Figura 1 - Efecto loto en una hoja con nano cristales de cera y sin nano cristales de cera[3].

1.1.1.2 Hoja de arroz – direccionalidad de las gotas de agua

Similar al efecto de la flor de loto, existe el efecto de la hoja de arroz o el de la hoja del ave del paraíso entre otras. Estas plantas tienen en la hoja una diferencia de comportamiento hidrofóbico-hidrofílico de la gota en función del ángulo respecto a la dirección del nervio de la hoja. Este comportamiento genera una direccionalidad en el avance de las gotas. Este efecto consigue el transporte del agua desde la hoja hasta la base del tallo para maximizar la absorción de agua. El comportamiento hidrofóbico es debido a una estructura jerárquica junto a un material hidrofóbico, igual que en la flor de loto. El comportamiento hidrofílico es debido a una texturización distinta que genera una diferencia de aproximadamente 10° en el ángulo de contacto en la superficie de la hoja[4] respecto al mayor ángulo de contacto. Este comportamiento hidrofílico se extiende a lo largo de fibras en la dirección del tallo como se puede ver en la Figura 2 a y b. La distancia entre fibras es de $185 \mu\text{m}$ y la altura de $132 \mu\text{m}$. Este tipo de hojas tienen una cera epicuticular nanoestructurada como en el caso de la hoja de loto sobre la superficie ondulada[5], como se puede ver en la Figura 2 c, que proporciona el comportamiento hidrofóbico.

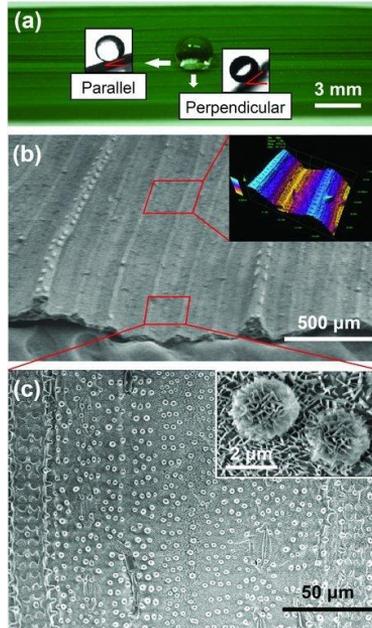


Figura 2 - Estructura de la hoja de arroz. a) Angulo de rodamiento en dirección paralela o perpendicular a la textura. b) Micrografía SEM de la hoja de arroz c) Detalle de la estructura jerárquica hidrofóbica[5].

Distintas publicaciones ([5]–[10]) describen la caracterización de la estructura de la hoja de arroz y la copia de este tipo de estructuras para conseguir la direccionalidad del comportamiento hidrofóbico.

1.1.1.3 Piel de gecko – adherencia entre superficies

El efecto Gecko proviene de la familia de animales con el mismo nombre, en inglés. Este efecto permite al lagarto Gecko adherirse en casi cualquier superficie ya sea vertical en paredes o incluso en techos. En un primer momento se creyó que este efecto era causado por algún tipo de sustancia adhesiva que desprendía el animal por las patas, como hace el caracol. Tras analizar detenidamente las superficies no se encontraban rastros de ninguna sustancia liberada por el gecko. Posteriormente se creyó que utilizaba ventosas como pueden ser las de los pulpos u otros animales. Finalmente, tras observar a gran magnificación la pata del gecko se vio que las almohadillas que se observaban en sus patas se ramificaban en pelos de $5\ \mu\text{m}$ y estos se vuelven a ramificar hasta llegar a un diámetro de $200\ \text{nm}$, como se puede ver en la Figura 3.

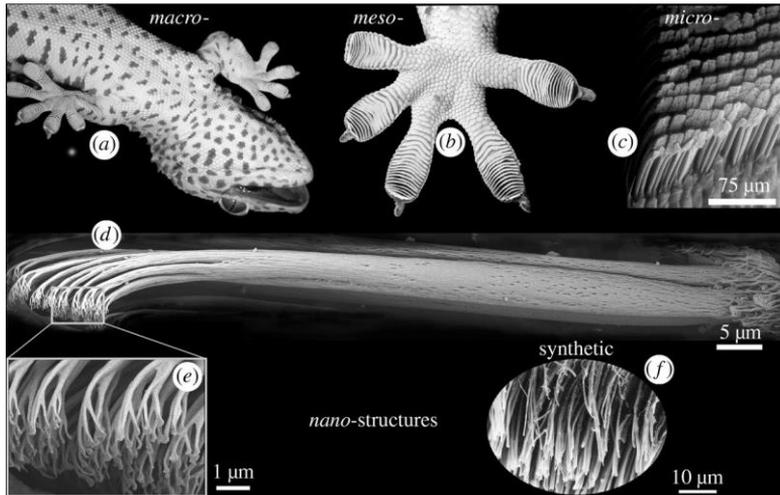


Figura 3 - Macro, micro y nanoestructura de la pata del Gecko[11].

Este tipo de estructuras permite un gran contacto y adaptación de la piel de las patas del animal a la superficie. Las fuerzas de Van Der Waals, por lo tanto, se magnifican permitiendo aguantar el peso del animal en la mayoría de las superficies. Este efecto no se puede desactivar en ningún momento, por lo tanto, el lagarto tiene que levantar progresivamente sus patas para poder despegarlas de la superficie[11]–[14]. Autumn y Gravish[11] analizan el comportamiento mecánico de dichas estructuras. La diferencia de agarre en función de cómo se aplica la carga y la descarga de esta estructura se puede ver en la Figura 4.

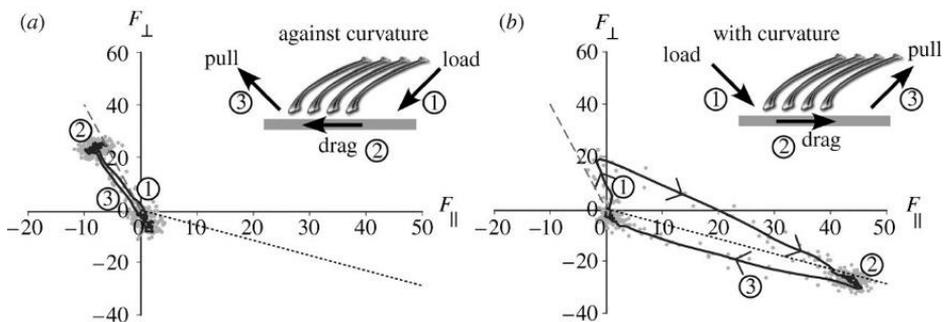


Figura 4 - Comportamiento mecánico de la nanoestructura de la pata del Gecko en función de la aplicación de la carga[11].

1.1.1.4 Bardana – efecto velcro

Una de las superficies más conocidas en cuanto a biomimetismo es el efecto de la bardana (*Arctium lappa*). Esta planta, a parte de sus

características antioxidantes[15], es capaz de adherirse al pelaje de casi cualquier animal debido a su morfología. La planta tiene alrededor de la flor unas espinas que terminan en forma de gancho que se adhieren al pelaje de los animales. Esta adherencia al animal favorece la dispersión de las semillas. Este efecto fue descubierto y patentado como Velcro (*VELours et CROchet* – terciopelo y gancho en francés)[16], [17].

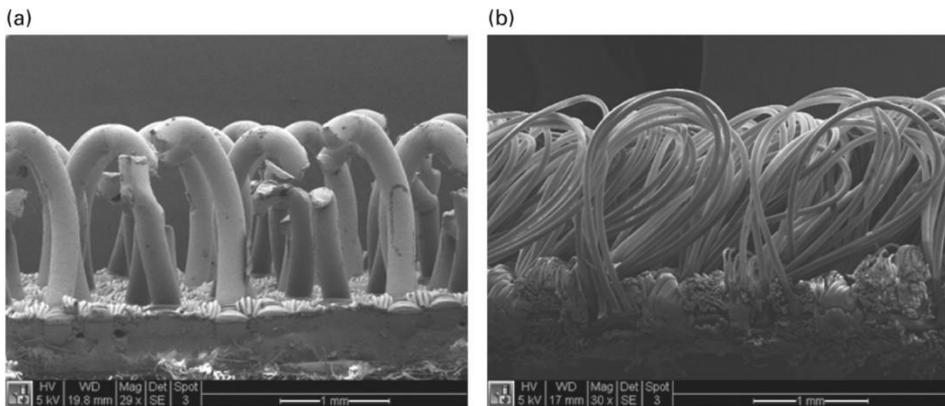


Figura 5 – Gancho(a) y bucle(b) del velcro[18]

El efecto Velcro ha inspirado a la comunidad científica para hacer superficies funcionales a nivel supramolecular para todo tipo de adhesivos[19], [20].

1.1.1.5 Piel de tiburón – reducción de fricción de fluidos

Los tiburones son los animales que mejor han desarrollado la adaptación al medio acuático. Su piel está constituida por unas escamas que generan efectos en el flujo de agua alrededor de su cuerpo consiguiendo así una reducción de la fricción en el medio. Este efecto permite al tiburón desplazarse más eficientemente e ir más rápido. Cada especie de tiburón ha ido desarrollando sus propias escamas y actualmente hay distintos tipos de éstas[21] como se puede ver en la Figura 6. Este tipo de estructuras también actúan como protección ante un gran número de bacterias ya que es prácticamente imposible para estos microorganismos adherirse a la piel del tiburón.

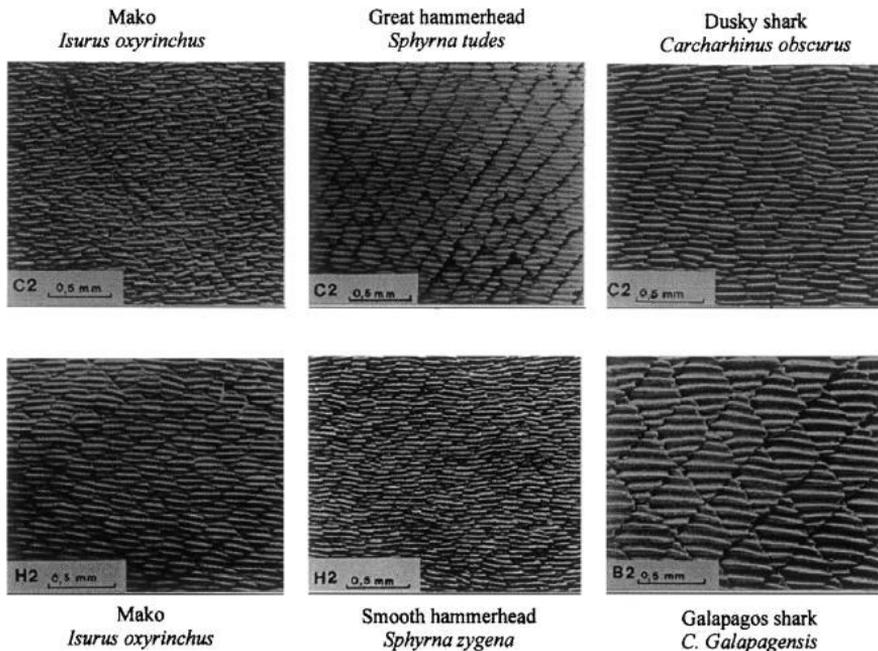


Figura 6 - Distintas pieles de tiburón(dirección de avance del tiburón hacia la izquierda)[22].

Los casos más mediáticos del uso de superficies parecidas a la piel de tiburón es en los bañadores de competición con los que se ganaron el 98% de las medallas y se batieron 25 récords del mundo en las olimpiadas de Pequín 2008[23]. Otros casos más interesantes a nivel industrial son la aplicación de dichas superficies en medios de transporte como barcos para el ahorro de energía[24], [25].

Respecto a la capacidad antibacteriana de la piel de tiburón, también se han desarrollado superficies biomiméticas que tienen la capacidad de impedir a las bacterias adherirse a la superficie. En pruebas hechas en hospitales se notifica una reducción de hasta el 70 % de bacterias en las superficies texturizadas como la piel del tiburón respecto a las no texturizadas[26].

1.1.1.6 Ojo de polilla - anti reflectante

La polilla es un animal que vive de noche. Esta circunstancia le ha hecho desarrollar un ojo antirreflejante para captar mayor cantidad de luz y evitar ser visto y atacado por depredadores[27]. Estas superficies tienen una estructura nanométrica en forma de conos que atrapa la luz como se ve en el esquema de la Figura 7. La luz reflejada en la superficie de los

conos deriva otra vez en los conos contiguos y tras múltiples reflexiones, la luz es totalmente absorbida por el ojo[27]–[29]. También destaca el carácter hidrofóbico de esta textura.

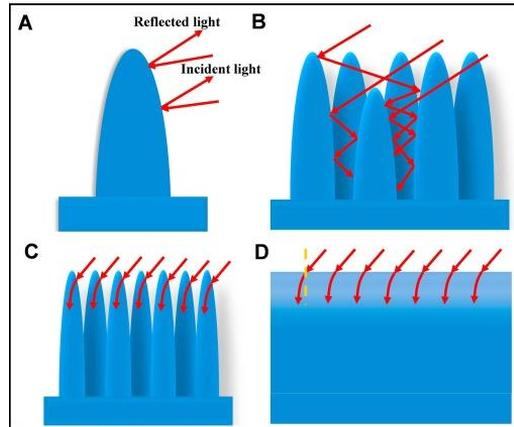


Figura 7 - Esquema de las reflexiones de luz en la nanoestructura del ojo de polilla[29].

Esta estructura se encuentra dentro de los hexágonos característicos de los ojos de muchos insectos observables bajo microscopía óptica. Tal como se puede ver en la Figura 8, los hexágonos son diversos órdenes de magnitud mayores que la estructura antirreflejante.

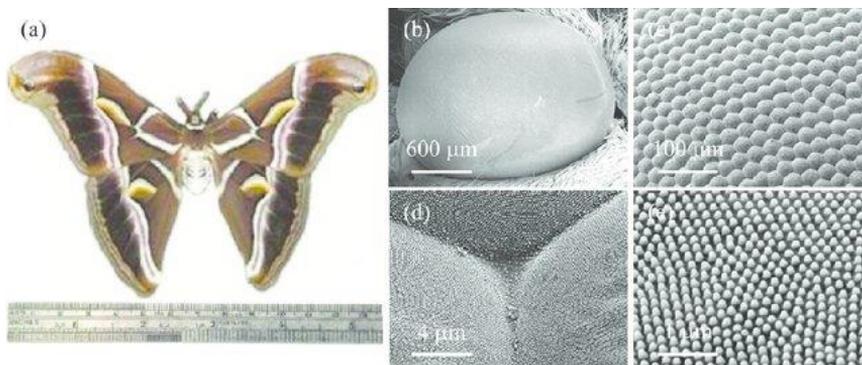


Figura 8 - (a) Imagen de una polilla, (b) Micrografía SEM del ojo de la polilla, (c) Micrografía SEM de los hexágonos del ojo de la polilla, (d) Micrografía SEM de la intersección de 3 hexágonos, (e) Micrografía SEM de la estructura micrométrica AR[28].

Este fenómeno, descrito como superficie antirreflejante, es útil para sistemas de captación de energía fotovoltaica. La luz que llega a los paneles no se aprovecha totalmente debido a que una parte de la luz sale reflejada [30].

1.1.1.7 Ala de mariposa – colores estructurales

El color estructural es un efecto muy estudiado en el campo de la biología y la física. Este efecto se genera mediante patrones estructurados en el cuerpo de distintos animales. Estos patrones solo reflejan la luz con determinada longitud de onda consiguiendo así su color característico[31]. Estos colores suelen estar relacionados con el comportamiento de los animales ante la reproducción de la especie[32] o supervivencia[33], [34].

Estos colores pueden generarse mediante la estructuración en una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) o tres dimensiones (3D). Las estructuras en 1D se caracterizan por un conjunto de capas de ancho constante. Un ejemplo de estructuras 1D es el aspecto metálico de algunos escarabajos[35]. La longitud de onda de la luz reflejada en estas estructuras en 1D depende del ángulo y por ello cambia el color en función de la inclinación del observador. Estos colores generados se llaman colores de iridiscencia. Las estructuras 2D generan estos mismos colores debido a estructuras lineales. El efecto generado en estructuras nanométricas 3D es el que tiene un color más estable. Algunos ejemplos son los de algunas mariposas que polarizan la luz mediante la arquitectura de las estructuras en sus alas[36] generando colores de iridiscencia muy estables como los de la Figura 9.

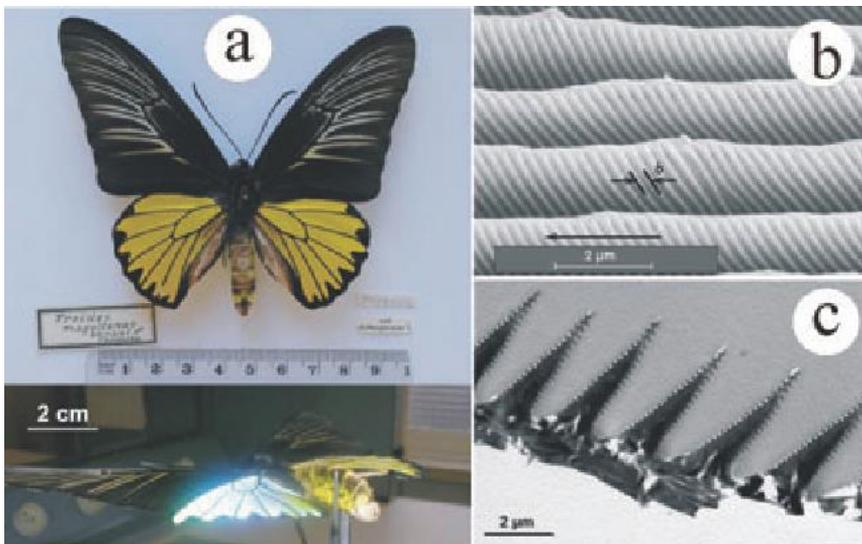


Figura 9 – Mariposa *Troides magellanus* (a) fotografía a luz del día y a efecto de un destello de luz, combinando el color de iridiscencia con la fluorescencia generada. (b) Estructura laminar de las alas en SEM. (c) Sección transversal de la estructura laminar en TEM.[31]

1.1.2 Superficies artificiales

Como se ha apuntado en el apartado anterior, existe un interés en superficies biomiméticas que imitan la funcionalidad de ciertas superficies naturales. Existe otros tipos de superficies modificadas que, sin imitar a la naturaleza, también mejoran las propiedades de las superficies.

En el apartado 1.1.1 se han descrito superficies que mediante su morfología y, en algunos casos, con la ayuda de alguna sustancia química, generan comportamientos como hidrofobicidad, direccionalidad de fluidos, superficies antirreflejantes o adherencia, en el caso del efecto gecko.

Generalmente, en ninguna de las superficies biomiméticas se realizan modificaciones con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de las superficies naturales. Para mejorar las propiedades mecánicas, como por ejemplo aumentar la dureza de las superficies hay que modificarlas, ya sea difundiendo elementos en la parte superficial, mediante la adhesión de un recubrimiento o, incluso en algunos casos, deformando la estructura cristalográfica para generar tensiones en la estructura y conseguir así el aumento de la dureza. A estas técnicas se las cataloga habitualmente como tratamientos superficiales.

1.2 Técnicas de modificación de superficies

El objetivo de la modificación de superficies suele ser cambiar su morfología o cambiar las propiedades físicas o químicas de estas. Las superficies pueden modificarse mediante la mecanización o arranque de material, como en la texturización láser, o mediante la aportación de un nuevo material a la superficie, como en los recubrimientos.

1.2.1 Texturizado

El texturizado consiste en la modificación superficial por eliminación o aportación de material para generar patrones o estructuras. Hay distintas técnicas para conseguir texturizar una superficie. Se escoge una técnica u otra en función del tamaño de la superficie a texturizar, la necesidad o no de orden en dicha textura o de su homogeneidad, entre otros factores. También es determinante el hecho de si se quiere copiar una textura para replicarla en otra superficie.

1.2.1.1 Técnicas convencionales

Las técnicas convencionales para la modificación superficial con la intención de generar texturas son entre otras: arenado, ataque ácido y pulido. Todas ellas tienen como objetivo eliminar impurezas y homogeneizar la superficie.

El arenado es una técnica patentada en 1870 en la que se proyectan partículas de una sustancia más dura que la superficie a tratar y con tamaño controlado con el objetivo de eliminar las primeras capas de material. Las partículas se aceleran mediante la suspensión en un fluido a presión mediante efecto Venturi. Este fluido puede ser aire en el caso del arenado seco o agua en caso de arenado húmedo. Incluso se puede llegar a mezclar el agua con algún surfactante para incluir el proceso de desengrase de la superficie[37].

El ataque ácido o decapado consiste en la aplicación de un agente ácido a una superficie dañada con el objetivo de eliminar la corrosión superficial provocada por ambientes agresivos u otros elementos como incrustaciones de cal en metales. Este ataque genera capas de pasivación para evitar una futura oxidación, como en el caso de los aceros inoxidables[38] o aleaciones de titanio[39]. Esta técnica permite el tratamiento con agentes inhibidores de la corrosión para la mejora de los resultados.

Entre las técnicas de modificación superficial clásicas, se puede encontrar el pulido. El pulido es una técnica que consiste en disminuir la rugosidad superficial mediante la abrasión mecánica con un material más duro que el de la superficie. La superficie es sometida a materiales de abrasión de diámetro equivalente de partícula cada vez menor. Este proceso genera defectos de menor tamaño en cada paso[40]. Los elementos de abrasión pueden estar dispersados en un papel de pulido o un paño de pulido. El carburo de silicio se usa generalmente como material abrasivo en los primeros pasos debido a su buen ratio de eliminación de material[41]. En pasos posteriores de pulido se suelen usar suspensiones de diamante para conseguir un pulido espejo. En algunos casos, el pulido final se consigue con una última etapa con una suspensión de alúmina. Tanto el diamante como la alúmina son materiales capaces de generar abrasión en casi cualquier material[42] debido a su elevada dureza. De esta manera se consigue llegar a defectos que generan una rugosidad superficial de aproximadamente R_a igual a 25 nm según el mejor acabado de la norma ISO4287:1997[43]. Sin embargo, se han reportado rugosidades menores a los 25 nm[44] mediante pulido. Llevando al extremo la técnica y puliendo materiales muy duros se pueden obtener rugosidades con valores de R_a inferiores al nanómetro[45].

1.2.1.2 Láser

La texturización láser es un método usado para el grabado de figuras controladas a nivel macroscópico con un muy buen acabado. Esta técnica se usa habitualmente para conseguir texturas de 100 μm como estructura mínima, dado que el tamaño de haz del láser suele encontrarse, según la óptica que se use, entre los 30 y los 50 μm . En 1965 Birmaun[46] reporta por primera vez un fenómeno que genera patrones no controlados por debajo de la medida del haz del láser. Estos elementos son nombrados Estructuras Superficiales Periódicas Inducidas por Láser (en adelante LIPSS) y se encuentran en una escala submicrométrica o incluso nanométrica [47][48]. Aunque en algunos casos, la explicación para la generación de este tipo de estructuras no está claro y se describe como un fenómeno inesperado[49]. En todos los casos se ha reportado que este tipo de estructuras aparecen con láseres que se encuentran en el rango de pulso de los nanosegundos hasta los femtosegundos[50]. Este tipo de láseres son de pulso corto y se les llama láseres fríos ya que no permiten el calentamiento de la superficie y por lo tanto evitan la aparición de fenómenos a mayor escala relacionados con efectos térmicos.

La morfología de estas texturas depende significativamente del filtro de polarización usado en el láser[51], siendo líneas orientadas perpendicularmente a la polarización del láser o puntos en caso de tener un filtro de polarización circular. Este efecto de la polarización se estudia en los trabajos de Gräf[52] y Nivas [53].

Otros estudios muestran la dependencia de la morfología de los LIPSS respecto a la velocidad lineal del láser y por lo tanto de la superposición entre pulsos[54] y de la distancia lateral entre líneas o superposición lateral[55]. Ambos modulan el número de pulsos que se aplican por unidad de superficie que, teniendo en cuenta la potencia aplicada del láser, es equivalente a hablar de energía aplicada a la superficie o fluencia[56].

Estos LIPSS, igual que las texturas descritas en el apartado 1.1, modifican las propiedades de la superficie. Algunas de las propiedades que se ven afectadas son la hidrofobicidad[57] o el crecimiento de bio películas y su preferencia en la direccionalidad del crecimiento[58].

En la bibliografía consultada las estructuras por texturización láser de acero se encuentran ampliamente descritas. Sin embargo, se ha encontrado poca literatura sobre la texturización por láser de recubrimientos cerámicos. Esta texturización sobre recubrimientos cerámicos delgados (de pocas micras de grosor) debe ser muy sutil para evitar eliminar completamente el recubrimiento. En función de las características del láser que se apliquen al texturizar se puede eliminar por completo el recubrimiento.

1.2.1.3 Nanofabricación

El conjunto de técnicas de nanofabricación han permitido la construcción de estructuras a escala nanométrica utilizando principios como la difracción de luz o teniendo en cuenta las fuerzas que se encuentran a nivel atómico, en definitiva, la física cuántica[59].

La nanofabricación permite modificar superficies de manera controlada a escala nanométrica. Dentro de este campo, se encuentran dos grandes estrategias, la *top-down*, en la que se elimina material desde una superficie lisa de material en bloque, o la estrategia *bottom-up*, en la que se parte de precursores y se hace crecer las estructuras deseadas encima de la superficie a modificar[60].

Algunos ejemplos de técnicas de nanofabricación son la fotolitografía, la nano estampación, la litografía por haz de electrones y la manipulación atómica.

La fotolitografía es un proceso ampliamente usado para la fabricación de circuitos integrados de los aparatos electrónicos [61]. Esta estrategia se aplica mayoritariamente sobre obleas de silicio (sustrato) debido a su carácter semiconductor y a la capacidad de conseguir superficies atómicamente planas. El proceso de fabricación consiste en la transferencia de un patrón a un material mediante la exposición a la luz ultravioleta. El proceso de fotolitografía se inicia con la aplicación de una resina fotocurable sobre la superficie de la oblea de silicio para un posterior curado con una máscara o patrón para realizar la figura deseada en la oblea. Una vez curadas las partes deseadas, se elimina la resina no curada. Se puede eliminar el material de la zona no protegida por la resina mediante distintas técnicas, por ejemplo, el ataque por plasma reactivo o *Reactive Ion Etching* (RIE). También se puede añadir material mediante técnicas de deposición de material como la pulverización catódica o *sputtering*. Finalmente se retira la resina curada[62]. Este proceso queda descrito en el esquema de la Figura 10.

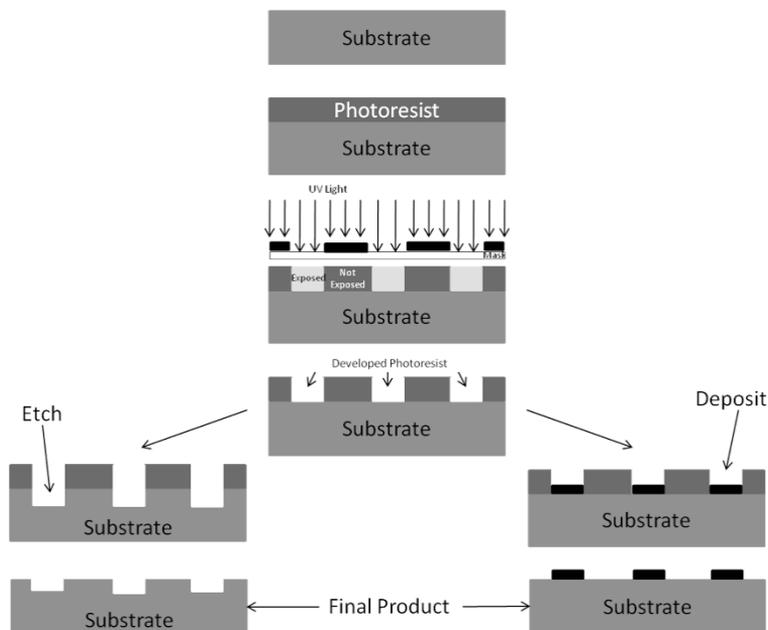


Figure 1: Basic steps of photolithography.

Figura 10 - Esquema básico del proceso de fotolitografía[63].

Otro proceso de nanofabricación es la estampación, un proceso que tiene una relación de velocidad de fabricación y resolución mayor que en el resto de los procesos de nanofabricación. Esto es debido a la presencia de

un molde y la realización de múltiples réplicas con el mismo molde, como se muestra en la Figura 11. Este proceso requiere también de un fluido o un material muy blando para adaptarse al molde. La adaptación al molde por parte del material de aporte se puede realizar mediante temperatura consiguiendo la fusión del material en el caso de los termoplásticos o mediante elementos foto curables expuestos a luz[64]. Existe una tercera variante que se basa en realizar un contacto entre el molde y la superficie a texturizar en la que el material aportado por el molde queda adherido a la superficie[65][66] descrito en la Figura 11 C.

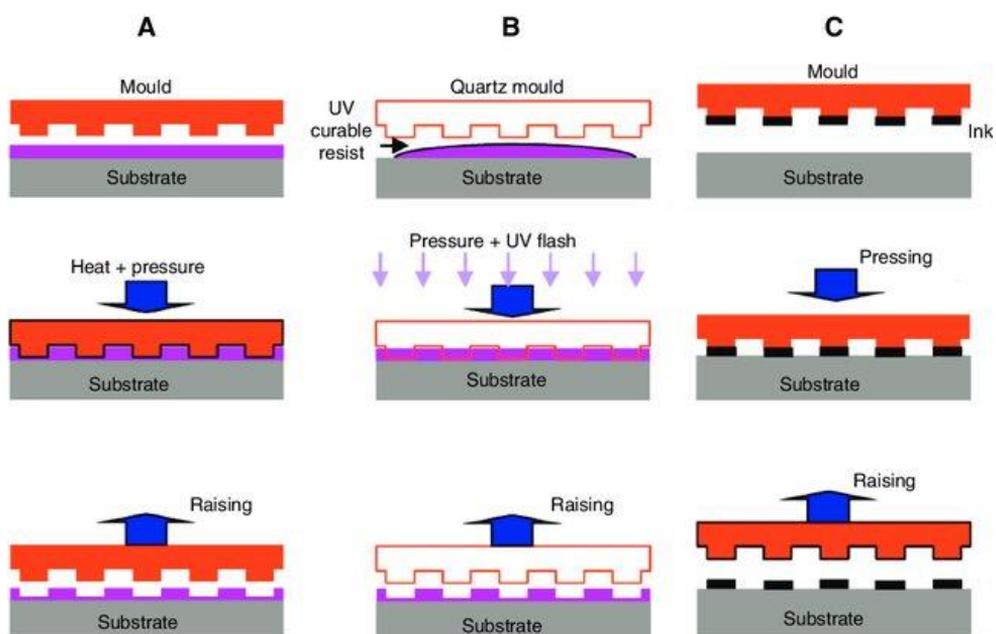


Figura 11 - Distintas técnicas de nanoestampación: a) nano estampación en caliente b) nano estampación por curado c) nano estampación por contacto[67]

La litografía por haz de electrones o *electron beam lithography* (EBL) tiene un gran parecido a la fotolitografía en todo el proceso excepto en la curación de las distintas resinas, dado que estas curan mediante la exposición a un haz de electrones en vez de la exposición a luz ultravioleta de la fotolitografía. La longitud de onda asociada a los electrones es menor, por lo tanto, permite un mejor detalle de la figura que se pretende realizar[68]. La otra gran diferencia es que en este caso no se usan máscaras o patrones para realizar el guiado de luz. Esta técnica va normalmente incorporada a un microscopio electrónico y, por lo tanto, el haz es guiado por campos electromagnéticos para incidir y curar la zona

deseada[69]. Igual que en el caso de la fotolitografía, se realiza una eliminación de la resina no curada. Posteriormente se puede realizar la aportación de material a través de pulverización catódica o *sputtering* o un grabado o *etching* para retirar el material de la zona no protegida por la resina. En esta técnica, aunque tiene una gran resolución, del orden de pocos micrómetros, la velocidad de fabricación es muy lenta y, por lo tanto, no se recomienda si se quiere usar la técnica para texturizar grandes superficies. Se han reportado algunos trabajos sobre mejoras para trabajar con grandes superficies[70].

Por último, la técnica con mayor resolución es la de la manipulación atómica. Esta técnica se realiza con un microscopio de fuerzas atómicas o un microscopio de efecto túnel en el que se puede llegar a resolución atómica trabajando a temperaturas muy bajas y en alto vacío. Mediante un potencial aplicado entre la superficie a texturizar y la punta del microscopio se puede adsorber selectivamente un átomo y posteriormente depositarlo en otra ubicación específica de la superficie[71]. Con la técnica de manipulación atómica hasta ahora se han realizado demostraciones como el logo creado por IBM o el cortometraje “*A boy and his atom*”[72]. También se han realizado avances en la física cuántica como, por ejemplo, el confinamiento electrónico[73] o la síntesis manual de algunas moléculas[74].

Así pues, para escoger la técnica de nanofabricación que se debe utilizar, hay que tener en cuenta la resolución de la técnica, la superficie a texturizar y el tiempo que se requiere para realizar esta nanofabricación. En la Figura 12, donde se pueden ver distintas técnicas de nanofabricación, se observa la relación entre la resolución de cada técnica y la velocidad de fabricación. La técnica que se deba utilizar dependerá de la resolución requerida, el área a texturizar y el tiempo del que se dispone.

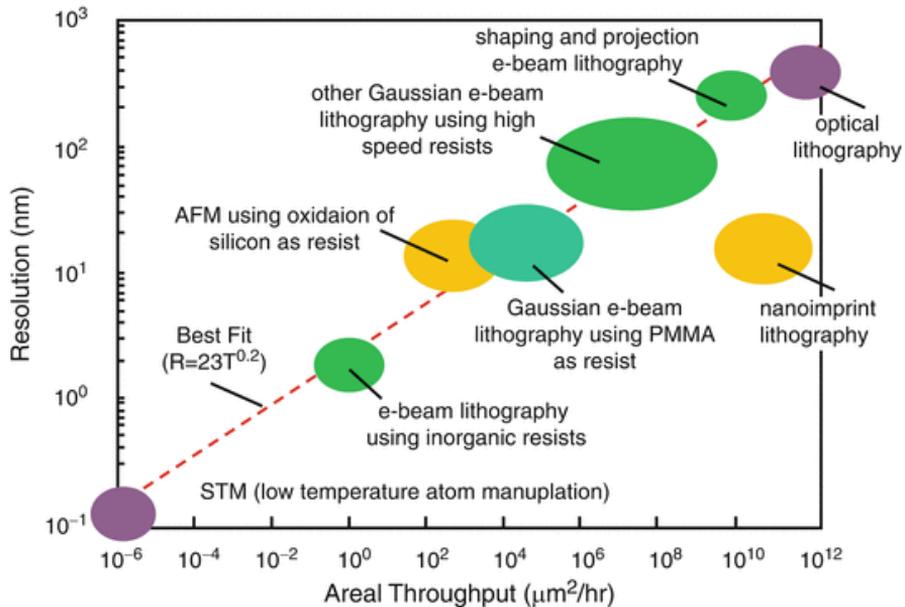


Figura 12 - Resolución de distintas técnicas de nanofabricación en función de la velocidad de fabricación[75].

1.2.2 Recubrimientos

El proceso de recubrimiento es la aplicación, mediante distintas técnicas, de un material a la superficie de una pieza con el objetivo de mejorar las cualidades superficiales de ésta. Los recubrimientos pueden mejorar la dureza del sustrato, la resistencia a la corrosión[76], la mojabilidad[77], la resistencia al desgaste[78], la adhesión, la conductividad[79], la rugosidad, el color o el aspecto. En definitiva, los recubrimientos pueden llegar a mejorar toda característica aplicable a una superficie. El recubrimiento llega a ser, en muchos casos, clave para la funcionalidad del producto acabado.

1.2.2.1 Recubrimientos desde fase líquida

Los recubrimientos desde la fase líquida se pueden dividir en distintas categorías según la técnica de aplicación. La técnica más sencilla y utilizada para la aplicación directa de recubrimientos es el uso de pinturas o barnices. Otras técnicas muy comunes de aplicación de recubrimientos son la inmersión (*dip coating*), muy usada en la aplicación de recubrimientos sol-gel[80], y el centrifugado o *spin coating*, en el que se hace girar la muestra para realizar capas uniformes de recubrimiento[81]. En la mayoría de los casos la aplicación del recubrimiento desde la fase líquida requiere de un tratamiento posterior para finalizar el proceso. Un

ejemplo es el del tratamiento térmico que requieren algunos esmaltes después de la aplicación [82].

Por otra parte, existen otros tipos de recubrimientos desde la fase líquida que se basan en una reacción electroquímica, ya sea mediante aplicación de electricidad o simplemente una reacción autocatalítica sin la necesidad de aplicación de corriente eléctrica. Dentro de esta familia se encuentran mayoritariamente recubrimientos para evitar la corrosión como podría ser el anodizado. El anodizado se basa en el ataque y generación de capas de óxido metálico mediante la aplicación de un potencial eléctrico y un medio salino que ataque el metal. Este proceso fuerza la generación de una capa de pasivación en el aluminio[83], pero también en otros metales. Este proceso no solo se realiza con fines anticorrosivos sino también decorativos, pudiendo aportar coloración a la capa de pasivación[84]. Otro proceso dentro de los procesos electroquímicos es la electrodeposición. Este proceso de recubrimiento se basa en la generación de una capa metálica encima de la pieza, que también es generalmente metálica. Normalmente se aplica un metal más noble, para evitar la corrosión o aumentar dureza, mediante la aplicación de un potencial eléctrico[85], aunque pueden depositarse capas de metales menos nobles, que protegen contra la corrosión actuando como ánodos de sacrificio.

Los procesos autocatalíticos que no requieren el uso de corriente eléctrica se denominan metalizados no electrolíticos o metalizados químicos. Uno de los procesos de metalizado químico más conocidos es el niquelado químico, que consiste en la deposición de níquel por una reacción autocatalítica de reducción de iones de níquel utilizando anión hipofosfito como reductor[86]. El niquelado químico es un excelente recubrimiento usado por su gran protección contra la corrosión y su resistencia mecánica. Otra de las ventajas es que el grosor de la capa de níquel químico se controla mediante el tiempo de proceso y tiene un crecimiento uniforme por toda la superficie al no estar sujeto a caminos eléctricos[87]. Este proceso permite un tratamiento térmico posterior que aumenta la dureza al provocar la precipitación de compuestos cerámicos Ni-P.

1.2.2.2 Atmosfera controlada

Los procesos de recubrimiento en atmósfera controlada se caracterizan por la deposición de un sólido desde la fase vapor. En caso de que exista una reacción química para la generación de este recubrimiento, se habla de Deposición Química desde la fase vapor o *Chemical Vapour Deposition*

(CVD) y en caso de que se evapore el material con el que se pretenda recubrir sin reacción química se habla de Deposición física desde la fase vapor o *Physical Vapour Deposition* (PVD).

La deposición química desde la fase vapor necesita de una energía para romper los enlaces de los reactivos, denominados en este contexto precursores. El CVD térmico aporta esta energía en forma de energía térmica, normalmente a temperaturas por encima de los 900 °C. Para los sustratos de bajo punto de fusión, se puede realizar un CVD asistido por plasma, donde la energía se aporta mediante la generación de un plasma, trabajando en un vacío parcial y mediante la aplicación de un potencial eléctrico. El campo eléctrico generado, además de generar el plasma, puede dirigir los iones hacia la superficie[88].

Mediante la técnica CVD se pueden depositar diversos compuestos cerámicos como nitruros, carburos o carbonitruros metálicos[89], materiales basados en carbono, como diamante[90] o DLC[91], y cerámicos, como la alúmina[92][93].

La deposición física desde la fase vapor (PVD) consiste en la aplicación directa de átomos, iones o moléculas en un sustrato desde la evaporación del material de aporte. La aplicación de este tipo de recubrimientos se lleva a cabo mediante distintas técnicas, destacando, entre otras, la evaporación térmica, la deposición por arco o la pulverización catódica. La técnica de evaporación térmica consiste en la aplicación de calor a una fuente de material que, bajo condiciones de baja presión, evapora el material de aporte. Para esta técnica se pueden usar resistencias o fuentes de inducción como fuentes de calor. La deposición por arco se basa en la aplicación de una diferencia de potencial suficiente como para generar una rotura dieléctrica. El arco eléctrico generado tiene suficiente energía como para evaporar el material metálico o cerámico con el que se desea recubrir. Por otro lado, la deposición por pulverización catódica por magnetrón, o el término en inglés *Magnetron Sputtering* (MS), se basa en la aplicación de un potencial entre el material de aporte y la muestra para generar un plasma. El plasma es de un gas no reactivo, generalmente argón. El gas ionizado, mediante atracción electromagnética, se dirige y choca contra el material de aporte, evaporando parte de este material con el que se recubre la muestra[94]. La muestra en todos los casos se encuentra frente a la fuente de material. La muestra puede estar polarizada negativamente para favorecer la direccionalidad de los átomos

de material de aporte en el plasma. El voltaje aplicado a la muestra se conoce como voltaje *Bias*[95].

Mediante técnicas PVD se depositan principalmente materiales como nitruros[96] o carburos metálicos[78]. También se pueden depositar metales con el objetivo de dar conductividad a la pieza, como por ejemplo el oro, para la metalización en la preparación de muestras de microscopía electrónica de barrido.

Los recubrimientos cerámicos depositados por PVD se caracterizan por tener una gran dureza y resistencia a la abrasión. El bajo espesor de estos materiales (des de centenares de nanómetros a pocas micras) genera una mínima modificación de la geometría de las piezas recubiertas además de obtener muy buenos acabados. Estas ventajas hacen a estos recubrimientos muy útiles para acabado de moldes de inyección de plástico. Son especialmente útiles en los casos en el que el material inyectado tiene una carga cerámica con gran abrasión[97]. Los recubrimientos modifican el material de interacción del molde frente al polímero pudiendo variar el resultado final de copiado[98] y favorecer el desmoldeo[99].

1.3 Superficies de plástico

El plástico puede ser modificado con los procesos nombrados anteriormente. Hay que tener en cuenta que los plásticos tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) y una temperatura de fusión (T_f) mucho menor que la mayoría de los metales o cerámicos. Por lo tanto, todos los procesos a altas temperaturas deben ser evitados o adaptados para ser realizados a temperaturas menores. También hay que tener en cuenta que algunos plásticos son transparentes y, por lo tanto, en los procesos de modificación mediante técnicas láser se necesitarán longitudes de onda fuera del espectro visible. Opcionalmente, se pueden añadir colorantes para favorecer la interacción de la luz del láser sobre el plástico. Para realizar procesos mecánicos se debe considerar que los plásticos tienen durezas inferiores a las de la mayoría de los metales y cerámicos. En los casos de mecanización o moldeo, la menor dureza es una ventaja, dado que presenta mayor facilidad al mecanizado y resulta en una mayor durabilidad de las herramientas.

1.3.1 *Roll to Roll*

La técnica *roll to roll* aprovecha la baja dureza del plástico para hacer una transferencia de los motivos de un rodillo texturizado a una lámina de plástico. La única condición que hay que asegurar es que se genere una presión en el plástico en la zona texturizada y por ello se pone un rodillo liso en la parte opuesta o se debe mantener una cierta tensión en la lámina para asegurar el contacto y presión entre lámina y rodillo. Esta técnica es utilizada para realizar grandes áreas, dado que es una técnica rápida y que puede realizarse en continuo. La técnica *roll to roll* permite realizar nano texturas. Igual que en la nano impresión, el rollo a copiar debe tener el motivo nano texturizado. La Principal diferencia entre la técnica de nano impresión y la de *roll to roll* es la zona de contacto entre el molde y superficie. La zona de contacto pasa de ser toda una lámina del molde a una única línea, aumentando la presión en la zona de contacto de la lámina con el rodillo [100] como se puede ver en la Figura 13.

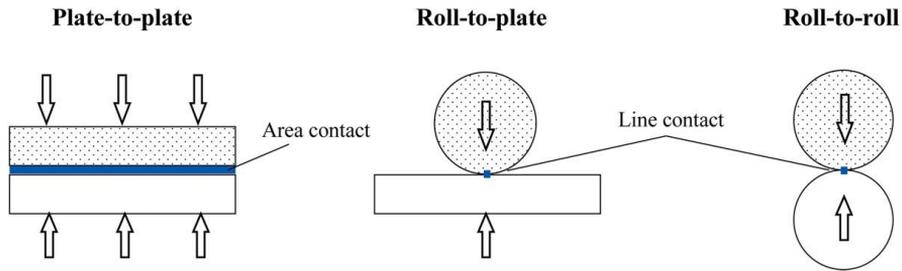


Figura 13 - Área o línea de contacto (azul) en la litografía por impresión convencional o en las técnicas de roll to plate o roll to roll[101].

Las técnicas de *roll to roll* se pueden aplicar con calor para disminuir la dureza en la zona de grabado[102] o mediante el curado final de la lámina con la aplicación de luz ultravioleta en la zona de copia[103].

En la mayoría de los casos se presenta como un proceso continuo incluso con más etapas de proceso. Por ejemplo, la lámina una vez texturizada se puede metalizar[104].

1.3.2 Estampación en caliente

La estampación en caliente modifica la morfología del polímero mediante deformación plástica del material contra un molde. En esta técnica se aprovecha la baja dureza del plástico trabajando por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) sin llegar a temperatura de fusión (T_f). El molde y su grabado definen la textura final y la pieza se desmoldea a menor temperatura dejando enfriar ligeramente el sistema[105].

Con este método se pueden conseguir múltiples estructuras, por ejemplo canales de microfluídica[106] o micro lentes[107]. Los materiales usados principalmente son polímeros termoplásticos, aunque también se puede usar esta técnica con vidrio, siempre por encima de la T_g de cada material. En algunos casos, el aumento de temperatura puede ser local mediante técnicas como el láser [108].

1.3.3 Inyección de plástico

En los apartados anteriores 1.3.1 y 1.3.2 se parte de una lámina de plástico y, por lo tanto, no se puede conseguir cualquier tipo de forma. En cambio, la inyección de plástico es un proceso en el que se supera la temperatura de fusión del material y se pierde cualquier forma previa. El polímero en este caso tiene menor viscosidad debido a la temperatura (mayor fluidez) y, por lo tanto, permite llenar cavidades más eficientemente que la

estampación en caliente[109] obteniendo prácticamente cualquier geometría.

Según Whiteside[110] se habla de microinyección de plástico o *micro injection moulding* (μ IM) cuando se trabaja con piezas con masa en el orden de magnitud de miligramos, cuando se obtienen estructuras en el rango micrométrico o cuando se obtienen piezas con tolerancias dimensionales en el rango de los micrómetros.

Los principales factores que afectan a la microinyección de plástico son la presión de trabajo, la temperatura del plástico y del molde, el aire retenido en las micro cavidades y el proceso de desmoldeo.

Algunas de las aplicaciones en el campo de la microinyección son las partes mecánicas de algunos mecanismos a esta escala, los micro engranajes para la industria relojera[111], los *lab on a chip* (muy útiles para hacer análisis instantáneos con poca muestra en la medicina moderna)[112], [113] o los elementos ópticos o electrónicos que se fabrican mediante microinyección para teléfonos móviles[114].

La inyección se utiliza en producciones de grandes series por el elevado coste de producción del molde. Este coste de fabricación es elevado debido a la elevada calidad requerida del mecanizado, la poca tolerancia admisible y el alto nivel de acabado que se requieren para el correcto funcionamiento del mismo.

1.4 Antecedentes

El proyecto Plastfun en el que esta enmarcada esta tesis nace de la idea de industrializar el proceso de microinyección de plástico con superficies funcionales avanzadas. Este proyecto debe permitir a las empresas participantes adquirir el conocimiento necesario para la producción a gran escala de este tipo de texturas. El proyecto Plastfun, es parte de la comunidad Ris3Cat Industries del futur.

Este proyecto se ha llevado a cabo con posterioridad a la experiencia adquirida por el grupo de investigación en el proyecto europeo Aim4NP. En el proyecto Aim4NP se pretendía desarrollar un sistema de medición rápido a escala nanométrica que fuese aplicable a nivel industrial para medir topografía, morfología, rugosidad, dureza y propiedades adhesivas. IQS fue el encargado de desarrollar parte de las muestras que se midieron en el proyecto. Se generaron piezas con motivos micro y nanométricos mediante la replicación de moldes vía inyección de plástico. Es en este marco donde se desarrolló la tesis doctoral del Dr. Jordi Pina en el que se llevaron a cabo una serie de simulaciones por elemento finitos de llenado de cavidades micro y nanométricas[115]–[118]. Estas simulaciones consideran el llenado de microcavidades en la misma simulación que la macro escala combinándolo con la simulación del llenado a escala molecular teniendo en cuenta parámetros como la tacticidad del polímero. Las simulaciones en macro escala y a nivel molecular consiguen describir con exactitud los resultados experimentales. Sin embargo, en la simulación del llenado de microcavidades esto no se consigue. Es por ello que se realizaron análisis comparativos para analizar las tendencias de cada parámetro de la inyección en el llenado de microcavidades. Con los resultados de la tesis doctoral del Dr. Jordi Pina se se publicó un artículo en el que se describe la nanofabricación de patrones lineales y se analiza la replicación de éstos mediante simulación en función de la longitud y la separación entre patrones[119].

2. Objetivos

Tal como se ha descrito en la introducción, las superficies nanotexturadas son claves para la obtención de propiedades tales como, la superhidrofobicidad, la adherencia, la reducción de fricción o el carácter antirreflectante.

La investigación y desarrollo de métodos de fabricación de estas nanotexturas se encuentra en auge. Se está investigando para conseguir métodos más eficaces que disminuyan los costes de fabricación de este tipo de texturas que se puedan aplicar a nivel industrial.

El láser es una técnica que ya se aplica a nivel industrial y que permite formar nuevas texturas como las LIPSS. Estas estructuras han sido ampliamente investigadas sobre aceros, pero su formación sobre recubrimientos cerámicos es esencialmente desconocida.

El trabajo realizado en esta tesis tiene como objetivos generales comprender qué parámetros influyen en la micro y nanoreplicación de las texturas e investigar sobre nuevas técnicas para la generación de patrones micro y nanotexturados. Este objetivo general, se desarrolla en los siguientes objetivos específicos:

- Diseñar y construir un molde de microinyección con capacidad para intercambiar superficies a replicar dentro del mismo molde para rebajar costes de producción.
- Proteger los moldes con recubrimientos cerámicos para aumentar la dureza y la resistencia al rallado de estos y aumentar su durabilidad.
- Determinar las condiciones para la generación de LIPSS con láser de femtosegundo sobre recubrimientos PVD cerámicos y compararlos con los LIPSS ya estudiados sobre acero.
- Encontrar un método de simulación de inyección de plástico que permita adaptar las micro texturas creadas durante esta tesis y estudiar en detalle el llenado de estas.
- Hallar las condiciones de microinyección de plástico (presión, temperatura, tiempo) para la réplica completa de las micro texturas.

- Desarrollar un sistema integral para la generación de canales de microfluídica mediante inyección de plástico.

3. Parte experimental

En este capítulo se describen todas las técnicas y materiales usados durante la tesis. Por lo que respecta a la texturización láser, se describen las condiciones para la generación de LIPPS sobre recubrimientos cerámicos, así como para la generación de superficies hidrofóbicas.

Los recubrimientos se han realizado en parte en colaboración con la empresa Flubetech, donde se han depositado los recubrimientos PVD. Los recubrimientos desde la fase líquida se han realizado en los laboratorios de IQS usando una solución comercial para la realización de recubrimientos de níquel químico.

La inyección de plástico para realizar las copias se ha realizado mediante una máquina de microinyección. El molde fue diseñado durante la tesis, e incorpora unos insertos metálicos intercambiables y fáciles de producir para poder probar distintas texturas. Para la simulación del proceso de inyección se ha usado el programa SolidWorks y su extensión de simulación de plásticos, así como el programa Ansys mediante el modelo Polyflow.

Por último, todas las muestras generadas durante el proyecto de tesis se han caracterizado mediante distintos tipos de microscopías, entre las que se encuentran la microscopía electrónica de barrido, la microscopía de fuerzas atómicas, la microscopía óptica de variación de foco y la microscopía confocal. También se han analizado las muestras mediante análisis microestructural mediante difracción de rayos X. El análisis de la composición se ha llevado a cabo mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía, asociada a la microscopía electrónica y por espectroscopia Raman. Para los recubrimientos se han usado además técnicas de caracterización para la medida del grosor por la técnica de Calotest y la fluorescencia de rayos X. Para la medida de la adhesión se ha usado el método Mercedes test. Por último, la dureza se ha medido usando la técnica de microindentación.

3.1 Texturizado láser

En la tesis se han realizado distintos texturizados láser. Una parte de los texturizados láser se han realizado en la empresa Microrrelleus, con un láser pulsado de femtosegundos modelo Satsuma HP² de la empresa Amplitude[120] con 20 W de potencia, una longitud de onda de 1030 ± 5 nm y una duración de pulso de 350 fs. Las lentes asociadas a este láser son lentes F160 que resultan en un tamaño de punto de 50 μm y filtro de polarización circular.

3.1.1 Estudio de LIPSS

Con el láser mencionado se han realizado grabados cuadrados de 1,5 mm de lado. La potencia del láser para este procedimiento se ha establecido en un 40% de la potencia total y a una frecuencia de pulso de 500 kHz. Se han realizado 15 muestras a distintas velocidades de 3000 mm/s a 4000 mm/s y distancias laterales entre líneas de 1 a 10 μm definidas en la Tabla 1.

Tabla 1 - Esquema de muestras de texturizado láser

Nombre de muestra	1 μm	3 μm	6 μm	8 μm	10 μm
4000 mm/s	S4000D1	S4000D3	S4000D6	S4000D8	S4000D10
3500 mm/s	S3500D1	S3500D3	S3500D6	S3500D8	S3500D10
3000 mm/s	S3000D1	S3000D3	S3000D6	S3000D8	S3000D10

Respecto a estas condiciones, se puede calcular, una vez obtenidas la velocidad y la frecuencia, el número de micrómetros que hay entre dos pulsos láser consecutivos (O_d) o el solapamiento teórico en línea o solapamiento por velocidad (O_s) entre pulsos láser. Para ello cada pulso se asocia un diámetro (d) de 50 μm y una distancia horizontal entre pulsos función de la velocidad (S_p) y la frecuencia(f) según las ecuaciones (1) y (2).

$$O_d = \frac{S_p}{f} \quad (1)$$

$$O_s = 1 - \frac{S_p}{f \cdot d} \quad (2)$$

Para 4000 mm/s resulta un 84 % de solapamiento y una distancia entre pulsos de 8 μm , mientras para 3500 mm/s se obtiene un 86% de solapamiento y 7 μm de distancia entre pulsos y para 3000 mm/s, un 88% de solapamiento y 6 μm .

En segundo lugar, se puede hacer el mismo cálculo para el solapamiento lateral. Esta vez, a partir de la distancia entre pulsos definida en los parámetros de texturización (D) y el diámetro del láser (d) se puede encontrar el solapamiento entre líneas (Ol) en la ecuación (3).

$$Ol = 1 - \frac{D}{d} \quad (3)$$

Se obtienen valores de solapamiento del 98% para el caso de 1 μm de separación y del 80% en el caso de 10 μm de solapamiento lateral.

Este solapamiento indica que un mismo punto recibe distintos pulsos láser en distintas intensidades, dado que la distribución de energía de un láser no es constante en toda el área de impacto, sino que normalmente se distribuye en una función gaussiana[121].

Teniendo en cuenta la superposición entre los puntos láser, se puede calcular la denominada fluencia (Φ), como la suma de todos los pulsos por cada unidad de área. En caso de no existir superposición, se podría calcular el área del punto láser y la energía de un único pulso obteniendo así la fluencia promedio del pulso. En el caso de existir superposición entre pulsos, se puede contar la energía total aplicada a la superficie, teniendo en cuenta el número total de pulsos por unidad de área (Pt) y la energía aplicada en cada pulso en la ecuación (4).

$$Pt = \frac{1}{Od} \cdot \frac{1}{D} \quad (4)$$

Suponiendo que el láser no tiene pérdidas y que la potencia (P) está aplicada al 40% (8 W) durante el tiempo de pulso (t) 350 fs y tomando el número total de pulsos por área obtenidos de la formula anterior, se puede calcular la energía según la ecuación (5).

$$E = P \cdot t \quad (5)$$

$$\Phi = \frac{E \cdot Pt}{1} = P \cdot t \cdot \frac{1}{Od} \cdot \frac{1}{D} = \frac{P \cdot t}{Od \cdot D} \quad (6)$$

Esto permite calcular la fluencia para cada una de las condiciones de láser experimentales según la ecuación (6).

Como comprobación para este cálculo y con el fin de observar si la distribución de láser es igual en toda la superficie, se realiza una simulación de la energía aportada a la superficie realizando una distribución gaussiana en la que la mediana (μ) es el punto central de aplicación del láser y tomando una desviación igual al diámetro del pulso determinado por la lente de enfoque. Una vez obtenida la distribución de un pulso, se simula gráficamente la consecución de todos los pulsos láser con la separación entre pulsos consecutivos (Od), hasta obtener el sumatorio de todos ellos, obteniéndose la energía por línea. Con esta energía obtenida por línea, se realiza otra vez una distribución normal y se realiza el sumatorio de todas ellas para distintas distancias entre líneas (D), obteniendo la energía por unidad de área. En la figura 14a se observa cómo se obtiene el resultado de manera gráfica en energía por línea y en la figura 14b en cómo se pasa de energía por línea a energía por área.

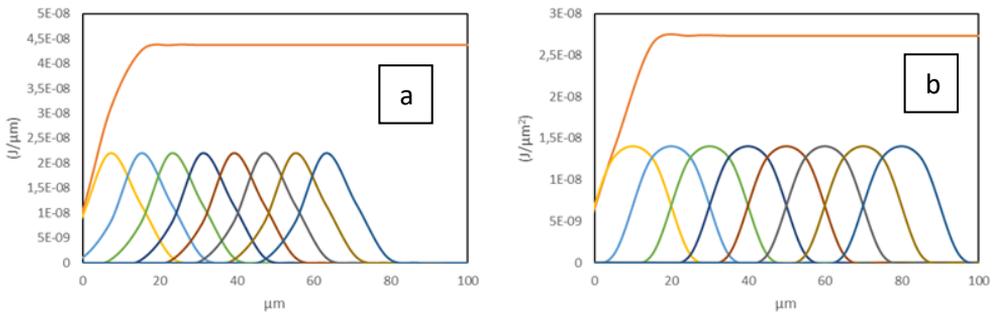


Figura 14 - a) Distribución de energía por pulso y sumatorio a línea. b) distribución de energía por línea y sumatorio a área.

Para el caso más extremo y pulsos más separados, no se observa oscilación apreciable de la energía, fuera del periodo de transición de la zona no texturizada a la zona texturizada. Es por ello por lo que se considera que la energía promedio obtenida es correcta para toda la superficie.

Ambas formas de calcular la energía promedio de los pulsos láser llevan a resultados similares (ver Tabla 2 y Tabla 3).

Tabla 2 - Fluencia obtenida promediando la energía por área.

Fluencia (J/cm ²)	1 μm	3 μm	6 μm	8 μm	10 μm
4000 mm/s	35,0	11,7	5,8	4,4	3,5
3500 mm/s	40,0	13,3	6,7	5,0	4,0
3000 mm/s	46,7	15,6	7,8	5,8	4,7

Tabla 3 - Fluencia obtenida mediante la suma de pulsos en distribución gaussiana.

Fluencia (J/cm ²)	1 μm	3 μm	6 μm	8 μm	10 μm
4000 mm/s	27,3	9,1	4,6	3,4	2,7
3500 mm/s	31,2	10,4	5,2	3,9	3,1
3000 mm/s	36,5	12,2	6,1	4,6	3,6

Esta texturización de láser se aplica sobre muestras de acero, acero recubierto con CrN y acero recubierto con DLC y capa de anclaje de CrN.

3.1.2 Texturización hidrofóbica.

Con el mismo láser de la propuesta anterior, se realiza un estudio con el fin de obtener una estructura jerárquica hidrofóbica. Para ello, se generan un número de pulsos sobre un mismo punto con el objetivo de generar un agujero cónico. La repetitividad de los pulsos sobre el mismo punto genera una superposición de varios puntos láser y, por lo tanto, se pueden generar LIPSS, generando así la segunda textura. La combinación de ambas texturas genera la textura jerárquica.

Los parámetros para la formación de esta estructura jerárquica son propiedad de la empresa Microrrelleus y no se describen en esta tesis. A partir de esta estructura se estudiarán parámetros de copiado de la misma por inyección de plástico, y el efecto del recubrimiento sobre esta replicación. Esta textura también se utilizó en el proyecto Plastfun de la comunidad Ris3Cat, del organismo ACCIÓ de la Generalitat de Catalunya, en el que también participó la empresa Microrrelleus.

3.2 Recubrimiento de moldes

Los recubrimientos, tal como se ha explicado en la introducción, sirven para proteger los moldes de inyección. Es especialmente crítico en los casos en los que las texturas son de pocos micrómetros y por lo tanto se decide proteger estas texturas mediante recubrimiento.

3.2.1 Recubrimientos cerámicos en atmósfera controlada

Durante esta tesis se han realizado recubrimientos cerámicos en atmósfera controlada mediante la técnica de pulverización catódica por magnetrón. Los recubrimientos se han realizado en la empresa Flubetech. Para los recubrimientos se ha usado una máquina CemeCon CC800/9ML en modo de Corriente Continua (DC).

Esta máquina consta de 6 espacios para incorporar blancos metálicos para realizar la pulverización catódica. Estos espacios pueden actuar en modo DC o en modo HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering). En la cámara de vacío hay instalado un sistema de 6 columnas sostenidas sobre un plato y cada columna tiene múltiples casquillos a distintas alturas. El sistema permite un giro de 3 rotaciones de las piezas debido al giro de la mesa, columnas y soportes (casquillos), garantizando la uniformidad de recubrimiento y un mayor control sobre el grosor de la capa. La velocidad de crecimiento de las capas es función del número de rotaciones a los que se encuentra la muestra[122]. En la Figura 15 se presenta la estructura del reactor para realizar los recubrimientos.

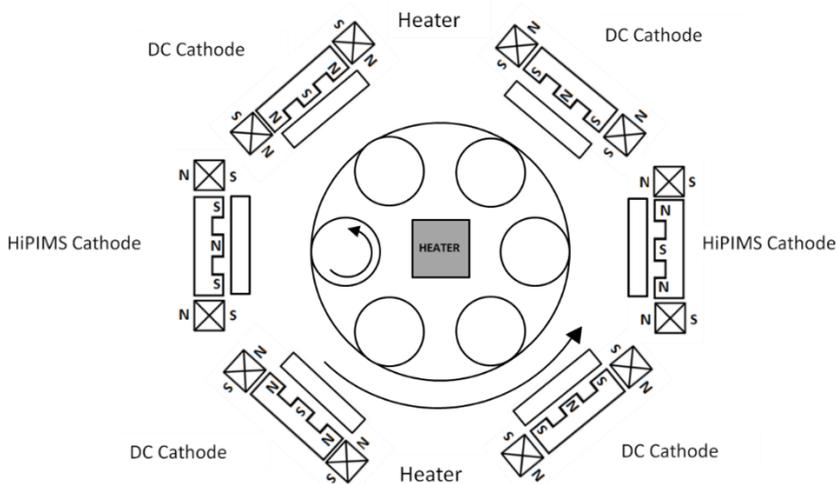


Figura 15 - Esquema del reactor MS PVD usado durante el proyecto.

Las muestras se sujetan con un alambre. Si se sujetan las piezas a los casquillos éstas están sometidas a 3 rotaciones. Si se sujetan a un plato de la columna éstas están sometidas a 2 rotaciones. En la Figura 16 se observa en la parte superior unas muestras que se recubrirán con 2 rotaciones y en la parte inferior, unas muestras que se recubrirán con 3 rotaciones en una de las columnas de la máquina.



Figura 16 - Muestras preparadas para entrar en el reactor PVD. Arriba, muestras a 2 rotaciones. Abajo, muestras a 3 rotaciones.

El proceso de recubrimiento empieza con una limpieza del reactor antes de cerrar para no contaminar los recubrimientos con muestras anteriores. Posteriormente, se realiza el vacío en la cámara y un calentamiento. Posteriormente se realiza un ataque por bombardeo iónico a las muestras para una primera eliminación de posibles óxidos superficiales y fomentar la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento posterior. El bombardeo iónico se realiza con una presión de Argón de 350 mPa y una diferencia de potencial (bias) de 650 voltios. Una vez superada la etapa del bombardeo iónico, se realiza el recubrimiento. Para ello, cada recubrimiento tiene su propio proceso, con un número de identificación o ID, y un número de carga (Run, R) distinto. Una vez finalizado el recubrimiento, las muestras

se enfrían progresivamente en vacío y con aportación de argón para asegurar una atmósfera inerte y la no oxidación de las muestras. La cámara no permite la apertura de ésta hasta que no se encuentra por debajo de una temperatura establecida.

Durante la tesis se han generado distintos recubrimientos en atmósfera controlada, entre ellos, distintos nitruros metálicos, diboruro de titanio y carbono amorfo.

3.2.1.1 CrN

El nitruro de cromo consta de una primera capa de anclaje de cromo y posteriormente una capa de nitruro de cromo. Para la primera capa, se mantiene el argón del proceso de ataque por plasma y se encienden 2 blancos de cromo a 500 W. El nitruro de cromo se realiza con los blancos de Cromo y atmósfera de nitrógeno. La cámara se sitúa a una presión de Nitrógeno de 570 mPa y se aumenta la potencia en los 2 cátodos de cromo hasta los 4000 W durante el recubrimiento. Para este recubrimiento se aplica un voltaje Bias de 90 V. El esquema de capa de nitruro de cromo se muestra en la Figura 17. Se utilizan dos tiempos de deposición distintos. En primer lugar, un tiempo de 137 min para la estrategia de recubrir y posteriormente texturizar el recubrimiento, donde se busca un tamaño de capa considerable para asegurar que una vez finalizado el texturizado siga quedando parte del recubrimiento. Y, en segundo lugar, un tiempo significativamente inferior, de 10 minutos, para la estrategia en la que primero se texturiza el acero y posteriormente se recubre esta textura. Esta segunda estrategia requiere de un mínimo grosor para impedir que el recubrimiento cubra o modifique la morfología de la textura. Para el recubrimiento corto se realizan pruebas a 2 y 3 rotaciones.



Figura 17 - Esquema de la estructura de recubrimiento de CrN

3.2.1.2 DLC

El *Diamond Like Carbon* o DLC es un material amorfo basado en el carbono que presenta unas propiedades de resistencia al desgaste, dureza y baja

fricción. La composición de este compuesto se basa en la combinación de enlaces de carbono de hibridación sp^2 y sp^3 , característicos del grafito y el diamante respectivamente. Los enlaces presentes en el DLC dan características por lo tanto de ambas sustancias. Es característico por mejorar la dureza del sustrato, característica propia del diamante, al que se recubre y por otra parte presenta propiedades de baja fricción propias del grafito. Esta combinación de propiedades de dureza y fricción resultan en la propiedad de resistencia al desgaste característica de los recubrimientos DLC. La caracterización mediante espectroscopia Raman muestra dos señales características del DLC como son los picos D y G, que según Ferrari[123] determinan la proporción de enlaces de hibridación sp^2 y sp^3 presentes en el material. Las propiedades son dependientes de esta proporción sp^2/sp^3 ya que, a mayor porcentaje de enlaces tipo diamante, mayor será la dureza de este material.

Los recubrimientos de carbono amorfo (DLC) sobre acero requieren de capas de anclaje, dado que no hay afinidad química entre el carbono amorfo y el acero. La capa de anclaje consiste en una capa de cromo, seguida de una capa de carbonitruro de cromo. Por tanto, se empieza realizando un nitruro de cromo parecido al explicado en el punto 3.2.1.1. Una vez realizado este recubrimiento, se hace entrar un precursor de carbono para formar el carbonitruro de cromo y gradualmente se disminuye la entrada de nitrógeno para finalmente formar el carburo de cromo. Posteriormente se reduce la potencia del blanco de cromo y se aumenta la potencia de un blanco de grafito al mismo tiempo que se introduce acetileno en la cámara generando la última capa de carbono amorfo. El esquema de las distintas capas de recubrimiento se muestra en la Figura 18. Igual que en el recubrimiento descrito en el punto 3.2.1.1 se usan 2 tiempos distintos de recubrimiento: el recubrimiento grueso en el que se sigue la estrategia de texturizar con láser encima del recubrimiento con un tiempo de 290 minutos y el recubrimiento fino, con un tiempo de 29 minutos para evitar tapar la textura jerárquica inferior. Para el recubrimiento fino se realizan pruebas a 2 y 3 rotaciones.



Figura 18 - Esquema de la estructura de recubrimiento de DLC

3.2.2 Niquelado químico

Para la generación de canales de microfluídica con la estrategia planteada es necesario partir de un recubrimiento desde la fase líquida. Es por ello por lo que se ha optado por el niquelado químico.

El niquelado químico o Níquel no electrolítico, se lleva a cabo con una solución comercial de la empresa Enthone llamada ENfinity 4LF. Se trata de una solución de níquel químico de entre el 2 y el 4% de fósforo. Esta solución está diseñada para que sea depositada entre 80 y 90 °C, y un pH de entre 5,2 y 6,2. Esta solución de níquel puede ser reutilizada, aunque hay que vigilar los niveles tanto de níquel como de hipofosfito sódico que son los productos que se consumen durante la generación de la capa de níquel.

Esta solución viene previamente dividida en 3 partes, parte A, Parte B y Parte C. Para la realización del primer baño, se mezclan la parte B y C en proporción 23,75 % y 6,25 % en agua desionizada (volumen/volumen). Posteriormente se corrige el pH de la solución con ácido acético. El cambio de pH viene acompañado de un cambio de tonalidad de azul a verde. La parte A se usa para corregir los niveles de Níquel dado que este se va consumiendo a medida que se realizan recubrimientos con el mismo baño.

Las muestras se preparan previamente a su recubrimiento. Se realiza un pulido espejo y posteriormente una limpieza con una solución alcalina de 25g/l de NaOH, 25 g/l de Na₂CO₃ y 30 g/l de Na₃PO₄ durante 20 minutos para desengrasar. Posteriormente se realiza un ataque ácido con una solución de 0,01 M de HCl durante 30 segundos para eliminar la capa de óxido superficial y activar la superficie fomentando la adhesión de la capa de níquel posterior. Una vez finalizados estos procesos previos, es muy importante para la adhesión del recubrimiento realizar un enjuague de agua desionizada y ultrasonidos. Después de los baños de ultrasonidos se sumerge la muestra dentro del baño colgada de un alambre de hierro.

Se ha realizado un estudio para distintos tiempos de deposición para tener un control del grosor del recubrimiento en función del tiempo de deposición.

Tabla 4 - Distribución de muestras según tiempo para el estudio del grosor del recubrimiento de Níquel químico.

Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min

El recubrimiento tiene una dureza teórica de 700 Vickers aproximadamente, aunque se puede aumentar hasta los 1000-1050 Vickers si se realiza un tratamiento térmico para precipitar los fosfuros de níquel[124]. Para comprobar el incremento de dureza, se realiza sobre 4 muestras con el mismo tiempo de deposición, un tratamiento térmico a distintas temperaturas (300°C, 350 °C y 400 °C) y se comparan con una muestra no tratada térmicamente.

3.2.2.1 Micro canales de Ni químico

Este tratamiento se aplica en formato de baño, pero también se ha desarrollado un sistema de recubrimiento mediante la aplicación de un circuito microfluídico en el que se bombea esta solución a través de unos canales de silicona por encima del disco metálico.

El proceso de fabricación de microcanales empieza con el negativo de unos canales fabricado mediante impresión 3D con la impresora Objet con el material comercial VeroClear, ambos de la empresa Stratasys[125]. Esta impresora 3D tiene una resolución de 600x600 dpi (puntos por pulgada) y una altura de capa de 16 micras. A partir de estos datos proporcionados por el fabricante, se ha planteado imprimir canales de distintos tamaños para comprobar la capacidad de la impresora para generar estructuras próximas al límite teórico de resolución y a distintas alturas para ver si esto afecta o no al ancho final del canal. Se han probado anchos entre 40 y 1000 μm y alturas teóricas de entre 100 y 2000 μm .

Una vez obtenidos los positivos de los canales se copian éstos en silicona. La silicona garantiza un buen copiado y sobre todo una estanqueidad para el paso posterior, en el que se deposita una capa de níquel mediante un sistema de bombeo a través de estos canales, generando el negativo de

los canales en níquel. Los canales generados en níquel después se copian con el objetivo de generar el positivo de los canales en múltiples copias de plástico. En la Figura 19 se observa un esquema de todo el proceso de distintos copiados.



Figura 19 - De izquierda a derecha se observa el esquema de a) impresión 3D del negativo de los canales. b) Copiado en silicona de estos canales. c) Crecimiento de los canales de Níquel sobre el disco de acero. d) Pieza inyectada sobre el disco de níquel con canales.

3.3 Microinyección de plástico

La microinyección es el proceso con el que se pretende generar nanotexturas y se requiere un estudio de las condiciones de inyección para entender cada uno de los parámetros que influyen en la replicación de tales texturas. En este apartado se han realizado el diseño de molde, la simulación del proceso de inyección y un estudio experimental de las propias condiciones de inyección, mayoritariamente con polipropileno.

3.3.1 Diseño y fabricación del molde de inyección de plástico

Al inicio de la tesis se determinó la necesidad de fabricar un molde que se pudiera usar durante todo el proyecto y que pudiera incorporar insertos intercambiables con las diferentes texturas. Esto evitaría la necesidad de fabricar un molde para cada nanotextura distinta que se quiera ensayar. Es por ello por lo que a continuación se detalla el diseño de este molde junto con las decisiones de diseño que se han tomado para cada uno de los detalles que requiere el molde de inyección.

3.3.1.1 Inyectora

La inyección de plástico se ha realizado en una máquina de inyección del modelo Babyplast 6/10P (ver Figura 20). Las dimensiones de esta máquina no permiten realizar grandes piezas de plástico, pero son suficientes y de hecho muy utilizadas en los sectores médico, electrónico o micro mecánico y es capaz de generar las condiciones de inyección para gran cantidad de polímeros. El trabajo realizado a nivel micro y nanométrico concuerda con la versatilidad de este equipo y lo hace, por lo tanto, ideal para el desarrollo de este proyecto.



Figura 20 - Máquina de inyección usada en el proyecto. Babyplast 6/10P[126]

3.3.1.2 Estrategia de diseño

Para la realización de esta tesis se debían poder inyectar muchos tipos de texturas en distintas condiciones. En los antecedentes de este proyecto se usaron moldes enteros para cada una de las texturas, lo que supone una carga económica importante. Es por eso por lo que se opta desde un primer momento por un diseño de molde en el que sea posible el intercambio de superficies para la inyección sin necesidad de cambiar el molde.

3.3.1.3 Insertos metálicos

En el diseño del molde se optó por la posibilidad de usar insertos metálicos de 30 mm de diámetro y 5 mm de espesor, debido a la versatilidad en el trabajo con este tipo de muestras. Estas dimensiones son las mínimas para el pulido sin necesidad de pasar por un proceso de embutido. También son muestras de muy fácil manejo en las máquinas de recubrimiento, así como en el láser para su texturización.

Para la selección del material de los insertos metálicos, hay que considerar distintos aspectos. En primer lugar, hay que tener en cuenta que las texturas que se realizan encima de los discos tienen un rango desde el centenar de nanómetros hasta las pocas micras y, por lo tanto, el material usado debe tener el potencial de un acabado superficial de muy baja rugosidad. También debe tener cierta resistencia a la erosión provocada por la posibilidad de inyectar plástico con carga abrasiva en las sucesivas inyecciones, ya que una ligera erosión puede provocar que se pierda la textura. También se requiere una cierta resistencia a la corrosión, dado que algunos de los procesos, como por ejemplo el procesado láser, pueden

hacer aumentar la temperatura del material y en presencia de oxígeno acelerar el proceso de oxidación del material. Además, algunos de los materiales inyectados podrían llegar a provocar una cierta corrosión.

Finalmente, para la fabricación de los insertos se optó por un material especial para moldes como es el Acero 1.2083. La composición inoxidable de este acero es 13,6 % Cr, 0,9% Si, 0,5% Mn, 0,38% C y 0,3% V[127]. Además de una buena resistencia a la corrosión, tiene una alta resistencia al desgaste debido a su dureza, que con tratamiento térmico puede llegar a los 52 HRC. La técnica de electro afinado de escoria (ESR) le da al acero una microestructura uniforme y, por lo tanto, junto con la elevada dureza, permite obtener un acabado superficial de muy baja rugosidad, requerido para la generación de texturas en el rango nanométrico.

3.3.1.4 Diseño del molde

El molde debe tener la capacidad de adaptación ya comentada en el apartado anterior para poder encajar los insertos (discos) con las distintas texturas. Además, todas las inyecciones se realizarán con un equipo de inyección Babyplast 6/10P y, por lo tanto, el molde también se tiene que adaptar a las características de este equipo. Cabe señalar que el molde debe tener unas características de dureza y tenacidad propias de un molde de inyección y así evitar el desgaste, por lo tanto, se opta por un acero inoxidable 1.4301.

En anteriores trabajos en el laboratorio, se realizaron modelos distintos del molde y uno de los principales problemas que se observaron es la falta de continuidad en la producción de piezas, debido a que el molde no tenía expulsor y, por lo tanto, no se podía inyectar en continuo. No tener expulsor conlleva tener que abrir la inyectora en cada pieza y expulsarla del molde de forma manual con mayor retraso de tiempo entre inyecciones consecutivas y riesgo de rallado del molde. Para este modelo de molde y con el fin de establecer una extracción de la pieza regular, se instalan las varillas de expulsión para que esta sea automática y por lo tanto se pueda inyectar en continuo sin la necesidad de interacción manual con la inyectora, evitando deformaciones de la pieza o molde inesperadas.

La Figura 21 presenta la primera propuesta de diseño del molde.

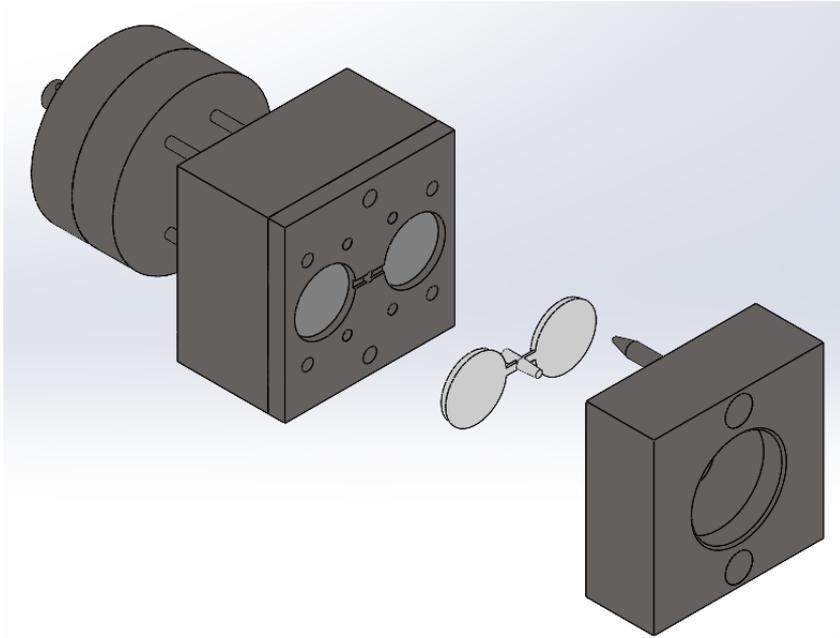


Figura 21 - Primera versión del molde con insertos metálicos.

En la bibliografía se encuentra que, a parte de la temperatura y presión del plástico en la inyección, uno de los principales parámetros de control es la temperatura del molde[128]. Además, en anteriores trabajos del grupo[119] se determinó que la temperatura del molde es uno de los parámetros que facilita el copiado. El siguiente paso por realizar es el de la instalación de un circuito de agua para el control de la temperatura del molde junto con un control continuo de la temperatura del fluido que circula por el interior del molde. Esto se consigue con una unidad de control de temperatura MARSE MTR Smart W3[129], capaz de mantener la temperatura del fluido que circula por el interior del molde a una temperatura constante.

Este sistema permite poner el fluido que circula en el interior del molde hasta 90 °C. Sin embargo, hay algunos polímeros que requieren temperaturas de molde superiores para conseguir un buen acabado de inyección y conseguir llenar la totalidad de las cavidades. Se puede llegar a necesitar una temperatura de molde superior a los 150 °C[130]. Dado que un circuito de agua no puede hacer llegar al molde a estas temperaturas, se requeriría calefacción por aceite u otras estrategias. Se opta por un sistema de calefacción del molde con resistencias. Las

resistencias se incorporan junto a un termopar también instalado en el molde, que permite un control sobre la temperatura del molde desde la propia máquina de inyección de plástico pudiendo programar un encendido y apagado de la calefacción del molde en función de la etapa del proceso de inyección. Estas resistencias se incorporan en el semi molde móvil dado que es donde se encuentra el inserto metálico con la micro o nano textura.

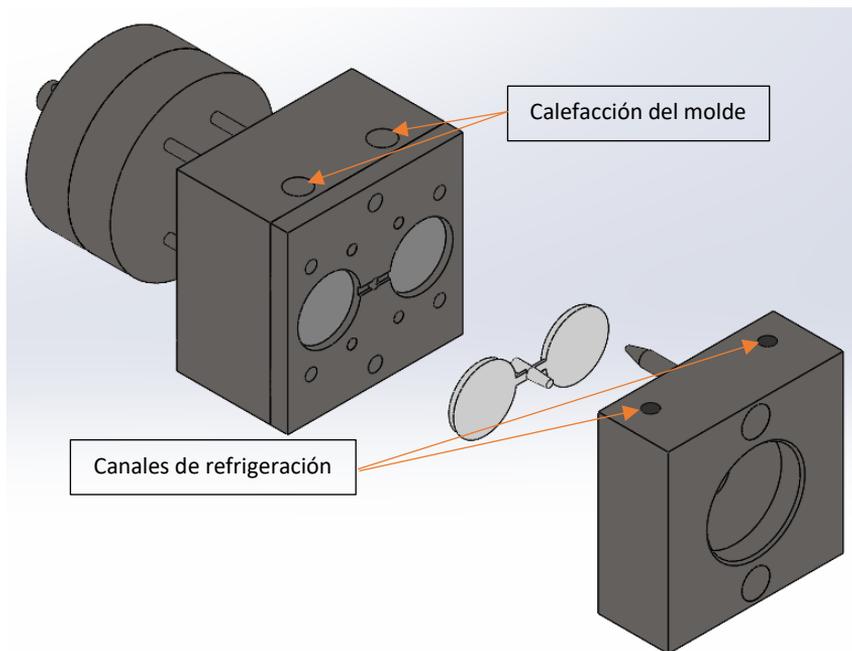


Figura 22 - Representación 3D del modelo de molde definitivo.

Los planos de las piezas se encuentran en el anexo 8.2.

3.3.2 Condiciones de inyección

La inyección de plástico se controla mediante múltiples parámetros, entre los que se encuentran la presión de entrada del plástico, la temperatura de entrada del plástico, la temperatura del molde y el tiempo total de ciclo.

Cada plástico requiere de una temperatura de inyección y del molde distintas. Con el objetivo de estudiar los distintos parámetros, se realiza un estudio con los parámetros y límites descritos en la Tabla 5. Los

parámetros se han seleccionado a partir de una base de datos de *Solid Works plastics*.

Tabla 5 - Condiciones de inyección del polipropileno

Condiciones	Mínimo	Máximo
Temperatura del plástico (°C)	190	270
Temperatura del molde (°C)	20	110
Presión de entrada (MPa)	80	100
Tiempo de aplicación de presión	5	15

En la Figura 23 se presenta un gráfico de una de las inyecciones de polipropileno. El tiempo igual a 0s se considera el cierre del molde. Unos pocos segundos después se aplica la presión de inyección de 100 bar mientras se mueve el pistón para la posterior entrada del plástico dentro del molde. El pistón mantiene su posición mientras se aplica la presión al plástico. Pero al cabo de pocos segundos de la aplicación de la primera presión, se mantiene una segunda presión de 50 bar, la mitad de la presión de inyección dado que se considera que el molde está lleno y esta presión es simplemente para mantener la cantidad de polipropileno y minimizar los rechupes de la pieza. Una vez se considera que la pieza ya no puede deformar o estas deformaciones serán mínimas debido a rechupes, se retira tanto la presión como el pistón. Sin embargo, se mantiene cerrado el molde para garantizar el enfriamiento de la pieza con el molde cerrado, dado que la pieza en este momento podría tener deformación plástica al estar aún por encima de la temperatura de transición vítrea. Finalmente, después de este enfriamiento con el molde cerrado, se deja de aplicar la presión en el molde y este se abre dando paso al ciclo de expulsión de la pieza y permitiendo al sistema volver a empezar un nuevo ciclo una vez la pieza acabada ha sido expulsada del sistema.

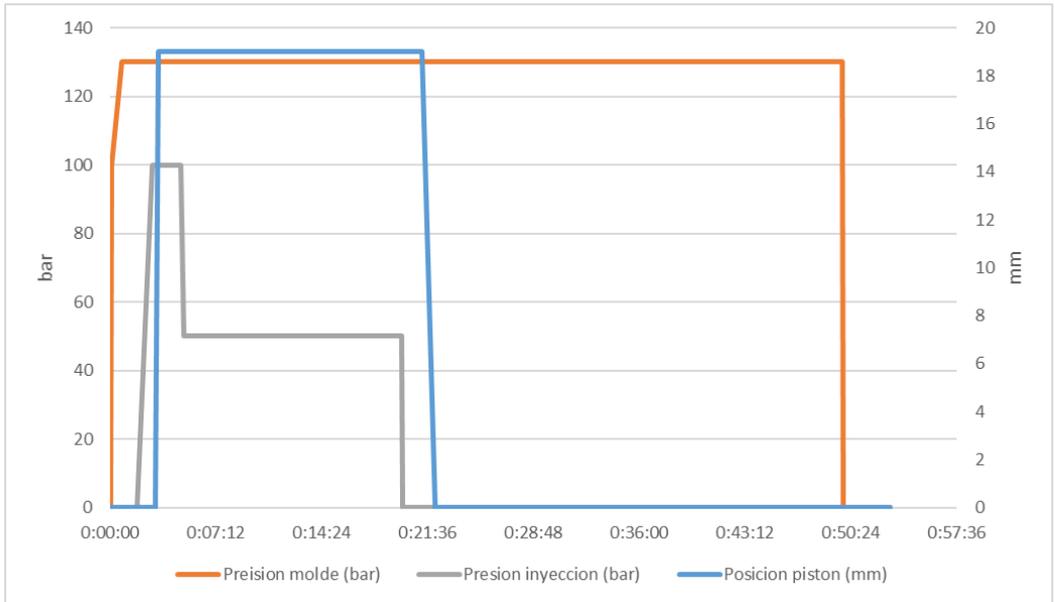


Figura 23 - Ciclo completo de inyección de polipropileno. El eje izquierdo presenta las presiones aplicadas y el derecho la posición del pistón respecto al tiempo durante el ciclo.

3.3.3 Simulación de la inyección.

El proceso de inyección de polipropileno se ha simulado por elementos finitos para investigar la influencia de distintos parámetros. Para ello se realiza en primer lugar una simulación de la pieza completa y posteriormente se realiza un modelo a pequeña escala para simular uno de los agujeros del texturizado hidrofóbico descrito en el apartado 3.1.2.

3.3.3.1 Simulación de la pieza completa

La simulación a macro escala se ha hecho mediante el programa Solid Works usando el apartado de Solid Works Plastics. En el apartado 3.3.1 de diseño del molde se puede ver la pieza de inyección que se ha simulado. En el apartado 8.2 se pueden ver los planos de pieza que se han usado para esta simulación.

En primer lugar, se modeliza la pieza de inyección en función de los planos en Solid Works. Una vez obtenida la pieza, se determinan las condiciones de contorno, así como el punto de inyección, la temperatura del molde, la fuerza de cierre, posibles respiradores o los canales de refrigeración.

Todos estos parámetros se cambian para adaptar la simulación y hacer que ésta sea lo más próxima a la realidad posible. Cuantos más parámetros se tienen en cuenta, mayor es la similitud con la realidad. Por otra parte, cuantos más parámetros se tienen en cuenta, mayor es el tiempo de cálculo. Hay que tener en cuenta que el efecto de algunos de estos parámetros es casi despreciable, como por ejemplo la posición de los respiraderos, dado que la pieza es bastante pequeña.

Una vez creadas las condiciones de contorno, se genera la malla para definir los puntos de cálculo. Este elemento generador de malla permite generar mallas en función del tamaño de los elementos, pero no permite realizar un tamaño concreto, sino que simplemente genera un mallado grueso o fino sin ningún tipo de escala. En cambio, sí que permite tener en cuenta la curvatura y adaptar la malla en función de la curvatura. En la Figura 24, se puede ver como este programa de generación de malla, permite generar una malla gruesa o fina y con un refinado en función de la curvatura. Para este caso se ha escogido un modelo de malla tetraédrico. En caso de que se aplique la opción que basa la malla en función de la curvatura de la pieza, se adapta la malla para obtener un refinamiento de malla superior en los puntos donde el radio de curvatura es menor y por lo tanto genera mayor número de elementos en este tipo de curvaturas. La gran diferencia de refinamiento se puede ver en el canal de inyección, dado que es la superficie con mayor curvatura. El número de elementos para cada una de estas mallas son 4271 para el caso de malla fina y con refinamiento y 266 para la malla gruesa no refinada.

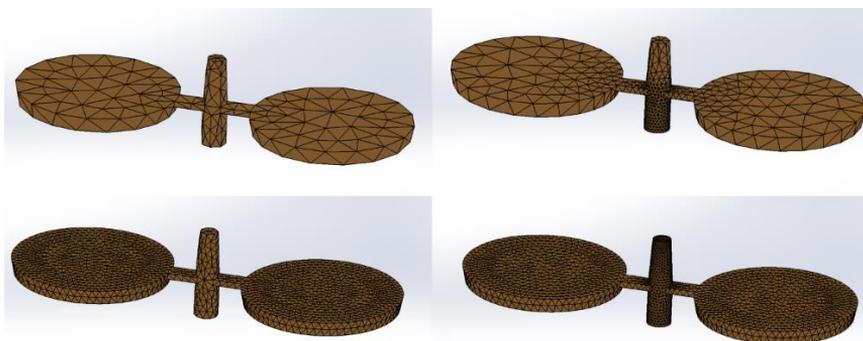


Figura 24 - Malla en función del grosor: grueso arriba y fino abajo. Malla en función del refinamiento basado en la curvatura: malla uniforme (izquierda) y refinamiento aplicado (derecha).

La malla permite generar un refinamiento de elementos de hasta 10 μm . Normalmente el elemento de cálculo debería ser aproximadamente 10 veces inferior a la geometría menor, y es por ello por lo que la textura hidrofóbica caracterizada en el apartado 4.2.1 no puede ser simulada mediante este programa. A pesar de esto, la pieza requiere un refinamiento en los puntos de entrada a los discos, ya que Solid Works no los reconoce como partes con curvatura en el primer grado de refinamiento y por lo tanto se deben añadir manualmente. La malla final se realiza con un mallado medio, con refinamiento por curvatura y un refinado de 0.4 mm en los canales que redirigen el plástico desde la zona de unión y los discos donde se pretende analizar la textura.

Ajustados los parámetros de malla, el siguiente paso es determinar los materiales, tanto del polímero como del molde. En este caso, se usan los datos predeterminados de la base de datos de Solid Works del Polipropileno genérico entre los que se encuentra toda la información termodinámica del polímero como es la viscosidad en función de la temperatura y la tasa de cizallamiento o parámetros para la inyección. Lo mismo sucede con el material del molde con parámetros clave como la capacidad calorífica o la conductividad térmica. Para el molde se ha seleccionado el material que se usa para los discos de acero, el acero de la serie 1.2083, que corresponde en la norma AISI al acero inoxidable 420.

Durante el proceso de inyección, existen una serie de parámetros como son las temperaturas de molde e inyección o la presión de inyección y cierre que también tienen que ser contempladas durante la simulación. También se introducen estos parámetros: Temperatura de inyección (230-270 °C), temperatura del molde (30-90 °C), presión de inyección (100 bar), fuerza de cierre (130 bar) y tiempo de refrigeración (15 s).

Una vez introducidos los parámetros de la simulación, se procede a realizar los cálculos. En la Tabla 6 se presenta un resumen de las condiciones de computación y el coste de cálculo que supone.

Tabla 6 - Condiciones de computación de las simulaciones de la pieza de polipropileno a distintas escalas.

	CPU time [?] (s)	Simulate d time [?] (s)	Mesh size [?] (mm)	Nodes [?] (-)	Time step [?] (s)	Hard disk required [?] (MB)
SolidWorks Plastics	1320	50	1	10500	0.012 ¹	93
Ansys Fluent	43200	1e-6	0.001	1092	1e-15	80000 ²
Ansys Polyflow	600	15	0.001	813	5e-3	534

3.3.3.2 Simulación de la textura

La simulación de la textura, a diferencia de la simulación de la pieza completa, no permite realizar el cálculo con ningún programa específico de inyección de plástico. Es por ello por lo que se prueban distintos programas para esta simulación. En proyectos anteriores se realizó una simulación estadística en la que se obtuvieron resultados prometedores del comportamiento del plástico durante la inyección. Estos resultados se obtuvieron con el programa Fluent dentro de ANSYS[131]. En el marco de esta tesis se ha publicado un artículo en el que se explora la herramienta Polyflow para mejorar estas simulaciones y que se describe a continuación[132].

En el trabajo con Polyflow, se decide usar una simplificación del modelo, pasando de un modelo 3D a un modelo 2D axisimétrico, dado que la estructura que se pretende simular tiene forma de cono. Por lo tanto, se usa la capacidad de este software para realizar una simulación alrededor de un eje de revolución. A diferencia de ANSYS Fluent, Polyflow no usa una cavidad que se llena progresivamente de plástico sino dos cuerpos, uno el molde y el otro el plástico, donde vemos como este se deforma para adaptar su forma a la del molde. Esta presión se aplica hasta el final de la simulación de 15 s como tiempo total. Se parte de un punto inicial donde el plástico se encuentra encima del micro agujero y mediante una presión aplicada sobre el polímero, este va entrando en el interior de la cavidad. La malla usada es de 1 μm de tamaño resultando en 10 elementos por lado en la zona estrecha del polímero con un total de 813 nodos. En la malla del polímero se realiza un remallado local de Lagrange para adaptar la malla a la deformación del plástico.

La estructura de la cavidad de la aproximación Fluent y la aproximación de dos cuerpos de Polyflow, así como sus mallas respectivas, se observan en la Figura 25. En ella también se observan las condiciones de contorno de ambas aproximaciones de la simulación.

La aproximación de Fluent tiene una entrada de plástico definida a diferencia del Polyflow donde lo que se fija es la presión aplicada sobre el polímero. Otra gran diferencia es la permisividad de absorber temperatura del molde que tiene Polyflow y permite que el polímero caliente el molde, a diferencia de Fluent que considera que el molde tiene una temperatura constante en la zona de contacto con el polímero.

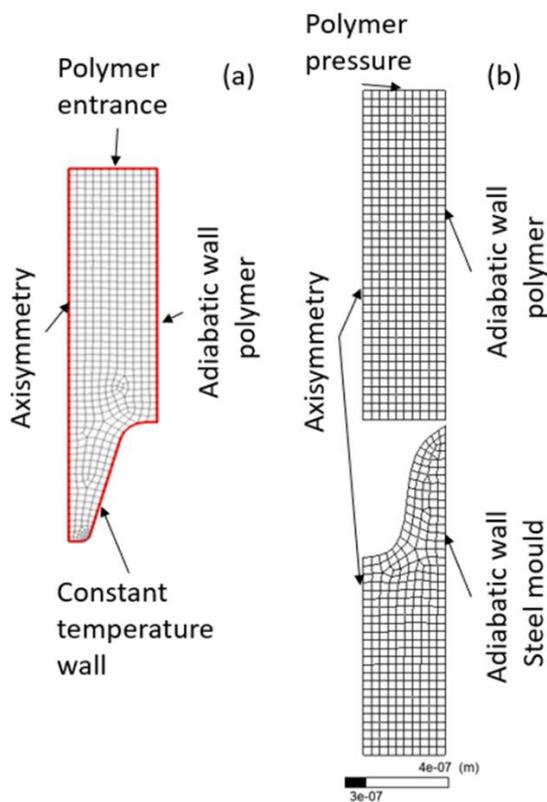


Figura 25 - Modelo, malla y condiciones de contorno para las aproximaciones de a) Fluent y b) Polyflow.

3.4 Técnicas de caracterización

La caracterización de texturas en el rango nanométrico obliga a utilizar técnicas de caracterización específicas.

3.4.1 Microscopías

Las microscopías permiten la visión de muestras con diversos grados de magnificación. En este apartado se describen algunas de las técnicas de microscopía usadas en este proyecto.

3.4.1.1 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica de barrido o mejor conocida por sus siglas en inglés, *Scanning electron microscopy* (SEM) es una técnica de caracterización para la realización de imágenes topográficas de la muestra obtenidas al escanear la superficie con un haz de electrones. La longitud de onda asociada a los electrones es mucho menor que el de la luz visible y permite apreciar detalles menores a los observados en un microscopio óptico.

El funcionamiento de esta técnica de caracterización empieza con la emisión de un haz de electrones por parte de cañón de electrones. Estos elementos generadores del haz de electrones pueden ser: un filamento de Tungsteno (W), un cristal de Hexaboruro de Lantano o Cerio (LaB_6 o CeB_6)[133] (ver Figura 26). Posteriormente, este haz de electrones es conducido a través de distintos campos electromagnéticos que actúan como óptica del microscopio para el guiado de éstos en un haz inferior a los 10 nm de sección. Entonces unas bobinas deflectoras guían el haz para un barrido rectangular de la superficie de la muestra[134] de forma sincronizada con el detector para construir la imagen.

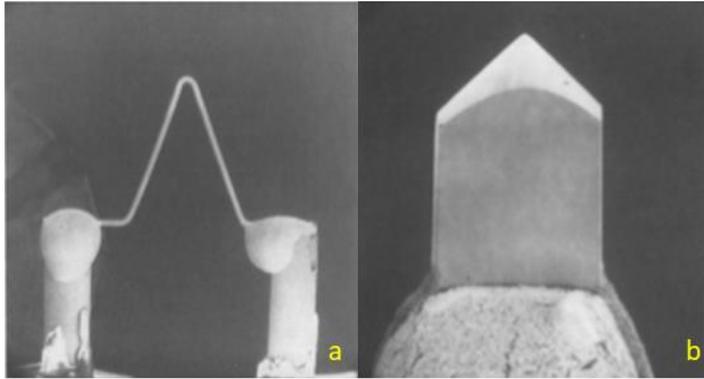


Figura 26 – Fuentes emisoras de electrones: a)Filamento de Tungsteno, b)Cristal de Hexa boruro de lantano[134]

Los electrones, una vez llegan a la muestra, interaccionan con la materia. En función de las características del haz de electrones, principalmente el voltaje de aceleración del haz, y el material, tanto el número atómico como la densidad, los electrones penetran más o menos en la muestra. Esta interacción se da en una zona llamada volumen de interacción y en ésta pueden darse distintos fenómenos como se describe a continuación y en la Figura 27. El primer fenómeno de respuesta de la muestra al haz de electrones en función de la profundidad de interacción es la emisión de Electrones Auger. Los electrones Auger o emisión Auger se da en el momento en que la emisión del haz de electrones excita un electrón de bajo nivel energético y el hueco dejado por este electrón es ocupado por un electrón de orbital superior y la energía desprendida hace emitir al átomo uno de sus electrones externos. Cada elemento tiene energías características y por lo tanto, detectando la energía Auger se puede hacer un mapeo de la composición superficial de la muestra[135]. La segunda interacción posible es la de los electrones secundarios. El electrón proveniente del haz provoca la emisión de un electrón (secundario) de la capa de valencia hasta una profundidad de unos 100 nm en función del potencial del haz y los materiales observados. Esta emisión de electrones secundarios es la que detecta el microscopio para generar la micrografía y obtener la imagen de la superficie[136]. Cabe la posibilidad de que salgan electrones primarios que abandonan la muestra tras chocar con diversos electrones de esta. Estos electrones se llaman electrones retrodispersados o más conocidos por su nombre en inglés, *backscattered*. Si el microscopio está equipado con un detector de electrones retrodispersados, se puede obtener una imagen sensible al número atómico de los elementos, con

zonas más brillantes características de los elementos con mayor número atómico[137]. En última instancia, los electrones incidentes pueden producir una emisión electromagnética de Rayos X[138]. Esta emisión es característica de cada elemento y puede ser leída mediante un detector pudiendo identificar los elementos presentes en la muestra y con una buena calibración incluso hacer no sólo un análisis cualitativo sino también cuantitativo de la muestra[139].

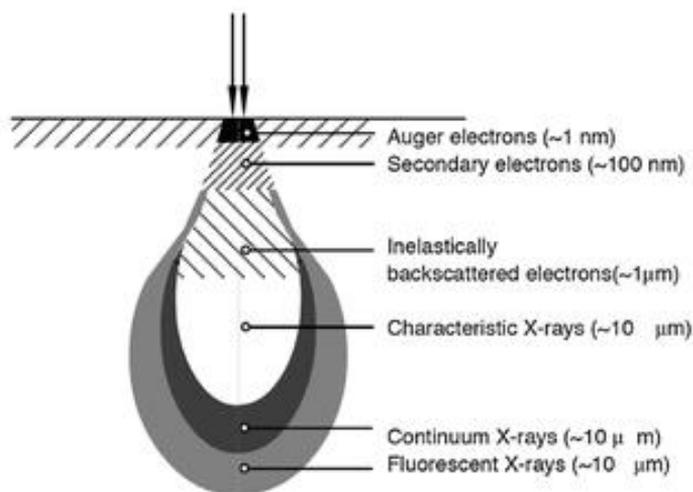


Figura 27 - Zona o volumen de interacción del haz de electrones primario[140]

Los electrones secundarios emitidos por la muestra deben ser atrapados por un detector que recibe estos impactos. Típicamente, se usan los detectores Everhart-Thornley (ET) que consisten en un material (CaF_2 -dopado con Eu) centellador en el cual impactan los electrones de alta energía. Este material emite fotones que son conducidos mediante reflexión hasta un fotomultiplicador y este a un fotocátodo que produce la señal eléctrica a partir de los fotones del fotomultiplicador. Este proceso se repite hasta obtener ganancias de 10^5 - 10^6 con poco ruido y velocidad suficientes que permiten leer la señal eléctrica para asociar dicha señal a una escala de grises y mostrar el píxel asociado en pantalla. Este proceso se realiza para todo el barrido de las bobinas deflectoras[141].

El hecho de que se utilicen electrones hace indispensable que todo el sistema se encuentre en alto vacío para evitar al máximo las colisiones de electrones con elementos que se encuentren en estado gaseoso. Esto se consigue con un sistema de vacío que incluye en una bomba rotatoria y

bomba turbo molecular[134]. El esquema general de funcionamiento del SEM se muestra en la Figura 28. Las muestras, en caso de no ser conductoras eléctricas, hay que convertirlas en conductoras, normalmente mediante una capa de oro hecha a partir de una pulverización desde un cátodo de este mismo material[142].

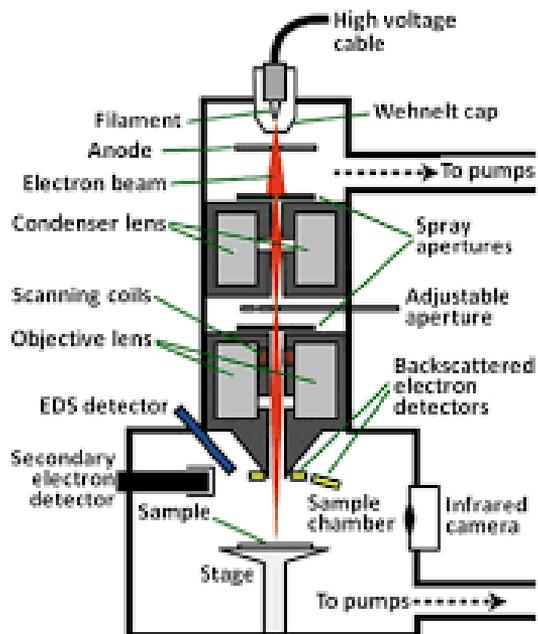


Figura 28 - Esquema de funcionamiento del SEM[143]

Durante la tesis se ha usado principalmente el microscopio electrónico Jeol JSM-6460 de *Institut Químic de Sarrià*.

3.4.1.2 Microscopía de fuerzas atómicas

La Microscopía de fuerzas atómicas o *Atomic Force Microscopy (AFM)* es una técnica que permite la reconstrucción 3D de una superficie, pudiendo ver detalles nanométricos. Esta técnica utiliza una punta y realiza un escaneo de la superficie. Mediante la reflexión de un láser y un fotodetector, y la utilización de un bucle de control y transductores piezoeléctricos, puede reconstruir la topografía de la superficie. La Figura 29 muestra un esquema típico de una AFM. La calidad de la reconstrucción y el nivel de detalle son dependientes de la punta usada y de los

parámetros de escaneo. Esta técnica permite obtener imágenes de alta resolución, llegando incluso a resolución atómica[144].

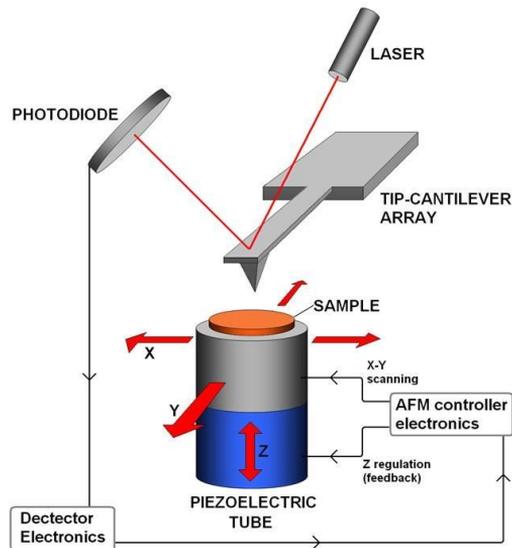


Figura 29 - Esquema de funcionamiento de un AFM[145]

La primera consideración para la realización de micrografías en el microscopio de fuerzas atómicas es determinar el modo en el que se va a trabajar. Este microscopio admite 3 modos de trabajo: contacto, no contacto y el repiqueteo. En el modo contacto la punta se encuentra en todo momento en contacto con la superficie y se mueve la muestra para mantener siempre una fuerza constante entre la muestra y la punta. Este modo de operación puede llegar a dañar la muestra en función de su dureza, la dureza de la punta y de la fuerza aplicada[146]. Para muestras poliméricas o metales de baja dureza es mejor utilizar el modo no-contacto o el de repiqueteo. Estos modos hacen oscilar la punta para hacerla entrar en resonancia y entrando en contacto puntual en el modo de repiqueteo o sin llegar a entrar en contacto en el modo de no-contacto. El AFM es muy versátil y permite trabajar también en otros modos. En función de la punta usada, se pueden llegar a medir el potencial electrostático de la muestra, pudiendo obtener una imagen en función de la conductividad de cada punto del sustrato[147]. El microscopio de fuerzas atómicas también permite un modo para ver el magnetismo de distintas muestras, usando puntas recubiertas con un film paramagnético que reacciona a los distintos campos magnéticos de la muestra [148]. En

definitiva, cada material o propiedad que se desee medir, tiene un modo y una punta asociados que se debe escoger para una mejor resolución en la micrografía final[149].

El AFM, además de todo lo comentado anteriormente, requiere de un ambiente que minimice las vibraciones o cualquier otro fenómeno que pueda mover la muestra. Es por ello por lo que el AFM normalmente se opera sobre mesas anti vibratorias o armarios aislados acústicamente. Además, requiere una temperatura estable para evitar derivas térmicas.

Para las medidas realizadas durante la tesis, se ha contado con un AFM CSI Nano-Observer y en una caja aislada acústicamente, en una mesa anti vibratoria y suspendido para evitar al máximo las vibraciones. Se observa el montaje del AFM en la Figura 30.



Figura 30 - AFM usado con el sistema de mesa anti vibratoria y espuma para la cancelación de vibraciones externas.

3.4.1.3 Microscopía óptica de variación de foco

La microscopía de variación de foco consiste en la obtención y superposición de múltiples imágenes tomadas a distintas alturas de la muestra. Mediante algoritmos de tratamiento de imagen, se consigue encontrar las zonas enfocadas de cada imagen y se reconstruye una imagen en 3D obteniendo así la topografía de la muestra. A partir de la topografía de la muestra, se pueden obtener perfiles de la muestra y ser comparados con los perfiles obtenidos en un perfilómetro o rugosímetro.

La variación de foco aprovecha la poca profundidad de campo de las medidas ópticas para realizar una toma de imágenes a distintos niveles del eje óptico. Estas imágenes son parcialmente reflejadas por un espejo divisor del haz de luz y tomadas con un doble detector de imagen. En caso de reflejar la luz de un modo directo característico del buen enfoque, el haz de luz pasa verticalmente por el espejo divisor perdiendo muy poca luz. Por otra parte, las zonas que no quedan perfectamente enfocadas generan una luz mucho más difusa y no es capaz de enviar esta luz verticalmente al fotodetector vertical. Este sistema garantiza una ayuda al posterior tratado de las imágenes mediante el algoritmo de superposición de imágenes, siendo este capaz de detectar las zonas bien enfocadas y realizando la reconstrucción de la micrografía 3D[150].

En este trabajo se ha usado un microscopio de variación de foco Alicona InfiniteFocusSL.

3.4.1.4 Microscopía confocal

La microscopía confocal, al contrario que la de foco variable explicada en el punto 3.4.1.3, solo ilumina un punto de la muestra para cada imagen. Esto se consigue mediante la aplicación de un pequeño agujero delante del detector que mediante óptica solo deja pasar aquella luz que está dentro de un plano focal concreto[151]. Para la iluminación de un solo punto normalmente se usa el láser como fuente de luz. La iluminación de este punto consigue un máximo en el detector en el punto de máximo enfoque[152]. La imagen de la totalidad de la muestra se realiza mediante un escaneo punto a punto de toda la muestra junto con la distancia del plano focal, consiguiendo así la reconstrucción 3D de la muestra mediante un algoritmo[153].

Durante la tesis se ha usado un microscopio confocal Sensofar SMart con óptica de 100x.

3.4.1.5 Microscopía de interferometría

La interferometría como fenómeno se basa en la superposición de dos ondas que generan mediante su combinación una onda constructiva (mayor amplitud de onda) o una onda destructiva (cancelación de la onda).

La microscopía interferométrica usa este principio comparando la reflexión de la muestra con la reflexión de un espejo plano completamente liso. Los puntos de superposición de la onda enfocada a la muestra con la de la onda enfocada al espejo generan puntos de focalización que posteriormente se aprovechan, igual que en los puntos 3.4.1.3 y 3.4.1.4, para realizar una reconstrucción mediante algoritmo de la muestra en 3D[154].

El microscopio usado en esta tesis es el mismo que el confocal, dado que también incorpora el modo de microscopía interferométrica.

3.4.2 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural permite determinar la estructura cristalina de la materia.

3.4.2.1 Difracción de rayos X

Se ha usado un equipo de difracción de rayos X para la caracterización microestructural. Este equipo aprovecha la superposición de las ondas de rayos X reflejadas en los planos cristalinos y asociada con el ángulo de medida. A partir de la ley de Bragg se calculan las distancias entre planos cristalinos.

La generación de rayos X se obtiene a partir de un ánodo de un metal que puede ser Cobre, Molibdeno, Cromo, Hierro o Plata. Se bombardea el metal del ánodo mediante una corriente de electrones en vacío y se emiten rayos X. Mediante la relajación del átomo a niveles energéticos inferiores, se emite energía en forma de rayos X con una longitud de onda característica equivalente a la energía perdida por el electrón. Esta longitud de onda es característica de cada material. En el caso del cobre, aparecen dos energías características, k_{α} y k_{β} , correspondientes a la relajación de electrón de un estado excitado (l o m) a un estado relajado (k). La energía emitida por el electrón que se relaja desde un estado l es menor que si este electrón se relaja desde un estado excitado m[155]. Para el caso del cobre, el pico mayoritario de energía k_{α} , tiene una longitud de onda de 1.540562 Å[156]. Esta energía sale del tubo de rayos X a través de una ventana de Berilio que es transparente a los rayos X dirigiendo esta

luz hacia la muestra. A través de un colimador, solo se envía hacia la muestra aquella onda que es completamente paralela limitando la divergencia de la óptica. En el camino óptico, también se instalan monocromadores o filtros de k_β para minimizar la señal de toda radiación que no sea la longitud de onda característica y paralela de k_α .

Una vez los rayos X alcanzan la muestra, éstos se difractan según la ley de Bragg, en función del ángulo de incidencia. La ley de Bragg determina el ángulo exacto en función de la distancia entre planos cristalográficos y la longitud de onda de la luz incidente. Si la interferencia con los planos cristalinos cumple la ley De Bragg, la suma es constructiva y los rayos X se reflejan dando un pico de intensidad en el ángulo característico del difractograma. Por el contrario, si no es constructiva o incluso genera una onda destructiva, esto se ve reflejado en la ausencia de señal. El esquema de las interacciones constructivas y destructivas se presenta en la Figura 31. La presencia de una distribución aleatoria de cristales en la muestra hace que todas las familias de planos característicos del cristal queden en algún momento paralelas a la superficie y, por lo tanto, se cumpla la ley de Bragg a alguno de los ángulos explorados durante la medida.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

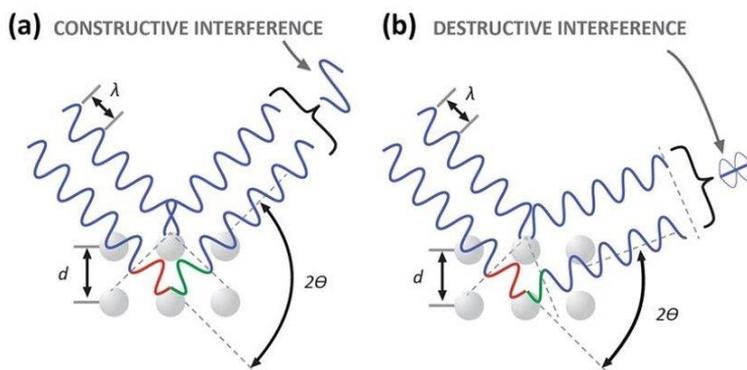


Figura 31 - Esquema de la interferencia constructiva (a) y destructiva (b) en función del ángulo y los distintos planos cristalinos en Difracción de Rayos X[157][158].

La luz reflejada se mide con un detector situado en el otro extremo del goniómetro y con un ángulo opuesto para realizar medidas en la configuración Bragg-Brentano.

En el caso que se quieran realizar medidas en modo ángulo rasante, se realiza la medida modificando el ángulo del detector, pero con la fuente

de RX fija en el ángulo que se desee medir. Dado que la penetración de los rayos X en una muestra depende del ángulo con el que se incida la luz[159], la técnica de ángulo rasante se usa sobre todo en el caso que el material de la superficie no sea el mismo que el sustrato, como en los recubrimientos. La técnica de ángulo rasante es útil especialmente en los casos en los que el sustrato camufla los picos característicos del recubrimiento, como ocurre con los nitruros metálicos mediante PVD con sustrato de acero[78].

Una vez se obtiene la luz difractada por la estructura cristalográfica, ésta se lee en un fotodetector que mide la cantidad de luz medida. Al principio se usaban películas fotográficas para identificar los distintos picos asociados a cada elemento. Pero a medida que ha ido avanzando la tecnología, se usan elementos como las cámaras de ionización o dispositivos fluorescentes con una cámara CCD acoplada. El posible ruido se cuantifica y es por ello que se habla de cuentas para la intensidad de señal en la difracción de Rayos X[160]. Actualmente se usan matrices de fotodiodos montados en un chip que permiten mediciones con ángulos muy pequeños, así como la obtención de puntos con una diferencia de tiempo muy baja, siendo capaces de medir con menor tiempo y mayor resolución[161].

Durante la tesis se ha usado un equipo XRD *Empyrean* de *Malvern Panalitica* con un tubo de rayos X de cobre *Empyrean Tube Cu LFF* y un detector *PIXcel1D* con resolución angular de 0.0016° acoplado al goniómetro de 240mm.

3.4.3 Análisis de composición

3.4.3.1 *Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS)*

El análisis de composición de esta tesis se ha realizado a través de Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) incorporada al microscopio electrónico de barrido. La técnica EDS analiza la composición de una muestra mediante la lectura de los rayos X resultantes de la interacción entre los átomos y los electrones provenientes del cañón de electrones. Éstos, tal como se explica en el apartado 3.4.1.1, pueden interaccionar de distintas maneras al encontrar un átomo. Pueden generar una interacción en la que el electrón primario sustituye un electrón del átomo y este se emite para formar la imagen de microscopía electrónica o pueden excitar un átomo a niveles energéticos mayores y que este al

relajar-se y volver a niveles energéticos inferiores, emita una onda electromagnética con energía equivalente a la relajación electrónica. Leyendo la longitud de onda, se identifica cada uno de estos saltos energéticos y cada átomo tiene unas energías características. Esta técnica tiene la limitación de que los elementos menos pesados son prácticamente difíciles de detectar [162].

Igual que en el caso de la microscopía electrónica de barrido, se puede correlacionar la energía recibida con la posición del punto que se está analizando en la muestra. Por lo tanto, se puede realizar un mapeo de la muestra monitorizando los picos característicos de cada elemento generando un mapa de colores de composición [163].

También es posible cuantificar los elementos en la muestra, pero existe cierto error y se necesitan tiempos de exposición algo elevados para poder realizar una cuantificación con bajo error. Esta larga exposición puede generar cierta deriva en la muestra y perder el punto de medición durante esta [139].

Durante la tesis se ha usado junto con el SEM Jeol JSM-6460, un detector EDS INCAx-sight 7573 acoplado al microscopio electrónico.

3.4.3.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis químico. La excitación de la muestra se produce al irradiar la muestra con una fuente de luz monocromática haciendo vibrar los enlaces generando un ligero cambio en la longitud de onda de la luz. Esta pequeña variación de longitud de onda se llama efecto Raman. Analizando esta variación de la longitud de onda mediante un espectrógrafo se extraen una serie de bandas características de cada compuesto.

La espectroscopia Raman va asociada a un microscopio óptico por el cual se hace circular la emisión de luz monocromática a partir de una fuente LASER.

El Raman tiene múltiples aplicaciones y una de las más conocidas es para la detección de grafeno y otros compuestos alotrópicos del carbono dado que estos tienen dos bandas en la zona entre 1300 y 1500 cm^{-1} llamadas bandas D y G. El grafeno además tiene una banda en 2700 llamada banda 2D. La relación entre bandas determina el carácter monocapa de dicho grafeno como se muestra en la Figura 32.

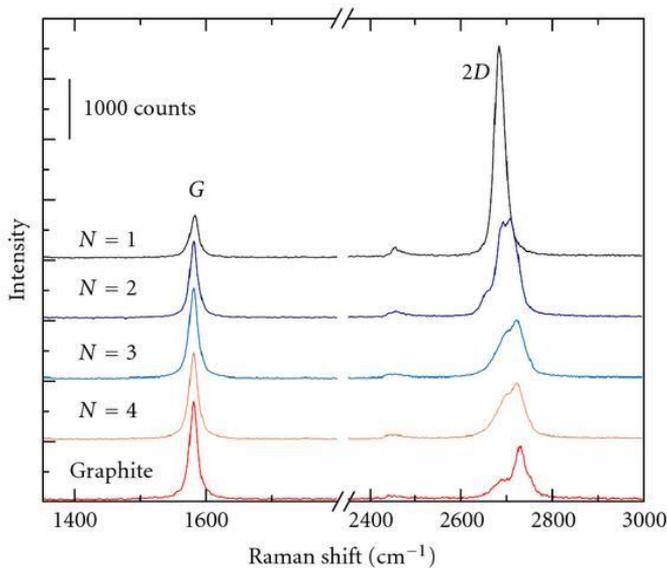


Figura 32 - Espectro Raman de grafeno con distinto carácter monocapa[164].

Para otros compuestos de carbono como puede ser el DLC, las bandas D y G determinan la relación de enlaces con hibridación Sp^3 respecto a los enlaces con hibridación sp^2 , relación clave para determinar la dureza y resistencia al desgaste como se ha explicado en el apartado 3.2.1.2.

Durante el desarrollo de esta tesis se ha usado un Raman DXR2 Thermo scientific con un láser de 532 nm.

3.4.4 Grosor y adherencia

Existen diversas técnicas para calcular el grosor de distintos recubrimientos, algunas de ellas destructivas y otras no destructivas. En los siguientes puntos se pretende explicar en qué se basan y cómo se realizan dichas técnicas.

3.4.4.1 Cráter por micro abrasión o Calotest

La medición Calotest o medición por cráter de abrasión, se basa en el desgaste de la superficie mediante una bola que gira guiada por un motor y genera una huella del mismo diámetro que permite medir espesores de recubrimientos. Esta huella se genera al introducir en el movimiento relativo entre cuerpos una pasta abrasiva que desgasta la pieza y la adapta a la bola[165]. Este método queda descrito en la normativa ISO

26423:2009[166]. Esta prueba tiene una dependencia tanto del material y geometría de la bola como del material, tamaño y geometría de la pasta abrasiva, así como de la dureza de la muestra que se pretende analizar.

Esta medición requiere de la medición por microscopía óptica posterior. Se mide el tamaño de la huella como el tamaño de los círculos que aparecen a medida que se profundiza con la abrasión. Estos círculos concéntricos son proporcionales tanto al diámetro de la bola como al grosor de las distintas capas de recubrimiento. En la Figura 33 se muestra el estadio final de la prueba de abrasión y un esquema de como resulta la huella en la posterior micrografía.

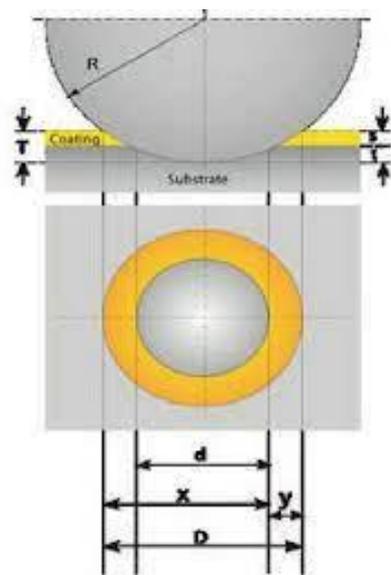


Figura 33 - Arriba - Esquema del estadio final de abrasión del Calotest y abajo - esquema de la micrografía con las distintas medidas[167].

A partir de las medidas de la huella y el diámetro de bola se puede determinar el grosor del recubrimiento mediante la siguiente formula:

$$s = \sqrt{R^2 - d^2} - \sqrt{R^2 - D^2}$$

Donde s es el espesor del recubrimiento, R es el radio de la bola, d es el diámetro de la huella interior o huella en la que se ve el sustrato y D es el diámetro exterior o el de la huella en la superficie del recubrimiento. De esta manera también se pueden extraer distintos grosores en caso de que haya multicapas. Para saber el grosor, se deberán coger como diámetros, los que limitan el grosor de la capa.

Con este método también se describen algunos test de resistencia a abrasión monitorizando la fuerza y el avance de la bola a medida que avanza por el recubrimiento[168].

3.4.4.2 Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de Rayos X no es propiamente un análisis de grosor de capas, sino que en realidad es un análisis de composición, en el que se excitan los átomos de la muestra con rayos X llegando a ionizar parte de estos átomos. La relajación de electrones ocupando posiciones de menor energía emite posteriormente una radiación con una longitud de onda característica de cada elemento. Igual que en el caso de EDS en el punto 3.4.3.1, a partir de esta energía característica asociada a cada salto energético de cada elemento se puede llegar a obtener una cuantificación de cada elemento[169].

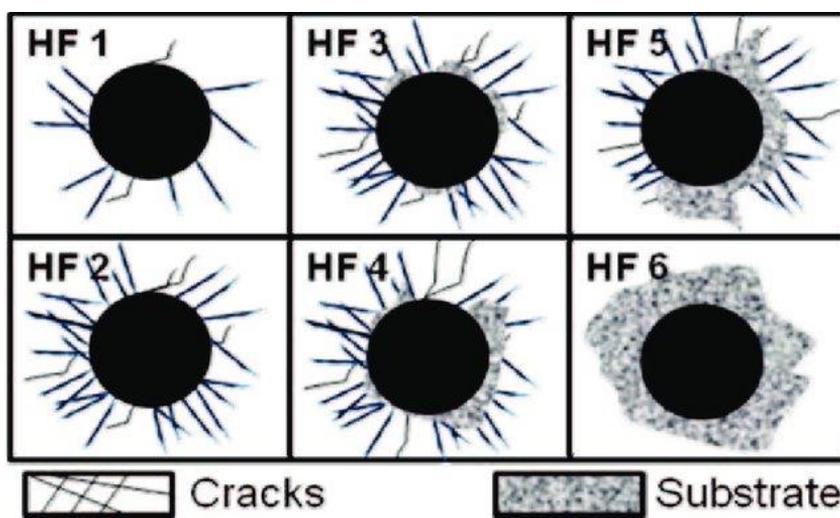
Sin embargo, usando las medidas de cuantificación se puede llegar a obtener el grosor de un recubrimiento, dado que igual que la interacción entre electrones y materia explicados en el apartado 3.4.1.1, los rayos X de la fluorescencia también tienen una cierta penetración en la superficie. Para capas inferiores a la profundidad de interacción se pueden generar patrones sustrato-recubrimiento que permitan comparar cada muestra con el patrón y de esta manera obtener el grosor del recubrimiento[170].

3.4.4.3 Mercedes Test

La prueba Mercedes es una técnica de caracterización cualitativa en la que mediante la indentación con un durómetro realizada en condiciones de Rockwell C se determina la calidad de adhesión de un recubrimiento. La indentación provocada genera una tensión alrededor del recubrimiento provocando microgrietas o incluso una posible delaminación del material con el que se recubre debido a la diferencia de deformación entre el sustrato, normalmente un material con menor dureza y mayor capacidad de deformación, y el recubrimiento, un material cerámico y muy rígido. Es por ello por lo que si existe una diferencia elevada entre la dureza del recubrimiento y el sustrato se puede llegar a dar el fenómeno “cáscara de huevo” en el que un sustrato muy blando deforma y por lo tanto el recubrimiento se rompe por falta de apoyo de la capa del sustrato[171].

La calidad de adhesión del recubrimiento se mide mediante una escala que tiene valores des de HF1, con la aparición de algunas grietas, hasta HF6 donde se produce la delaminación total del recubrimiento alrededor de la huella del indentador. El esquema de la Figura 34Figura 34 se compara con

la imagen de la muestra indentada y se determina comparativamente la calidad de adhesión de la muestra.



3.4.5 Dureza

La dureza es la resistencia de un material a ser deformado plásticamente ante penetraciones o ralladuras. La dureza de un material se puede medir mediante distintas técnicas. Las más conocidas son la dureza Rockwell, muy usada en metalurgia y sobre todo en aceros, y la dureza Vickers, una de las escalas más versátiles. Los métodos de ensayo de dureza se basan normalmente en la penetración de un indentador y según el tamaño de este y sobre todo a la profundidad a la que se llegue con el indentador se puede hablar de ensayos de dureza o indentación y ensayos de micro o nanoindentación.

3.4.5.1 Indentación

La dureza por indentación basa su funcionamiento en la resistencia a la deformación de un material. El material se deforma con un indentador de alta dureza, se aplica una carga estándar y posteriormente se mide la huella que deja el indentador sobre la superficie de la muestra. Existe una proporción entre la dureza de un material y la huella que deja el indentador en la superficie. La relación entre la huella y la dureza del material se establece en función de la escala de dureza y el ensayo que se utilice. La más común es la dureza Vickers. La dureza Vickers usa un indentador piramidal con un ángulo de 136° y de base cuadrada. Al aplicar

la carga durante un tiempo determinado por norma, se miden las diagonales de la huella mediante microscopía. La dureza se calcula en función de la carga aplicada y las diagonales de la huella. Este ensayo tiene como inconvenientes que es necesario realizar una preparación de la superficie, dado que un mal apoyo del indentador en la muestra lleva a un falseo de las medidas. Este ensayo se encuentra recogido en la norma ISO 6507[173].

Existen otras escalas de dureza como la Rockwell C en la que se obtiene el resultado de la dureza automáticamente en la propia máquina de indentación. Todo esto se consigue mediante la aplicación de una precarga, que elimina las posibles ondulaciones de la superficie y por lo tanto la medida es independiente del tipo de preparación superficial que tenga la pieza. Una vez aplicada esta precarga, se aplica la carga total para que el indentador alcance la máxima profundidad. Una vez alcanzado este punto se retira la carga máxima, volviendo a la precarga, dejando al material generar una recuperación elástica. La diferencia entre la profundidad del indentador antes y después de aplicar la carga completa es lo que determina la dureza. Se cambia la escala de dureza cambiando de indentador entre una pirámide cónica e indentadores esféricos de distintos diámetros. El ensayo Rockwell se encuentra recogido en la norma ISO 6508[174].

En algunos casos, el material tiene un gran comportamiento elástico, dando resultados incoherentes en la medida de dureza, como por ejemplo las gomas o cauchos. Estos se miden mediante dureza shore[175] dado que no dejan huella y por lo tanto con otras escalas como la Vickers, son materiales con dureza infinita. Es por ello por lo que estas escalas de dureza se miden igual que en la escala Rockwell C mediante la profundidad del indentador en la muestra con la carga completa aplicada a la superficie.

Para la realización de los ensayos de dureza se ha usado un durómetro Centaur RB2 con las escalas Rockwell C para los aceros y Vickers como doble método de medida. Este mismo indentador se ha usado para la medida de adhesión de capas del apartado 3.4.4.3.

3.4.5.2 Micro indentación

La micro o nanoindentación mide la dureza de la superficie de una muestra. A diferencia de la dureza medida por indentación convencional, la microindentación se usa para caracterizar muestras con distinta dureza

en la superficie respecto al interior de la muestra. Uno de los ejemplos más comunes es el de los recubrimientos o los tratamientos térmicos superficiales, en los que se mejoran las cualidades mecánicas de la pieza solo en superficie. En este ensayo, a diferencia del ensayo clásico a macro escala, se controla electrónicamente permitiendo generar distintas medidas a distintas profundidades, obteniendo así curvas de dureza en función de la profundidad de indentación.

La microindentación es muy útil para medir la dureza de recubrimientos. Para evitar que el valor de dureza del recubrimiento no se vea afectado por la dureza del sustrato (inferior), la profundidad de indentación no debe superar el 10% del grosor de la capa[176]. Si se supera dicho punto, la deformación afecta al sustrato y la dureza pasa a ser una combinación entre la dureza del recubrimiento y la del sustrato. Se pueden realizar curvas de carga y descarga en el mismo punto aumentando la fuerza y monitorizando el resultado para conseguir una curva de dureza en función de la profundidad.

Esta prueba es muy susceptible al tipo de punta que se use. La profundidad y las fuerzas que intervienen en una microindentación son sustancialmente inferiores a las de las pruebas a macroescala y no superan los 10 N o un máximo de 50 μm de profundidad. Normalmente se usan las escalas más amplias de dureza como puede ser la dureza Vickers[177].

La medida se monitoriza en todo momento y empieza con una carga en la pieza en la que el material se deforma tanto elástica como plásticamente. Esto se muestra sobre todo en la gráfica de fuerza vs deformación, en la que la subida de carga no transcurre por la misma línea que la de descarga. La diferencia entre el punto inicial y final de la línea gráfica corresponde a la deformación plástica de la muestra. Midiendo la pendiente de la curva de carga se pueden extraer también otros parámetros mecánicos del material como el límite elástico o el módulo de Young[178].

3.4.6 Angulo de contacto

Las medidas de ángulo de contacto con agua o Water Contact Angle (WCA) se realizan para conocer el carácter hidrofóbico o hidrofílico de una superficie. Esta medición se realiza mediante una imagen tomada de la superficie con una gota encima y a través de software de análisis de imagen, se extrae el ángulo de contacto entre la gota de agua y la superficie.

En la Figura 35 se puede ver como se sitúan en línea, la cámara, la muestra y una luz para generar un gran contraste entre la zona donde hay absoluta transmisividad de la luz dado que no hay ningún objeto y la zona que genera una refracción debido a la presencia de la gota. En la misma figura se observa como al tomar la imagen este contraste es presente y, por lo tanto, el programa asociado a la medida de gota es capaz de reconocer la gota de agua y medirla.

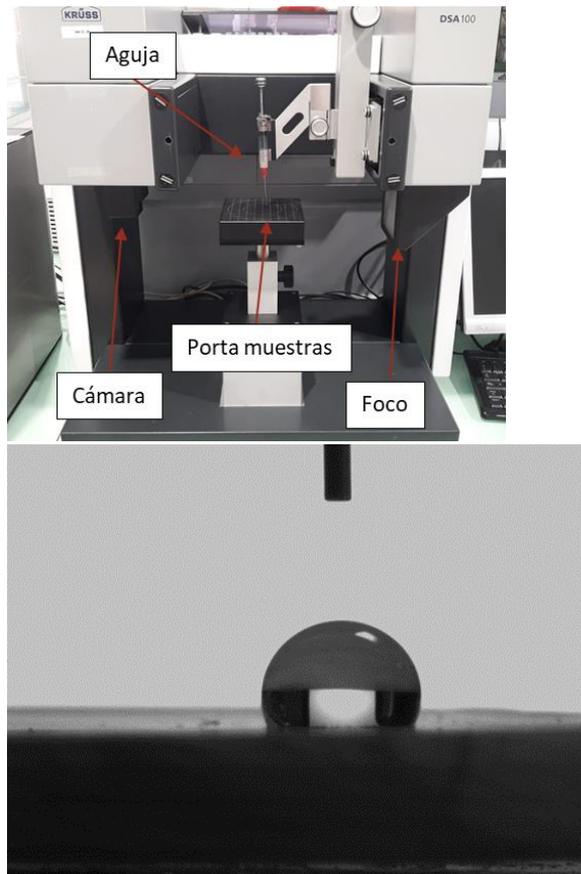


Figura 35 - Equipo de toma de muestras de ángulo de contacto de agua (izquierda). Ejemplo de gota medida por el equipo de ángulo de contacto (derecha).

Se toman cinco medidas de cada una de las muestras y 10 muestras para cada condición para asegurar una mínima estadística de muestra. En algunos casos, no se llega a poder medir la gota dado que esta se mueve fuera de la cámara. En estos casos la medida se ha considerado como 180° de ángulo de contacto. Esto genera una gran desviación para las muestras

muy hidrofóbicas, dado que el hecho que la gota permanezca en la superficie o no depende enormemente de si esta tiene o no una pequeña inclinación, es por ello que independientemente de si la gota avanza por encima de la muestra, se considera super hidrofóbica a partir de los 150° de ángulo de contacto[179]. Para mejorar estos resultados convendría realizar estudios más exhaustivos como el ángulo de rodadura[180], en el que se mide a que ángulo de inclinación se empieza a mover la gota o el ángulo de histéresis en el que se realiza un contacto y una posterior separación de la gota de la superficie[181], muy característico en estudios de super hidrofobicidad.

4. Resultados

El capítulo de resultados está estructurado por proyectos.

El primer proyecto desarrollado dentro de la tesis es el de desarrollar un texturizado mediante láser sobre recubrimientos cerámicos con funcionalidad óptica. Estas texturas han sido generadas mediante LIPSS en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (Zaragoza) obteniendo el efecto de colores por interferencia. Este proyecto se centra sobre todo en la fase de texturización del molde dentro del proceso general.

El segundo proyecto analiza la textura hidrofóbica generada por un láser pulsado de fs. En este proyecto se analizan las texturas mediante diferentes técnicas y se estudian las posibilidades de recubrir las texturas para protegerlas y no perder el efecto hidrofóbico durante la inyección de plástico en series largas.

El tercer proyecto se centra en la replicación masiva de la hidrofobicidad mediante inyección de plástico. El proyecto analiza las condiciones de temperatura y tiempo de inyección para obtener el mejor porcentaje de copiado de la textura. Para complementar la experimentación se han elaborado modelos de simulación por elementos finitos. La capacidad de copiado de las distintas texturas se ha relacionado con la capacidad hidrofóbica de la pieza final.

El cuarto y último de los proyectos es la realización de un demostrador de creación de texturizado micrométrico en IQS. Se ha optado por una estrategia innovadora basada en la deposición de níquel para crear un molde de microfluídica capaz de soportar las condiciones de inyección de plástico para su copiado.

4.1 Texturizado láser LIPPS sobre recubrimientos

En este primer proyecto se estudia la interacción entre los parámetros del láser y la superficie de distintos recubrimientos. En el apartado 3.1.1 se describe una distribución de matriz de unas muestras texturizadas como combinaciones de velocidad de avance del láser y separación entre pasadas de láser sobre distintos sustratos, CrN, DLC y acero. En la Figura 36 se muestra el resultado de la muestra con recubrimiento DLC

texturizada mediante el proceso de ablación láser en la que se ven las condiciones de velocidad (Sp 3000-4000 mm/s) y la distancia entre líneas de láser (Hd 1-10 μm ó 0.001-0.01mm). Se observa una degradación de tonalidad a medida que disminuye tanto la velocidad como la distancia entre líneas.

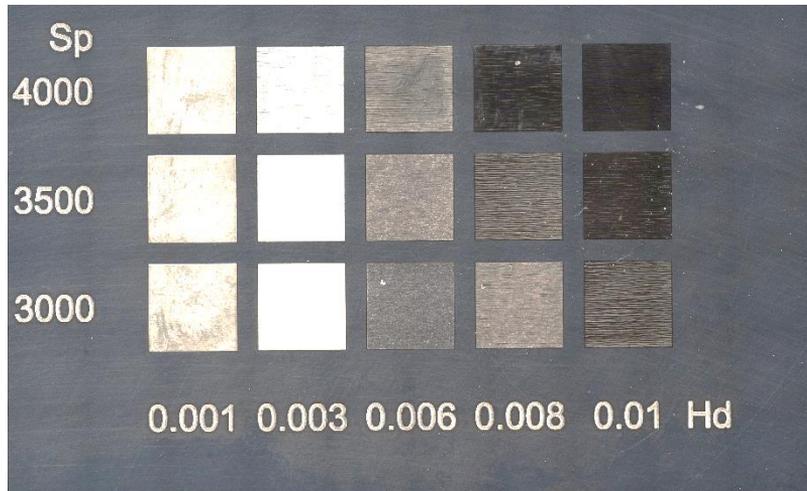


Figura 36 - Muestra texturizada sobre MS-DLC.

Los resultados muestran que a mayor degradación se pierde el color oscuro característico del DLC, ya que se ha grabado con más profundidad y se llega a la capa de anclaje de CrN. También parece que cuando la distancia es de 1 μm , se oscurece nuevamente la muestra, pareciendo indicar que se supera la capa de CrN y se llega al sustrato de acero.

4.1.1 Profundidad del texturizado

Para poder comprobar si se ha superado el grosor de la capa de DLC e incluso la de CrN se procede a medir la profundidad de cada texturizado. Se realiza una medida por perfilometría óptica mediante la microscopía de variación de foco. Con esta técnica se puede extraer de cada medida un perfil en el borde de la muestra entre la zona texturizada y la zona no texturizada. Midiendo la diferencia de altura entre estas dos zonas se puede relacionar la profundidad con las condiciones del láser. En la Figura 37 se muestra el perfil entre la zona texturizada y la zona no texturizada.

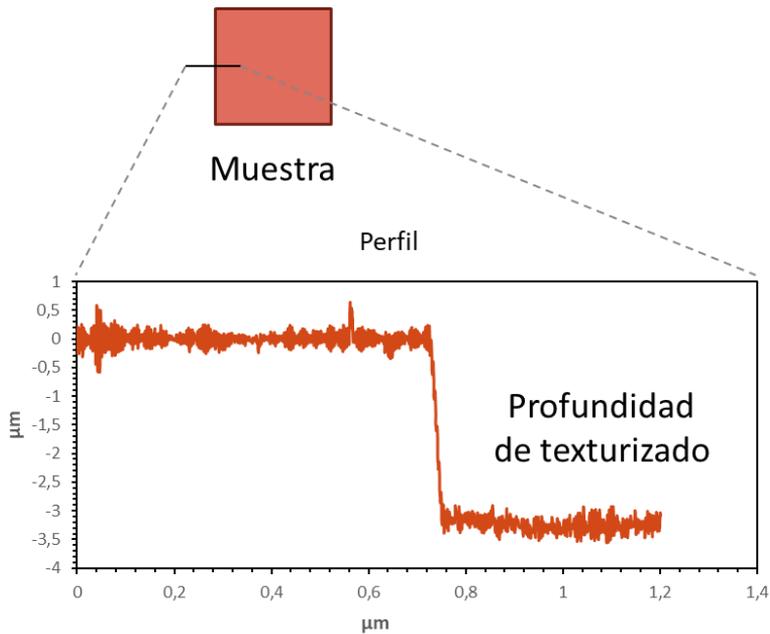


Figura 37 - Perfil de una muestra texturizada.

Una vez medidas las profundidades de todos los elementos de la matriz para cada texturizado y recubrimiento se procede al análisis. Se representa la profundidad en función de los parámetros, como el solapamiento o la energía aportada por el láser a la superficie. Se observa como la profundidad de cada texturizado es proporcional al solapamiento de las líneas del láser durante la ablación. En la Figura 38 se ve el ejemplo de la muestra de acero 1.2344. Se observa como el solapamiento (OI) provoca un aumento de la profundidad de texturizado de forma exponencial con un aumento más significativo para velocidades más bajas de texturizado. Por ejemplo, con un diámetro de láser D de 50 micras y pasadas de 10 micras se pasa unas 5 veces ($OI=1-10/50=0.8=80\%$) por la misma zona, mientras que con pasadas de 1 micra se pasa unas 50 veces por la misma zona ($OI=1-1/50=0.98=98\%$).

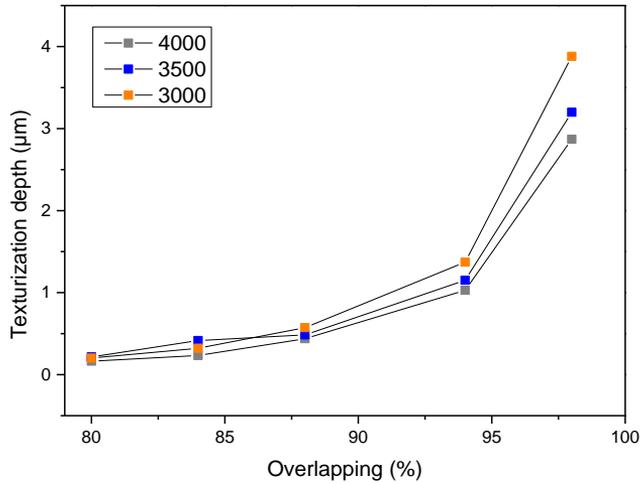
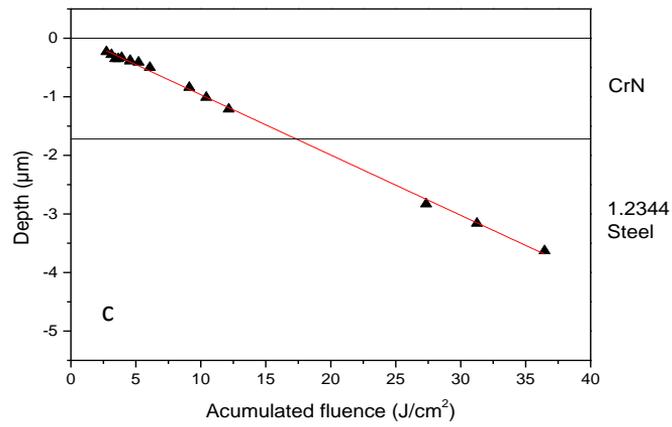
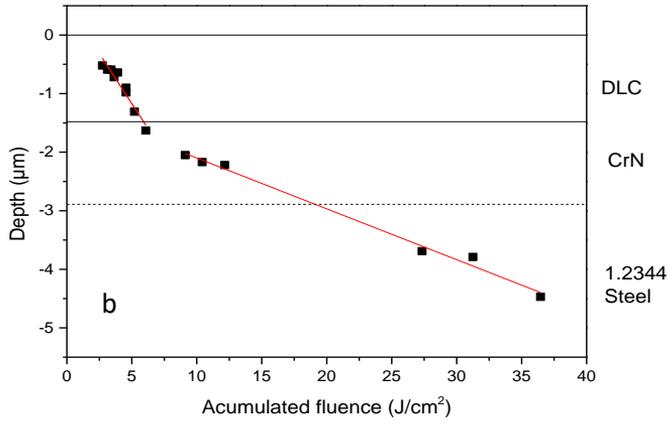
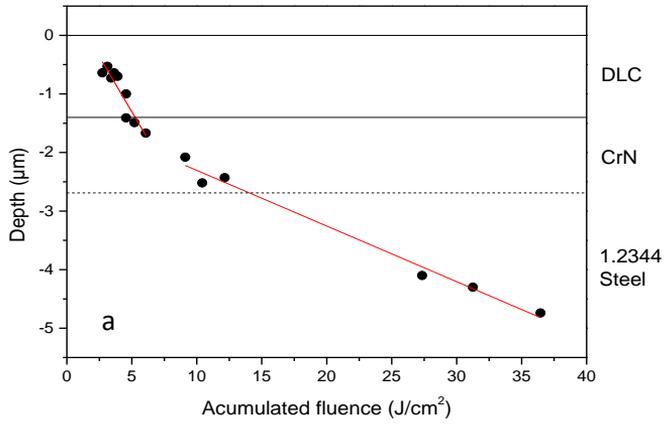


Figura 38 - Profundidad de texturizado por ablación láser de acero 1.2344 en función del solapamiento lateral de las muestras.

La

Figura 39 muestra la profundidad de texturizado en función de la energía aplicada por unidad de área o fluencia. En cada gráfica se añade una línea que indica la profundidad del recubrimiento con el fin de conocer si la ablación láser en cada punto se encuentra en el recubrimiento o penetra ya en el sustrato. Se observa como la profundidad de texturizado tiene un comportamiento lineal respecto a la energía aportada con pendientes diferentes para cada uno de los materiales. En la zona donde el láser está atacando el DLC se observa la mayor pendiente. Esto es debido a una menor reflexión de luz. Sin embargo, el acero y el nitruro de cromo tienen una capacidad de absorción de luz a 1030 nm menor y muy parecida. Una vez superada la capa de DLC, la tendencia es muy parecida a la muestra de Nitruro de cromo o acero. Se depositaron recubrimientos DLC por Magnetron Sputtering y por evaporación por Arc-PVD. Entre los distintos métodos de deposición de los DLC (MS o Arc-PVD) no se perciben grandes diferencias en cuanto al comportamiento de la ablación láser. Se llega a la conclusión que la interferencia del láser con el material es independiente del método de deposición de este.



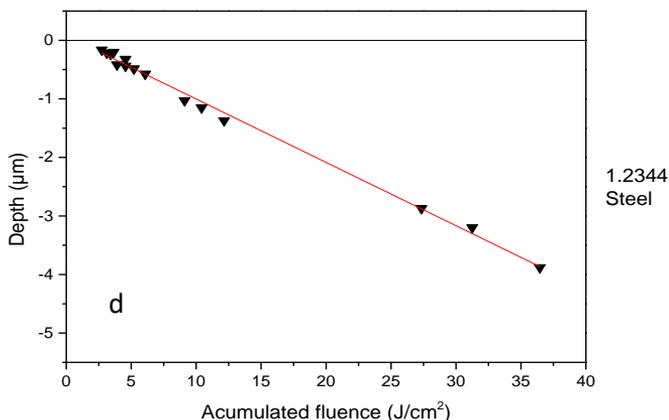


Figura 39 - Análisis de a profundidad de las muestras texturizadas en función de la fluencia de los siguientes materiales: a) Recubrimiento MS-DLC b) Recubrimiento Arc-DLC c) Recubrimiento MS -CrN y d) Sustrato de acero 1.2344.

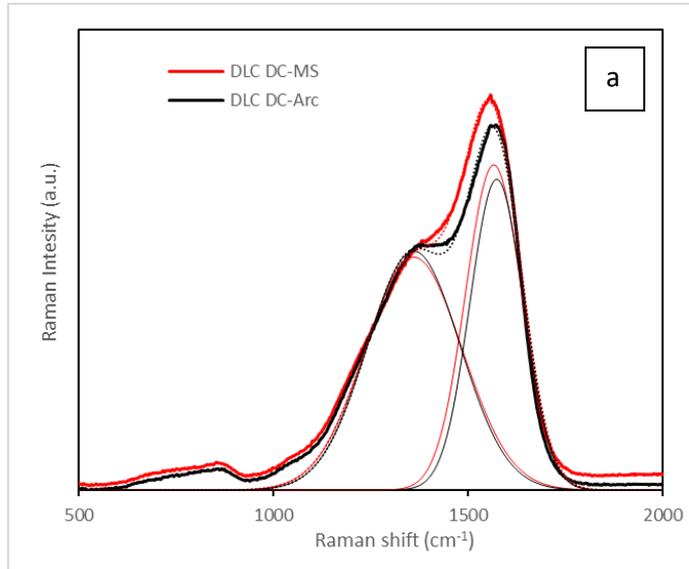
Estas conclusiones coinciden con el análisis visual realizado a cada una de las muestras en las que el cambio de color de la muestra coincide con los cambios de profundidad dentro del recubrimiento. Para grandes fluencias se llega a penetrar en el acero sustrato y se pasa a analizar la muestra para ver si quedan restos de alguna capa de recubrimiento eliminada por el láser.

4.1.2 Análisis cristalográfico y de composición.

Se realiza un análisis de la microestructura de las muestras texturizadas por espectroscopia Raman y difracción de rayos X.

En los espectros Raman (ver Figura 40) se han detectado las dos señales características de los recubrimientos de carbono amorfo. Las señales pierden intensidad a medida que aumenta la fluencia y, por lo tanto, la muestra recibe mayor cantidad de energía. Sin embargo, se siguen detectando señales residuales correspondientes al recubrimiento aun cuando la profundidad del texturizado es casi el doble que el grosor del recubrimiento. Este análisis se ha realizado para las muestras de DLC depositadas por Magnetron Sputtering (MS-DLC) y arco (Arc-DLC). Para las muestras de acero y la muestra recubierta únicamente con nitruro de cromo, no se detectan señales características para ninguno de los dos sustratos, dado que para estos materiales no es posible obtener el espectro Raman, debido a que la alta fluorescencia que presentan oculta cualquier señal. A modo de recordatorio la muestra S3000D1 es la que

corresponde a una mayor fluencia, con un valor de 36.5 J/cm^2 , llegando la ablación al sustrato de acero. La S4000D10 corresponde a una fluencia de 2.7 J/cm^2 , la menor del conjunto, y la ablación permanece en capa DLC. La S3000D10 corresponde a una fluencia de 3.6 J/cm^2 y la ablación finaliza justo antes de empezar la capa CrN.



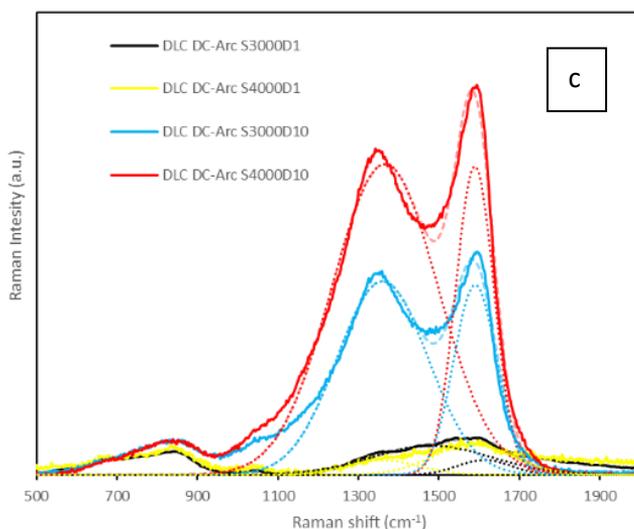
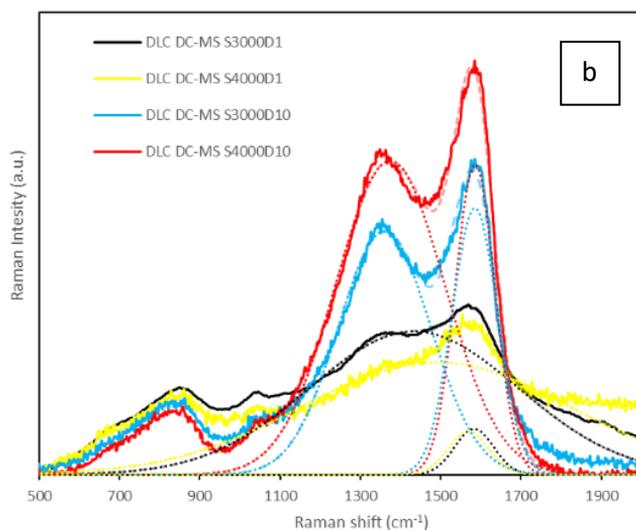


Figura 40 - Espectro Raman de las muestras de DLC a) Muestras de DLC por MS y Arco sin texturizar b) Muestras preparadas por Magnetron Sputtering texturizadas a distintas condiciones de laser b) Muestras por Arco Catódico texturizadas a distintas condiciones de laser.

Una de las características clave de los recubrimientos de carbono amorfo es la relación de carbono tipo grafito (sp^2) y de carbono tipo diamante (sp^3) que contienen. El porcentaje de carbono amorfo sp^3 y sp^2 se puede medir tal como se indica en el artículo seminal de Ferrari[123], a partir de la

posición de las señales D y G situadas aproximadamente a 1300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} y la relación de intensidades entre estas señales. En primer lugar, hay que deconvolucionar el registro y extraer las posiciones y las intensidades correspondientes a las señales D y G. Esto se consigue generando señales gaussianas y ajustando los parámetros de estas con un algoritmo para minimizar el error entre la suma de ambas señales gaussianas respecto a la señal tomada con el microscopio Raman. El porcentaje de carbono sp^3 se mantiene alrededor del 5-15% en todos los casos (ver Tabla 7 - Tabla 7 - Cálculo del porcentaje de sp^3 para las señales de Raman). La dispersión de resultados se debe sobre todo a la pérdida de señal y peor ajuste de la señal calculada respecto a la real cuando esta pierde intensidad con fluencias altas (S3000D1 y S4000D1).

Tabla 7 - Cálculo del porcentaje de sp^3 para las señales de Raman de la Figura 40 según Ferrari[123].

sp^3/sp^2	DLC MS	DLC Arco
Estado inicial	11,20 %	10,03 %
S3000D1	11,69 %	10,42 %
S4000D1	11,73 %	14,25%
S3000D10	7,91 %	6,78 %
S4000D10	8,10 %	7,22 %

Además del análisis por espectroscopía Raman, se realiza un análisis por XRD. Este análisis sirve para mostrar qué fases cristalinas están presentes en las muestras con el fin de evaluar la microestructura del recubrimiento.

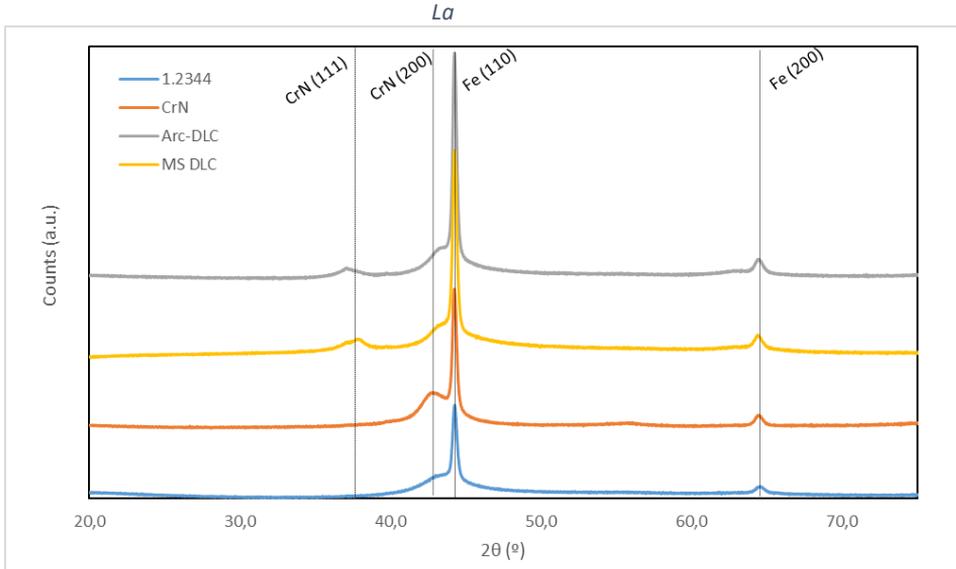


Figura 41 muestra el difractograma de todas las muestras desde un ángulo de 20° del goniómetro hasta los 80° en modo Bragg-Brentano. Para todas las estructuras la señal del hierro (fase ferrítica) del sustrato es la más intensa. Esta señal 110 del α -Fe dificulta que se puedan observar el resto de las señales con claridad. La intensidad de la señal del recubrimiento en relación con la del sustrato puede aumentarse mediante un análisis por XRD de ángulo rasante, pero en este caso no se ha podido llevar a cabo debido al gran tamaño de las muestras. En el recubrimiento de nitruro de cromo puro se observa una clara orientación preferencial en la dirección 200, mientras que el nitruro de cromo de la capa de anclaje del recubrimiento DLC muestra además una señal de la CrN con la orientación 111. Lógicamente, la capa de carbono amorfo no aparece en el difractograma.

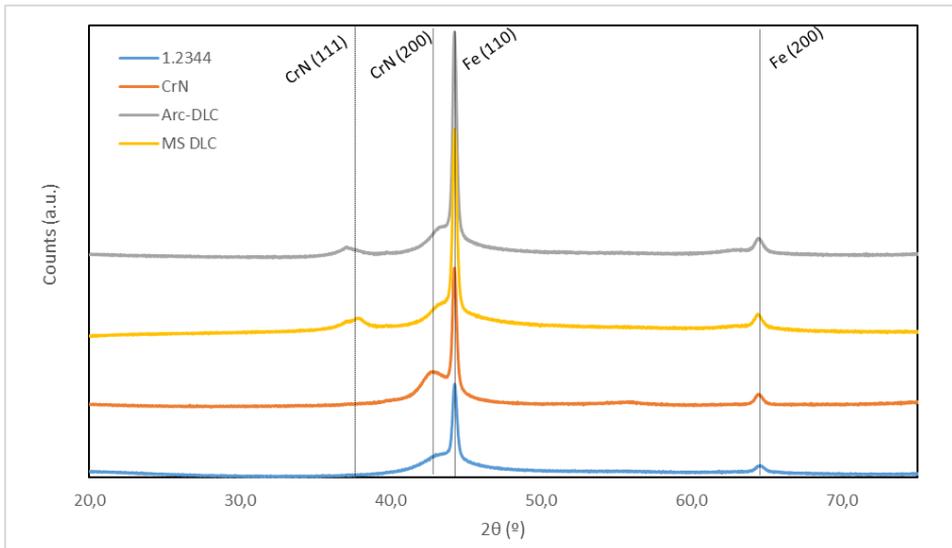


Figura 41 - Difractograma de rayos X para las muestras recubiertas y texturizadas.

4.1.3 Análisis morfológico.

El análisis morfológico de las texturas obtenidas implica el estudio por microscopías que sean capaces de llegar al nivel dimensional de este tipo de estructuras. En este trabajo se han observado las muestras mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerzas atómicas.

En primer lugar, se ha realizado un estudio de la morfología con microscopía electrónica. En este estudio se ha detectado que algunas de las muestras texturizadas por LIPSS en algunos casos mostraban poco orden. Únicamente en condiciones muy concretas se ordenan hasta conseguir un patrón.

La morfología de las muestras ordenadas se asemeja a la de unos puntos formando hexágonos. Estos puntos además muestran otra ordenación en función de la muestra. Algunas muestras tienen un orden muy claro, como por ejemplo las muestras de CrN S3000D3 (12.2 J/cm^2 que presentan penetración en la capa de CrN pero que no penetran en el sustrato). El patrón se observa claramente en la micrografía SEM de la Figura 42. Otras muestras presentan un cierto orden de corto alcance en algunas áreas. Para mayores fluencias se llega a perder el patrón hexagonal y para fluencias menores se llega a perder el patrón de puntos. La naturaleza del recubrimiento afecta notablemente a la generación de estos patrones de LIPSS. En los recubrimientos de CrN se han observado patrones de LIPSS

en todas las muestras. En cambio, en los recubrimientos DLC, las muestras con poca fluencia (dentro de DLC) no presentan ningún patrón. Estas muestras presentan por Raman mayor cantidad de DLC restante. En general, los recubrimientos de DLC no son propicias para la generación de LIPSS.

Además de la detección de estructuras repetitivas a simple vista en las imágenes, es posible determinar la presencia de estructuras ordenadas mediante el análisis de Fourier de las imágenes. Con este análisis se determinan las frecuencias con las que se repite un patrón. Este análisis se realiza mediante el programa Image J. Las micrografías SEM presentan una imagen con una escala y a partir de dicha escala se halla la relación entre longitud y píxel como se muestra en la Figura 42.

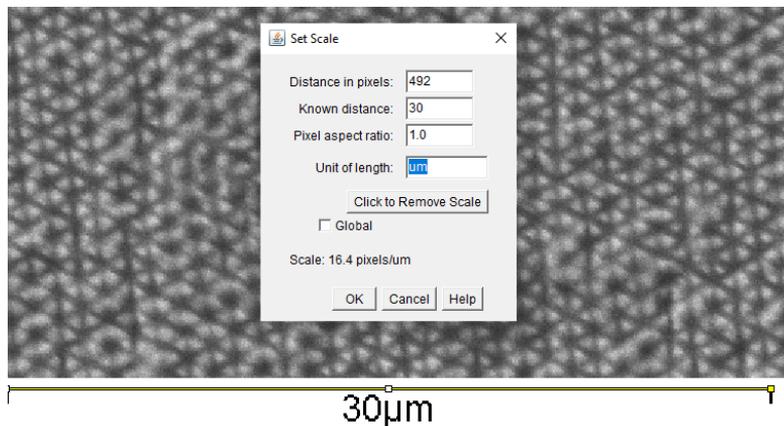


Figura 42 - Ajuste de escala en el programa Image J

Una vez ajustada la escala se recorta en formato de imagen cuadrada, dado que la transformada de Fourier requiere de este tipo de imágenes. La imagen recortada mantiene la escala programada al inicio del proceso. Una vez obtenida esta imagen, en el programa Image J, se realiza la transformada de Fourier en 2 Dimensiones dentro del menú de procesos/FFT, indicando desde el centro (0,0) las frecuencias a las que se repite cada una de las señales para acabar formando la imagen representativa. En la Figura 43 se muestra el proceso completo de una imagen que ha sido modificada en cada una de sus etapas y el resultado de la transformada de Fourier 2D.

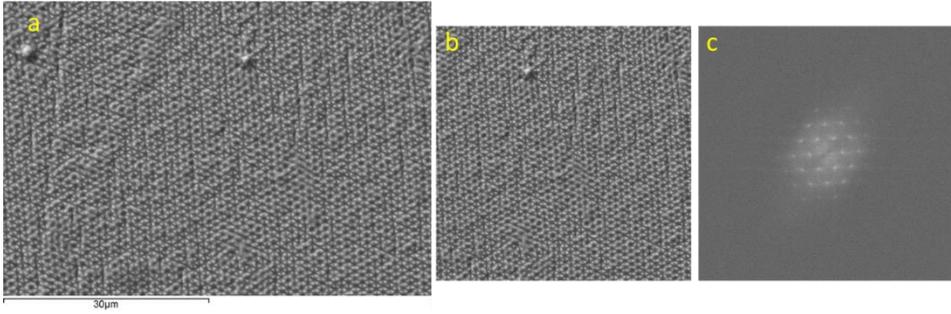


Figura 43 - Proceso de realización de la transformada de Fourier de la muestra de CrN con las condiciones S3000D3. a) Imagen extraída del microscopio electrónico b) Imagen recortada y con la relación longitud por píxel realizada y c) Imagen de la transformada de Fourier 2D.

La transformada de Fourier 2D permite valorar para cada una de las muestras el orden en función de la intensidad de la señal generada. Es por ello por lo que, aunque no nos permite cuantificar por completo la señal, esta herramienta sí que permite comparativamente detallar si una imagen está más ordenada que otra, como se puede observar en la comparativa de la Figura 44. Las dos imágenes que parecen tener un cierto orden de largo alcance. En la imagen de la izquierda el análisis de Fourier muestra una señal (puntos) de menor intensidad indicando que los motivos de la imagen no tienen una periodicidad de largo alcance. Sin embargo, en la derecha se muestran unas frecuencias (puntos brillantes) más definidas, indicando que la pieza tiene periodicidad en dos direcciones. La imagen de la transformada de Fourier es simétrica respecto al centro, por lo que se pueden deducir las frecuencias y las direcciones de éstas observando únicamente el primer cuadrante.

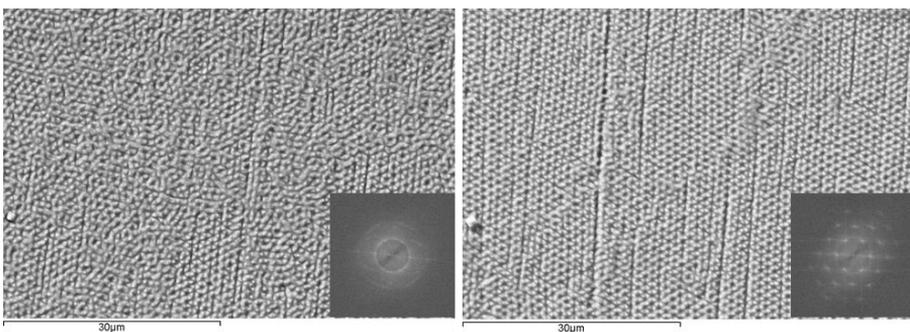


Figura 44 – Imagen de microscopía electrónica e imagen de la transformada de Fourier 2D para las condiciones a) S4000D6 4.6 J/cm² y b) S3000D6 6.1 J/cm².

La transformada de Fourier también permite medir los puntos de cada muestra pudiendo así calcular la frecuencia. Por lo tanto, realizando la inversa de la frecuencia, se pueden obtener las longitudes a las que se repiten los patrones de la imagen. Como se puede ver en la Figura 44, existen patrones que son múltiplos de otros que van perdiendo intensidad. Es por ello por lo que se determinan únicamente los radios del primer círculo de puntos para determinar la distancia a la que se repiten los patrones. En este caso para todos los patrones analizados, el círculo de puntos tiene siempre la misma distancia, lo que lleva a la conclusión de que no depende ni del material ni de las condiciones del láser. Esta distancia depende simplemente de la longitud de onda del láser que se ha usado, que en este caso es siempre la misma, e igual a $1030 \text{ nm} = 1,030 \text{ }\mu\text{m}$.

La transformada de Fourier 2D permite extraer las ondas periódicas presentes en las imágenes analizadas. De estas ondas que pueden o no apreciarse a simple vista se puede extraer la longitud de onda y la direccionalidad. Los puntos en el espectro de frecuencias de la transformada definen todas las ondas que componen la imagen. Es por ello por lo que, si hay orden en la imagen de algún tipo, se verá reflejado en la transformada en forma de puntos de intensidad. En la Figura 45 se puede ver como las distintas ondas generadas presentan picos de intensidad en la imagen 2D FFT con el mismo ángulo y a una distancia inversa a la del periodo de la onda.

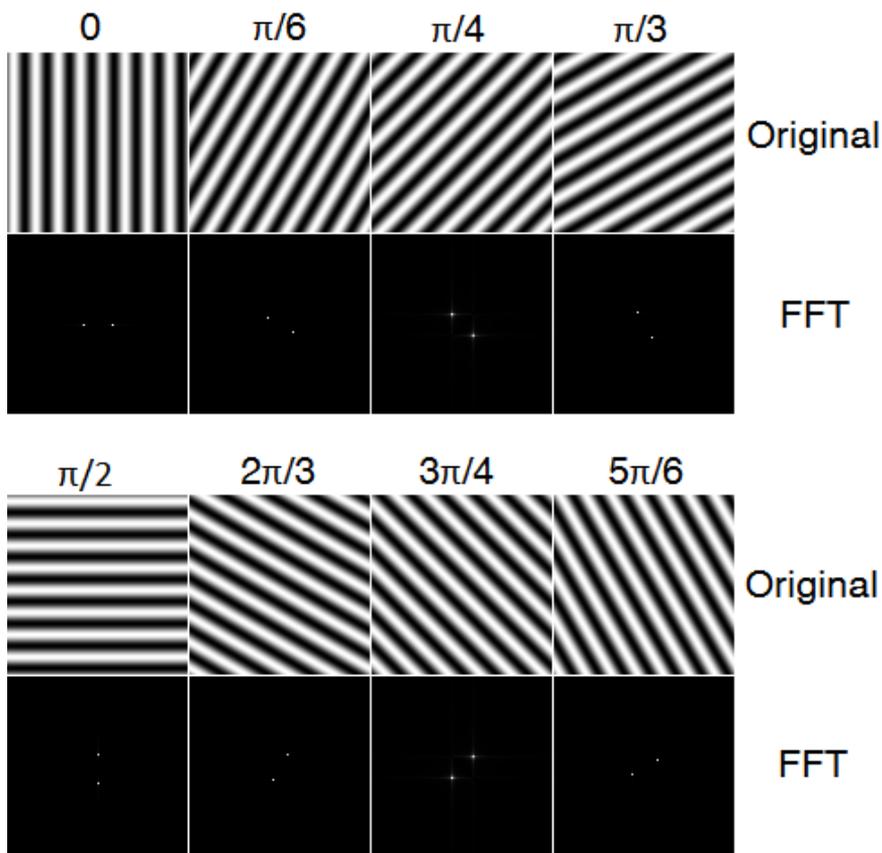


Figura 45 - Imágenes de ondas fundamentales a distintos ángulos y sus correspondientes 2D FFT.

El láser utilizado en este trabajo tiene una frecuencia de $1,08 \mu\text{m}^{-1}$ y genera una longitud de onda de la estructura periódica de $0,92 \mu\text{m}$ ($1,03$ del láser por factor $0,89$). Esto es debido a que las estructuras periódicas inducidas por láser o LIPSS son entre 1 y $0,7$ veces la longitud de onda del láser[182].

Una vez medida la periodicidad a partir de las imágenes de microscopía electrónica, se estudiarán los elementos individuales de éstas (hexágonos) a una mayor magnificación mediante un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FESEM) (ver la Figura 46). Este microscopio permite trabajar con menor potencial y por lo tanto evita cargar la superficie mejorando la focalización. De esta forma se mejora la resolución de la imagen. Las imágenes muestran unas microesferas que podrían ser de microfusión. Esto muestra que, incluso usando un láser frío, el material puede llegar a presentar microfusión. Otra posibilidad es que las

microesferas se generen por una condensación posterior. Al generar la ablación parte del material puede pasar a estado gas y una vez termina de pasar el láser, este se vuelve a depositar sobre la muestra.

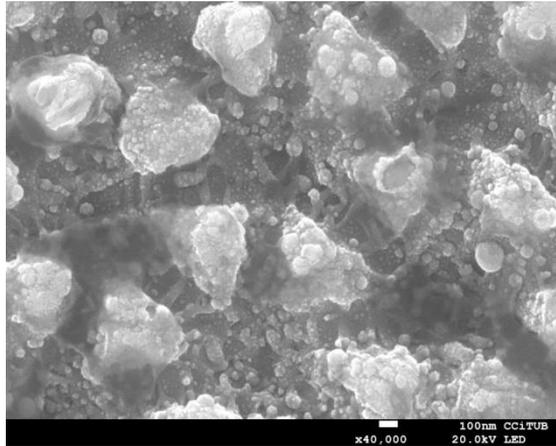


Figura 46 - Micrografía FESEM de la muestra S3500D3 sobre el recubrimiento CrN.

A continuación, se han observado estos motivos mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) con el fin de obtener mayor nivel de detalle e información tridimensional.

Las imágenes de AFM se muestran en la Figura 47. Se puede observar que las estructuras hexagonales tienen como longitud máxima o diagonal del hexágono unas $2,25\ \mu\text{m}$, aproximadamente. Cada uno de los laterales de los hexágonos mide aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ (en un hexágono perfecto la diagonal debería ser 2 veces el lado). Estas medidas son ligeramente mayores a las obtenidas por SEM. Esto es porque el motivo repetido engloba parte del patrón contiguo. Esta estructura se asemeja a la red primitiva oblicua, en la que el elemento de primitivo de simetría es uno de los triángulos que forman el hexágono. Esta simetría también queda definida en la transformada de Fourier, en la que se ve cómo se genera un patrón hexagonal al generar este tipo de simetrías en los cuatro cuadrantes.

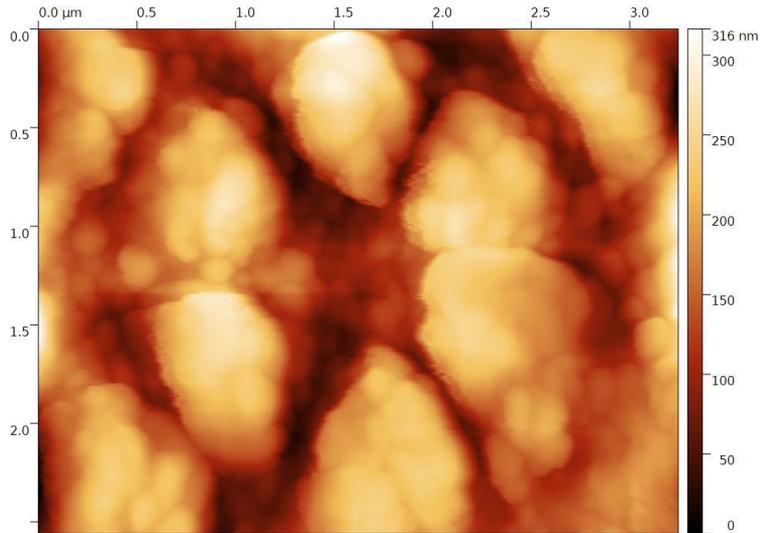


Figura 47 - Micrografía de fuerzas atómicas de un único patrón de la muestra S3500D3 sobre el recubrimiento CrN.

Para evaluar la altura de estos motivos se extraen perfiles de la topografía AFM. Estos perfiles se toman en un lateral del hexágono y pasando por la parte central, de esta manera, se consigue interpretar la altura en los distintos puntos característicos de la muestra. En el perfil 1 de la Figura 48 se observa como la diferencia de altura entre la zona inferior y la zona superior es de 150 nm. En cambio, en el lateral del hexágono y solo en algunos perfiles la profundidad de esta textura llega a ser ligeramente superior, hasta unos 200 nm.

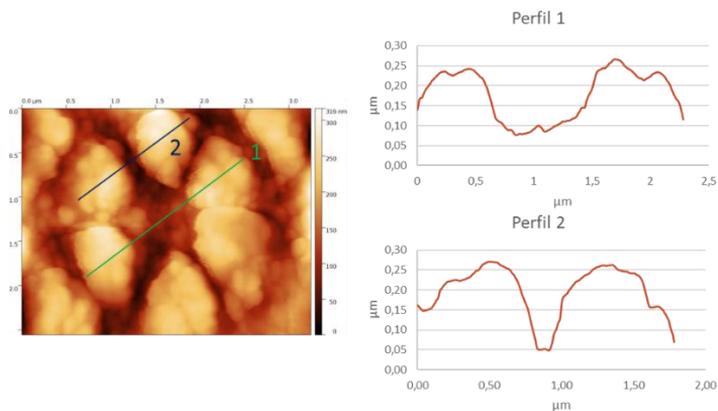


Figura 48 - Micrografía de fuerzas atómicas y perfiles característicos de un único patrón de la muestra S3500D3 sobre el recubrimiento CrN.

4.2 Texturizado hidrofóbico

El segundo proyecto en el que se ha centrado esta tesis es la copia de una estructura funcional. Se diseña el tratamiento láser para que genere el negativo de la textura hidrofóbica, para, posteriormente, realizar las copias por inyección de polipropileno y que estas superficies sean hidrofóbicas.

Esta textura se realiza con el mismo láser detallado en el apartado 3.1. Este texturizado, a diferencia de los resultados mostrados en el apartado 0, se realiza con múltiples pulsos sobre el mismo punto, generando así un agujero cónico con LIPSS en las paredes del agujero. Este efecto de doble textura, denominada estructura jerárquica, es muy parecido al que genera la planta de flor de loto explicado en el apartado 1.1.1.1. Esta textura jerárquica consigue parte de la hidrofobicidad y, si se combina con un material ligeramente hidrofóbico, puede llegar a convertir la superficie en superhidrofóbica.

4.2.1 Caracterización de la textura.

En primer lugar, la textura se caracteriza por microscopía electrónica. Aunque la microscopía electrónica permite obtener una idea clara de la morfología en dos dimensiones, no permite ver el fondo de la textura. El ángulo que forman el cañón de electrones y el detector es mayor que el ángulo del cono inverso de la textura y, por lo tanto, esto hace imposible ver el fondo de los pozos. Se ha conseguido profundizar ligeramente en los pozos inclinando la muestra en el interior del microscopio electrónico. En la Figura 49 se puede ver cómo, a distintos ángulos, mejora ligeramente la imagen. Pero finalmente la propia textura acaba ocultando la parte más profunda del cono invertido. En la imagen a de la figura, se puede ver la sombra que genera el ángulo entre el detector y el cañón de electrones. En las imágenes con cierto grado de inclinación se observa como la visualización de esta mejora hasta que en la de 40° termina por ocultar la parte profunda de la textura. De estas imágenes también se puede obtener un ángulo aproximado del cono de la textura.

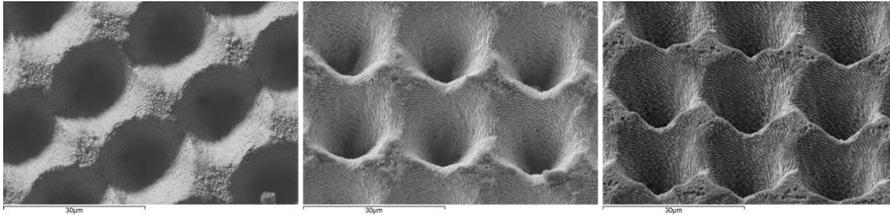


Figura 49 - Micrografías de SEM del molde del texturizado hidrofóbico a distintos ángulos de inclinación: a) 0° b) 20° y c) 40°

En la figura se observa como la muestra de 20° no oculta el fondo del cono. Además, la imagen se toma prácticamente paralela a la pared inferior del cono. El diámetro del cono se puede hallar de manera fácil en la primera de las imágenes, siendo este aproximadamente 20 µm. Con este ángulo (α) y el diámetro del cono (d) se puede llegar a extraer la profundidad total de la textura. Se puede hallar a partir de un triángulo rectángulo formado por el radio ($d/2$) y la profundidad del cono (h) como catetos y la generatriz del cono como hipotenusa. Así, el ángulo se puede calcular a través de la relación de la tangente descrita en la siguiente formula:

$$h = \frac{d/2}{\tan \alpha} \quad (7)$$

Resultando en una profundidad de cono de 27,5 µm. Esta profundidad se debe confirmar a través de alguna técnica de caracterización para comprobar la veracidad del cálculo realizado.

Se han probado otras técnicas de caracterización como la microscopía de fuerzas atómicas. Esta técnica es capaz de obtener información de una estructura a niveles nanométricos. En este caso, pero, existe un problema que es el rango de trabajo en el eje z de este tipo de microscopía. El AFM es capaz de mostrar nanotexturas en zonas predominantemente planas, pero es incapaz de resolver una textura en una superficie de 20 µm de profundidad. Esto se debe a que las puntas con mayor rango de medida suelen tener aproximadamente 15 µm de altura entre la punta y la viga voladiza[183].

Esta textura se ha analizado posteriormente con un rugosímetro de contacto dado que también es capaz de resolver rugosidades de hasta 8 nm[184] y por lo tanto parece una herramienta buena para la resolución de esta textura. Se ha probado a caracterizar la altura con el rugosímetro,

pero se ha encontrado que, a diferencia de la extrapolación hecha con la imagen de SEM, en el caso del rugosímetro la amplitud máxima es de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ tal como se observa en la Figura 50.

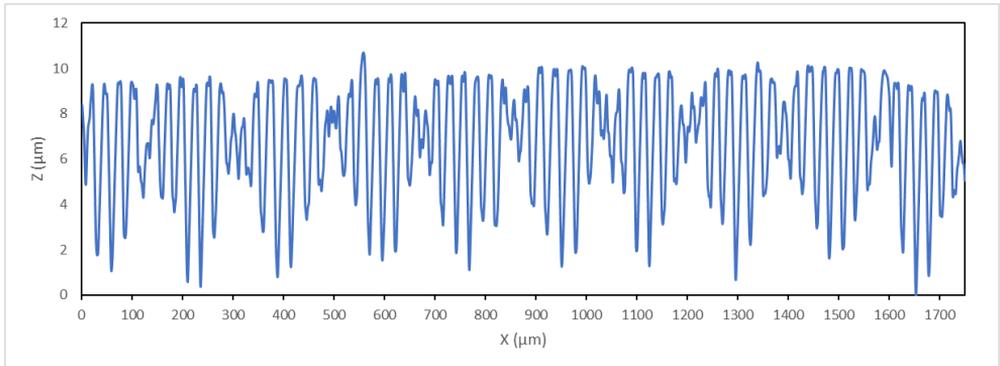


Figura 50 - Perfil de rugosidad de la textura hidrofóbica.

Debido a la dispersión del resultado respecto al calculado a partir de la imagen de SEM, se analiza la punta del rugosímetro para evaluar la capacidad de medición de esta técnica respecto a la textura. En la Figura 51 se muestra la punta del rugosímetro y se comprueba que tiene un ángulo de aproximadamente 60° . Por lo tanto, aunque la resolución del rugosímetro sea muy inferior, la geometría de la punta impide al equipo tomar medidas de la textura que se está analizando. Es por ello por lo que, en este caso, se debe desestimar las medidas tomadas con el rugosímetro para la medida de la altura de estas muestras.

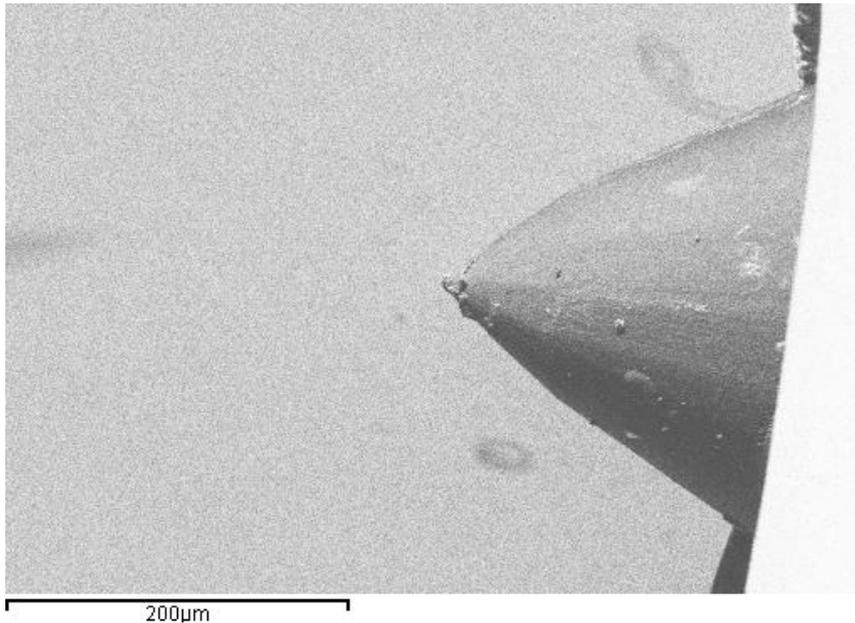


Figura 51 – Micrografía SEM de la punta del rugosímetro

Una vez probados todos los métodos de contacto se ensayan algunos métodos ópticos para intentar observar la estructura jerárquica invertida. En primer lugar, se prueba la microscopía de variación de foco con un microscopio Alicona InfiniteFocusSL con un objetivo de 50x. Este método permite mediante la variación de foco de las imágenes generar la reconstrucción 3D de superficies (ver Figura 52). Con esta técnica se consigue resolver parte de la textura micrométrica, pero en ningún caso se consigue ver la textura submicrométrica. En el caso de la textura micrométrica, se consigue resolver la parte superior, pero no la parte inferior de la textura. En la Figura 52 se observa como en las zonas en las que la textura es más profunda el microscopio no consigue resolver la imagen y por lo tanto la reconstrucción resulta en una parte blanca. En algún caso sí que se consigue resolver algún punto y el software del microscopio interpola los puntos para obtener la textura completa. Al realizar un perfil de esta textura, se obtienen valores entre 1 y 5 µm. Esta técnica no es válida por la poca resolución lateral que tiene, que no permite ver la textura nanométrica. En segundo lugar, la luz del microscopio en la mayoría de los casos queda atrapada en la textura igual que en el caso explicado en el apartado 1.1.1.6 impidiendo así la medición de estos puntos.

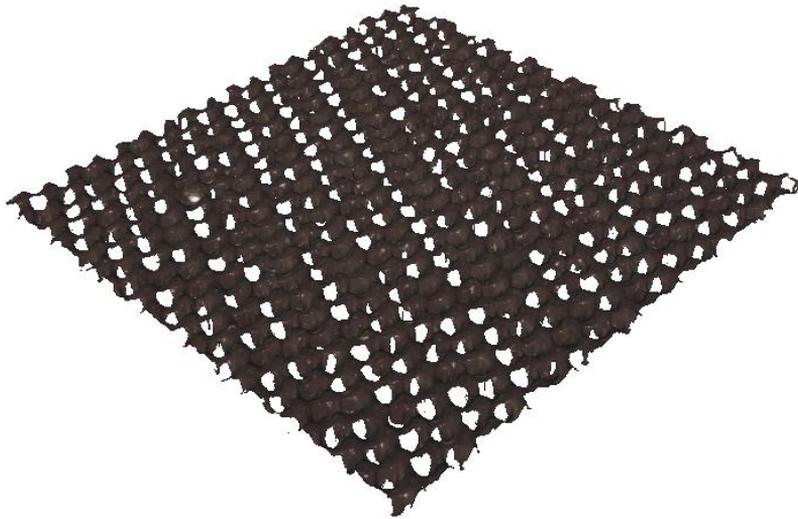


Figura 52 - Reconstrucción 3D de la textura por variación de foco

En un estudio realizado junto con la Universidad Pública de Navarra, se estudia mediante microscopía interferométrica la textura jerárquica. Esta microscopía consigue empezar a resolver la micro textura. La microscopía interferométrica genera un problema a nivel de análisis y es que solo se cuenta con una magnificación de X10. Es por ello por lo que la resolución de puntos en X e Y no es suficiente para determinar correctamente los distintos puntos de la muestra. En la Figura 53 se puede ver un ejemplo de una de las mejores imágenes obtenidas por microscopía interferométrica y la reconstrucción 3D de la muestra. Se puede ver también como en algunos casos no se consigue observar el fondo y por lo tanto la reconstrucción se muestra como una zona plana. En otros puntos sí que se consigue ver el fondo de la muestra con cierta fidelidad en el eje Z dado que observando la escala se puede ver como los conos según la microscopía interferométrica son de 25 a 27 μm , igual que el resultado obtenido en SEM.

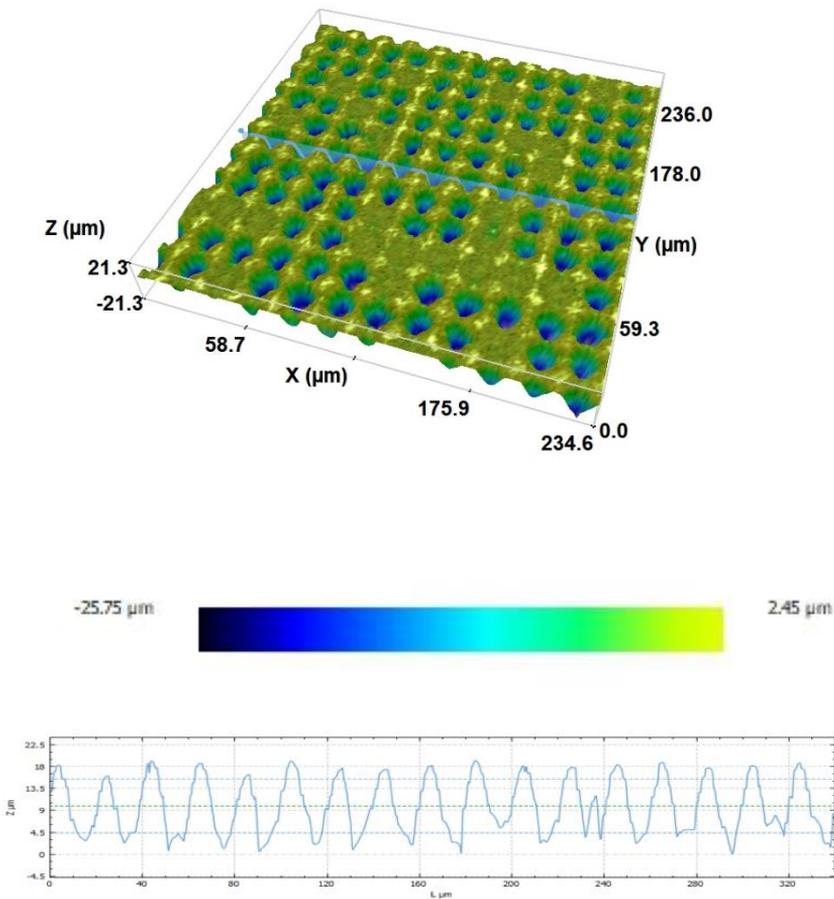


Figura 53 - Reconstrucción 3D realizada con microscopía interferométrica sobre la muestra del molde hidrofóbico (arriba).

También se ha usado la microscopía confocal para obtener una reconstrucción más fidedigna en los ejes X e Y, dado que la magnificación es 5 veces mayor a la de la microscopía interferométrica (ver Figura 54). En este caso la textura tiene mayor parecido y mejor definición respecto a las imágenes obtenidas por SEM y se consigue ver por el perfil extraído que la altura de la textura se encuentra alrededor de las 20 μm , es por ello por lo que el microscopio confocal se toma como medida de referencia para la reconstrucción 3D de las muestras hidrofóbicas.

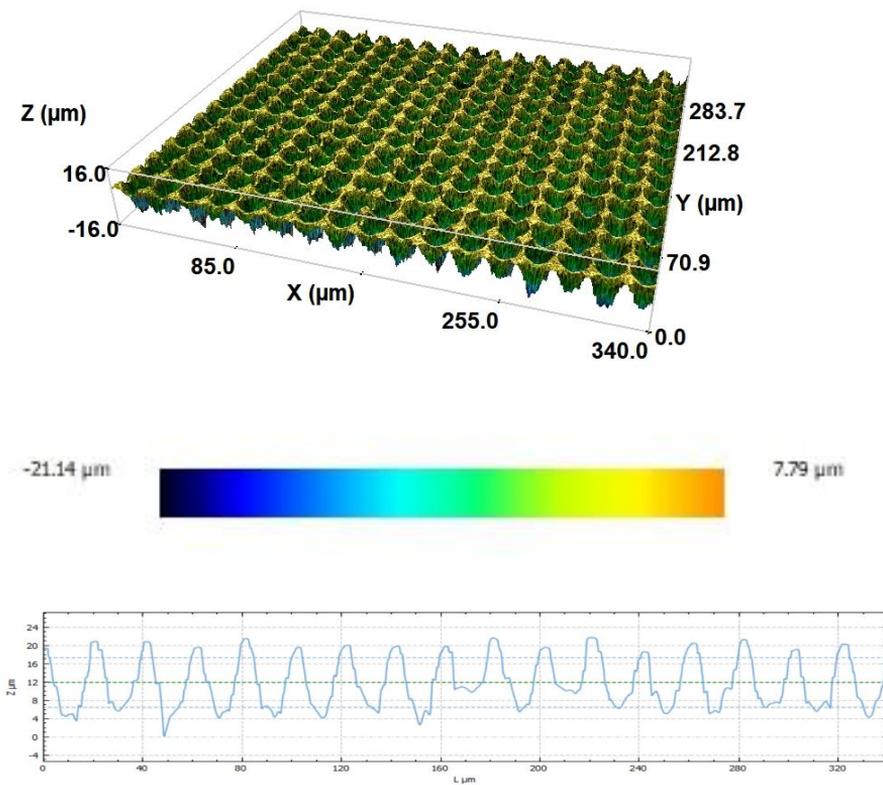


Figura 54 - Muestra del molde hidrofóbico medida mediante microscopía confocal (arriba) perfil de alturas (abajo)

Esta misma textura se analiza con menor profundidad de campo y con una luz azul, de menor longitud de onda. En este caso se consigue ver el texturizado submicrométrico, aunque no se consigue resolver la textura completamente debido a la poca profundidad de campo aplicada. En la Figura 55 se puede ver esta reconstrucción en la que sí se detecta la nano textura con cierta fidelidad.

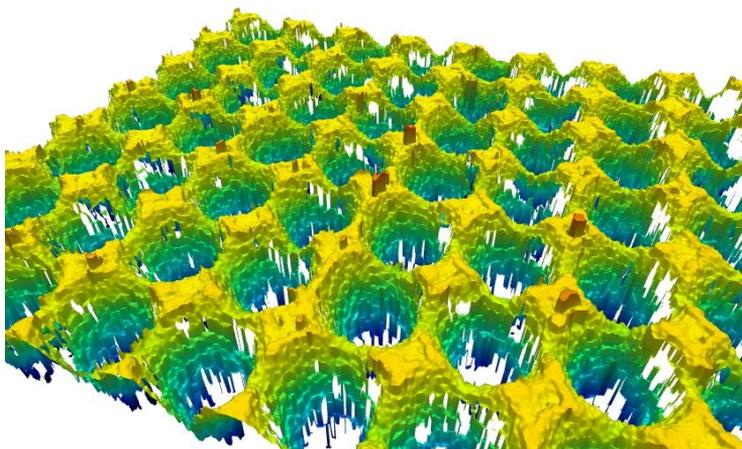


Figura 55 - Reconstrucción de la parte superior de la textura hidrofóbica por microscopía confocal usando luz azul.

Finalmente, para comprobar que las medidas de microscopía confocal e interferométrica describen adecuadamente la textura, se replica la superficie con una silicona especial para copiado denominada Plastiform P30[185]. Una vez curada sobre el molde, permite obtener medidas de la sección transversal de la réplica, cosa que no es posible con el molde, ya que debería seccionarse el mismo. La sección transversal de la réplica de silicona se muestra en la Figura 56 y permite observar que la textura tiene una altura de $25\ \mu\text{m}$ aproximadamente, tal como se había medido a través del cálculo trigonométrico de la micrografía SEM y por los ensayos de microscopía confocal e interferométrica.

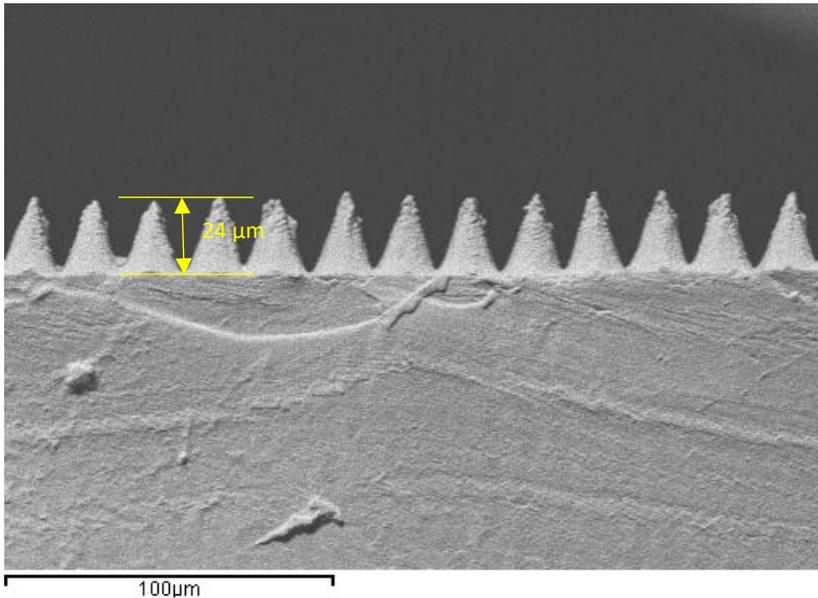


Figura 56 - Micrografía SEM de la sección transversal de la réplica del molde hidrofóbico en silicón.

4.2.2 Recubrimiento de las texturas por PVD.

El objetivo principal del recubrimiento es el de alargar la vida útil de los moldes. También pueden ayudar al copiado, ya sea con mayor protección al desgaste, la oxidación o incluso mejorando los ratios de copiado según está reportado en la bibliografía[186]–[189]. Para la protección de texturas jerárquicas es necesario obtener grosores de recubrimiento submicrométricos para asegurar la mínima modificación de la geometría del texturizado submicrométrico. Para este trabajo se han desarrollado procesos especiales distintos a los comerciales para disminuir el grosor de capa. Mientras las capas comerciales de MS-PVD suelen tener grosores típicos de 3-5 μm , las capas para proteger las texturas deben situarse un orden de magnitud por debajo (décimas de micra). Para la protección de las texturas se han utilizado recubrimientos que contienen cromo, como el nitruro de cromo, CrN, y el DLC (que contiene una capa de anclaje de cromo).

Se recubre un primer lote por MS-PVD con muestras a distintas rotaciones y tiempos de proceso cortos para obtener estas capas submicrométricas. En las muestras de control con pulido espejo (y sin texturizar) se puede usar el método de Calotest para medir el grosor (que es destructivo, pues genera una huella). Por el contrario, con el fin de medir el grosor del

recubrimiento sobre la zona texturizada por láser de forma no destructiva (y así no destruir la textura), se utiliza un equipo de fluorescencia de rayos X (XRF) que determina el grosor a partir de la composición química. En las muestras de control (sin texturizar) se usan ambos métodos para, de esta manera, correlacionar el contenido en cromo de la capa (medido por XRF) con el grosor de la capa (medido por Calotest).

El grosor de las muestras pulidas disminuye a medida que aumentan las rotaciones. Como se puede ver en la Tabla 8, se observa cómo se consigue un grosor similar para ambos recubrimientos, aunque ligeramente superior para el recubrimiento DLC, debido a la necesidad de utilizar una capa de adhesión.

Tabla 8 - Grosor medido por Calotest sobre muestras de control con pulido espejo para el estudio del recubrimiento para la textura hidrofóbica.

	DLC	CrN
3 rotaciones	0,23 μm	0,22 μm
2 rotaciones	0,29 μm	0,28 μm

A continuación, se realizan las medidas de XRF para realizar una comparativa del porcentaje de cromo y el grosor del recubrimiento. La presencia de cromo en el acero dificulta la tarea y hace necesaria la medición también de un acero sin recubrir para analizar el porcentaje de este elemento aleante en la probeta. El resultado de las medidas XRF bajo las condiciones de 10 kV aplicados como potencial para la medición se encuentran en el gráfico de la Figura 57. En el gráfico se puede apreciar como las distintas concentraciones detectadas de cromo aumentan a medida que aumenta el grosor de capa de ambos recubrimientos. En la medida asociada a la muestra sin recubrir o con recubrimiento de 0 μm se detecta el porcentaje de cromo del acero. A medida que aumenta el grosor de los recubrimientos el porcentaje promedio aumenta. La relación del porcentaje de cromo respecto al grosor medido permite en muestras posteriores medir mediante XRF el porcentaje de cromo y asociarlo con el grosor de capa.

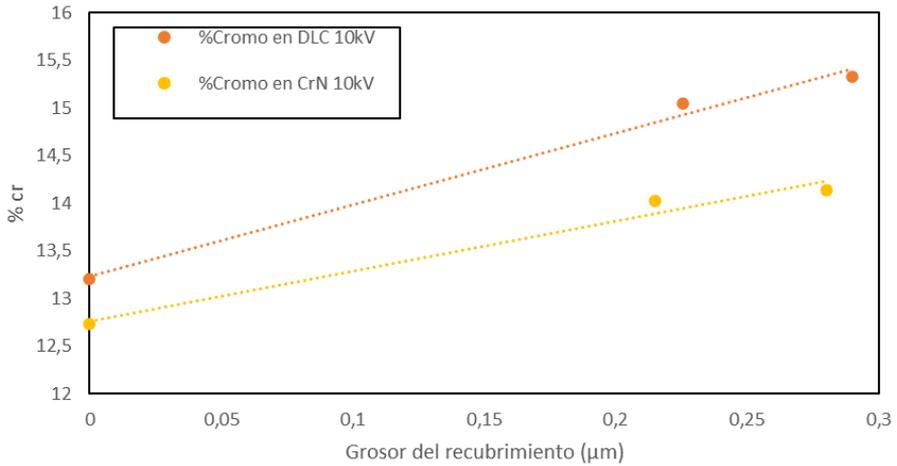


Figura 57 - Porcentaje de cromo medido por XRF de las muestras en función del grosor del recubrimiento medido por Calotest

Se llevan a cabo medidas de la adhesión de los recubrimientos utilizando el Test Mercedes (ver apartado 3.4.4.3), que consiste en una indentación Rockwell C y un análisis posterior de la imagen bajo microscopio óptico para analizar la huella hecha por el indentador. En la Figura 58 se observa que el recubrimiento de Nitrado de Cromo en ambos casos tiene una buena adhesión (grado HF1). En el caso del DLC la adhesión en el caso de 2 rotaciones es nefasta (grado HF6) mientras que, para 3 rotaciones, con espesor menor, se observa deformación, pero el recubrimiento se mantiene adherido y el resultado se considera de grado HF1.

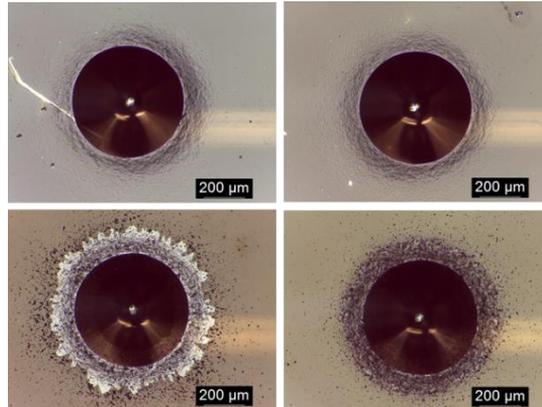


Figura 58 - Mercedes test de las muestras de CrN (arriba) y DLC (abajo) para 2 rotaciones (izquierda) y 3 rotaciones (derecha).

Se decide recubrir la muestra con el texturizado hidrofóbico con las recetas diseñadas con la configuración de recubrimiento a tres rotaciones, que proporcionan un grosor uniforme menor y una mejor adherencia (en el caso del recubrimiento DLC).

Una vez recubiertas las texturas hidrofóbicas se realiza un análisis del grosor y la morfología final del recubrimiento. En primer lugar, se calcula el grosor a partir del contenido en cromo medido por XRF. El grosor del recubrimiento sobre las muestras texturizadas es de 0,52 μm para el DLC y 0,49 para el CrN. Estos grosores superiores a los obtenidos con la misma receta y mismas rotaciones se obtuvieron debido a una menor carga de piezas en el reactor, que facilita el camino físico del blanco a la pieza, aumentando la cantidad de material depositado y, por lo tanto, el grosor de las capas.

En segundo lugar, se realiza un análisis morfológico con SEM para realizar un primer análisis de los posibles cambios geométricos tanto en la microescala como en la escala submicrométrica, observando si el recubrimiento suaviza la textura de LIPSS.

En la Figura 59 se puede ver como en ambos casos, el recubrimiento respeta la geometría de la estructura LIPSS. En cuanto a la superficie submicrométrica, parece que en ambos casos se ha respetado en la zona alta del molde. En esta zona la muestra es más plana y se aprecia una ligera rugosidad superior en el caso del DLC. Tal como se ha visto en el apartado 4.2.1, esta textura no se ha conseguido caracterizar por AFM, es por ello

por lo que la rugosidad nanométrica no puede ser medida con esta técnica.

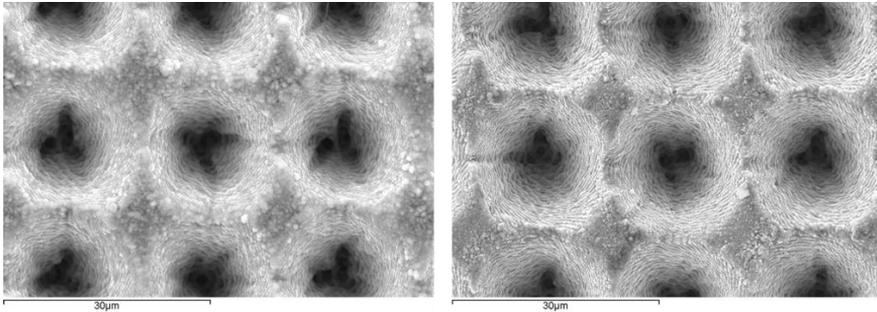


Figura 59 - Micrografías SEM del molde hidrofóbico recubierto con DLC (izquierda) y CrN (derecha).

Se analiza el recubrimiento DLC mediante XRD. En primer lugar, las muestras se analizan con la configuración Bragg-Brentano. Con esta configuración (parte inferior de la Figura 60) únicamente se detectan las señales del sustrato de acero. Debido al poco grosor del recubrimiento es necesario realizar el análisis con la configuración de ángulo rasante para obtener señales pertenecientes a la capa. Realizando el análisis a $0,5^\circ$ de ángulo de incidencia y por ángulo rasante se observa como la señal del sustrato aún está presente, pero se detectan señales pertenecientes al recubrimiento (parte superior de la Figura 60). Para aumentar la señal del recubrimiento, se decide realizar otro análisis con la mitad de ángulo de incidencia para eliminar completamente la señal del sustrato y poder analizar únicamente la señal del recubrimiento. Este último análisis a $0,25^\circ$ de incidencia y configuración de ángulo rasante, desvela la presencia de la señal de los planos cristalográficos 111 y 200 de la fase Carlsbergita o CrN en forma cristalográfica FCC.

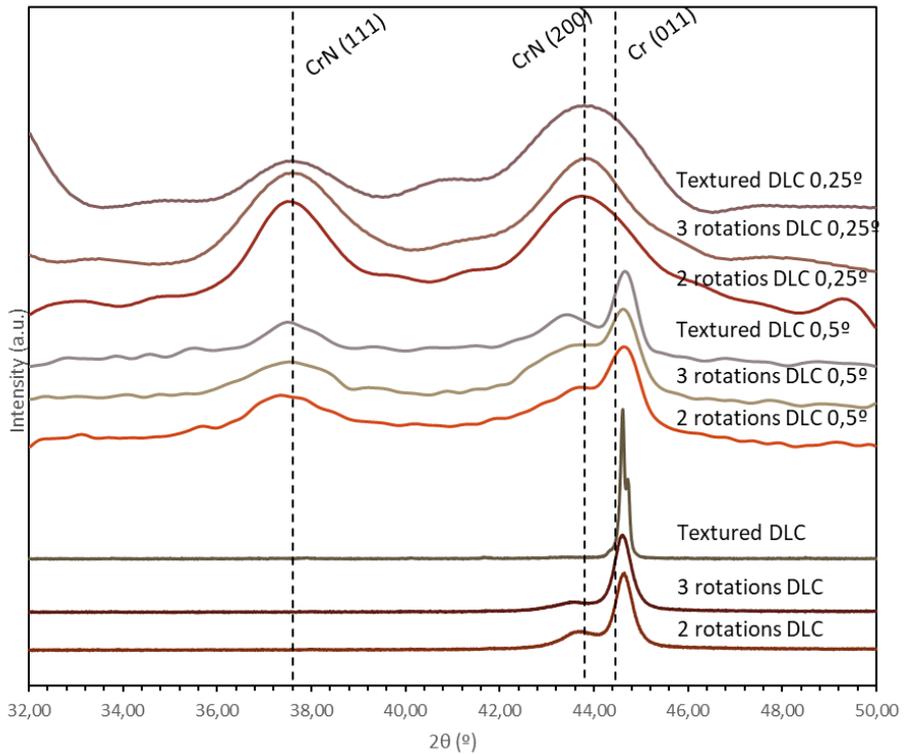


Figura 60 - Análisis cristalográfico por XRD para los recubrimientos DLC y CrN sobre muestra plana a 2 y 3 rotaciones y sobre muestra texturizada. Análisis realizado por Bragg-Brentano (abajo) y ángulo rasante (0,5 ° y 0,25 °)

A continuación, se analizaron los recubrimientos DLC por espectroscopía Raman. Este análisis, como ya se ha explicado en apartados anteriores, permite analizar las fases de carbono y determinar el porcentaje de hibridación de enlaces C-C sp^2 y C-C sp^3 . Mayor proporción de enlaces C-C sp^3 conlleva una mayor dureza final del recubrimiento. Se deconvolucionan las señales complejas registradas para calcular la intensidad y posición de cada señal individual D y G para calcular la proporción C sp^2 vs. C sp^3 según Ferrari [123]. En la Figura 61 se pueden ver ambas señales D y G por separado y como la suma de estas es prácticamente igual que la señal obtenida en el espectro Raman. A partir de los parámetros clave de estas gaussianas se calcula que en ambos casos los recubrimientos contienen un 8,5% de hibridación sp^3 .

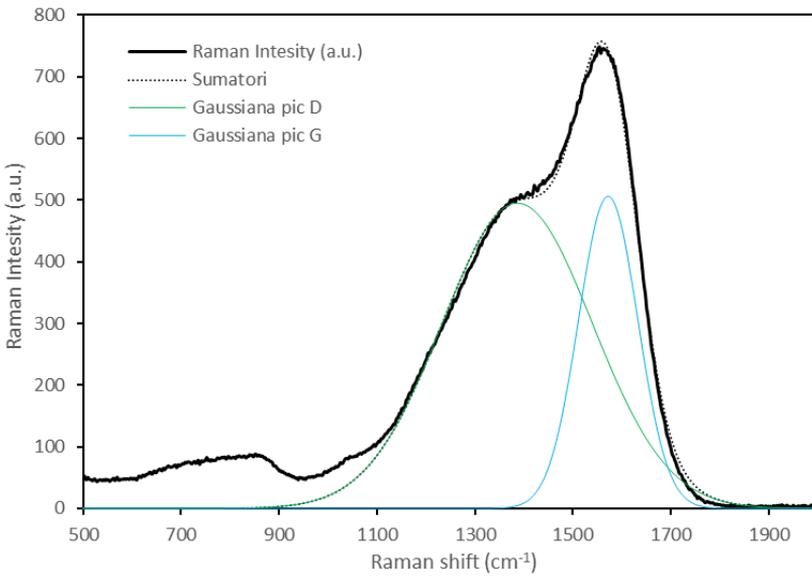
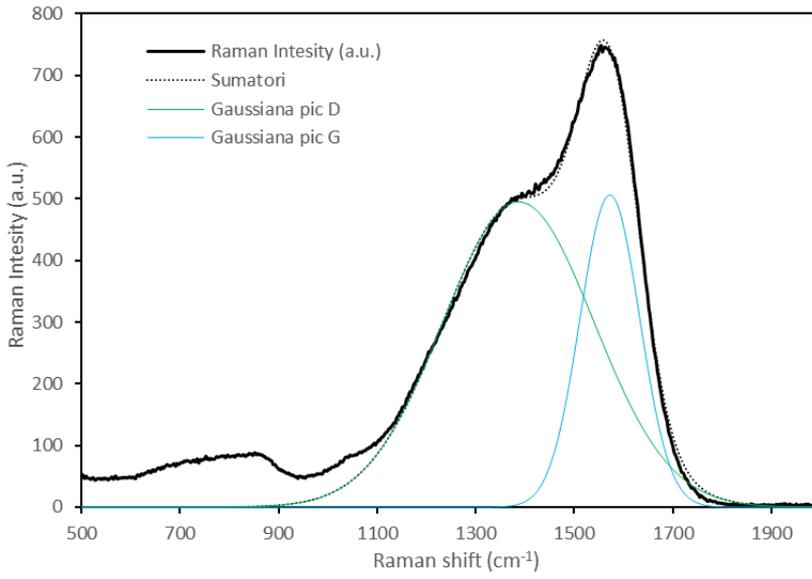


Figura 61 - Espectroscopia Raman para el recubrimiento con 2 rotaciones (arriba) y 3 rotaciones (abajo).

4.3 Inyección de plástico sobre textura hidrofóbica

Se han inyectado piezas de plástico en el molde hidrofóbico texturizado presentado en el apartado 0. Adicionalmente, se ha realizado una simulación por elementos finitos para comprender la influencia de los parámetros de inyección. Se presentan en primer lugar los resultados de la simulación.

4.3.1 Simulación de la inyección de plástico

La simulación se ha dividido en dos partes. En primer lugar, se realiza una simulación de la pieza completa en Solid Works y, en segundo lugar, se ha realizado una simulación de una microestructura para ver como entra el plástico en el interior de la textura. Una selección de resultados de este capítulo ha sido publicada en la revista *Polymers* bajo el título de *Simulation approach for Hydrophobicity Replication via Injection Moulding*[190].

4.3.1.1 Simulación a macro escala

Esta primera simulación se realiza con el objetivo de verificar que no hay ningún problema de llenado de la pieza, así como para encontrar los parámetros de la superficie texturizada para realizar la segunda simulación, en la que se obtiene el llenado de la micro textura. El cálculo realizado en la simulación permite, además, mejorar el proceso de inyección.

En primer lugar, se analiza el tiempo de llenado. La Figura 62 muestra el avance del polipropileno líquido al llenar la cavidad en función del tiempo. Este parámetro avanza en función de la distancia del frente de plástico al punto de inyección: hasta que no ha quedado el molde completamente lleno, no se empieza a aplicar la presión de inyección en la totalidad del molde. El tiempo total de llenado de la pieza es de 2,24 segundos

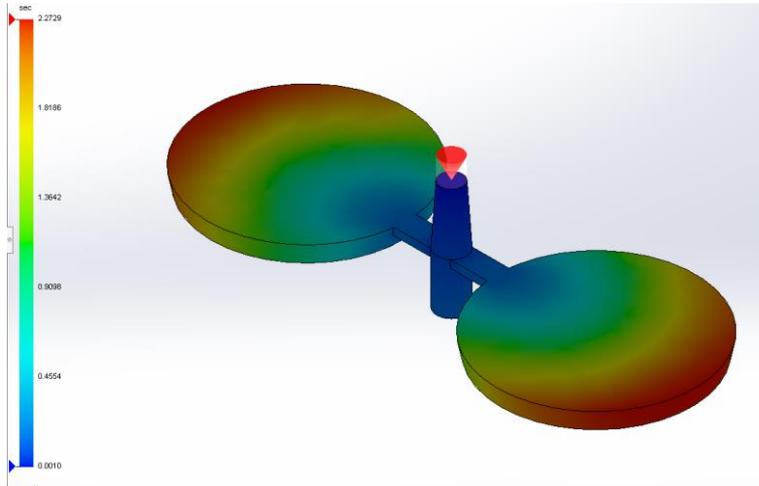


Figura 62 - Tiempo de llenado (segundos) de la pieza inyectada.

Igual que el tiempo de llenado, se pueden representar en escala de colores otros parámetros como la presión y temperaturas o las tensiones al final del llenado. Los resultados de la simulación también permiten detectar los posibles rechupes derivados de las diferencias en el enfriamiento. Se puede sacar una primera conclusión y es que, para evitar deformaciones, se debe trabajar con la menor temperatura de molde posible para evitar este tipo de deformaciones finales. En la Figura 63 se puede ver la diferencia de deformación por rechupe con la temperatura de molde a 30 °C y a 90 °C. Se puede ver como a 90 °C de temperatura de molde las deformaciones llegan a ser de 0,11 mm mientras que en la temperatura de 30 °C superan por poco los 0,08 mm de deformación por rechupe. Es por ello por lo que se va a tender a minimizar la temperatura del molde, para evitar deformaciones posteriores.

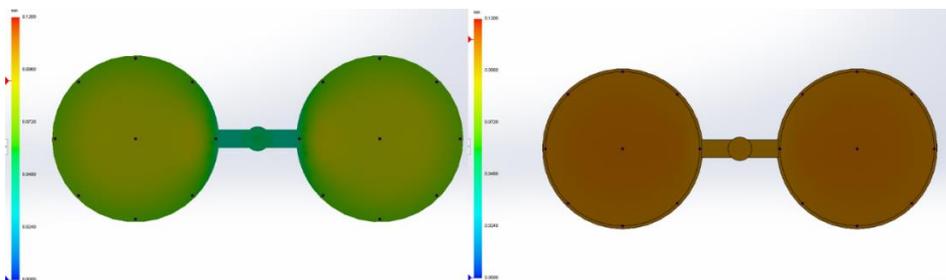


Figura 63 - Rechupes a temperatura de molde 30 °C (izquierda) y 90 °C (derecha).

La simulación a escala macroscópica también permite detectar los puntos en los que el aire queda atrapado dentro del molde. Aunque en este caso la cantidad de aire atrapado es baja, hay que tenerlo igualmente en cuenta. Dada la geometría y los puntos de inyección, el aire queda atrapado en el extremo más alejado del molde, sin generar líneas de soldadura del plástico y justo en la línea de junta del molde. El molde, por lo tanto, tiene un buen diseño ya que por poca que sea la apertura en esta zona, dejara escapar por completo el aire del interior del molde.

También se puede extraer la temperatura del frente de flujo, que en la simulación a microescala será la temperatura inicial de la simulación. En este caso, la temperatura del frente de flujo va cayendo en función de la distancia de inyección. Pero en la zona donde se encuentra la micro textura no supera en ningún caso supera los 15 °C de caída respecto a la temperatura inicial. Esta caída es de 10 °C en el caso de temperaturas más próximas con el polipropileno a baja temperatura de inyección (230 °C) y el molde a alta temperatura (90 °C).

Algo parecido ocurre con la presión, aunque en esta ocasión la presión inicial de la simulación a microescala se toma como la presión al final del llenado. Esto es así porque que es una presión de un fluido en movimiento y luego pasará a igualarse con la presión en el interior del molde. El fluido queda completamente quieto a nivel macroscópico y, por lo tanto, la presión tiende a igualarse en todo el fluido. Esta presión inicial es inferior a la décima parte de la presión aplicada en el orificio de entrada, debido en gran medida a la expansión que sufre el polímero al entrar en las cavidades cilíndricas del molde. Además, sufre pérdidas de carga debido a las restricciones de caudal en las entradas a estas cavidades.

En algunas zonas además hay que considerar la reducción de volumen de la pieza. Esta reducción de volumen es debida al enfriamiento de la pieza y depende del coeficiente de dilatación térmica del material. Todo ello provoca una contracción de la pieza que también puede llegar a afectar al resultado de la textura en ciertas zonas. Algunos puntos pueden llegar a tener una reducción del volumen de hasta el 17% en zonas laterales. La contracción es mayor cuanto más alejados se encuentran estos puntos respecto al plano de simetría de la pieza. En la Figura 64 se puede observar cómo, efectivamente, los puntos en rojo que tienen una deformación del 17%.

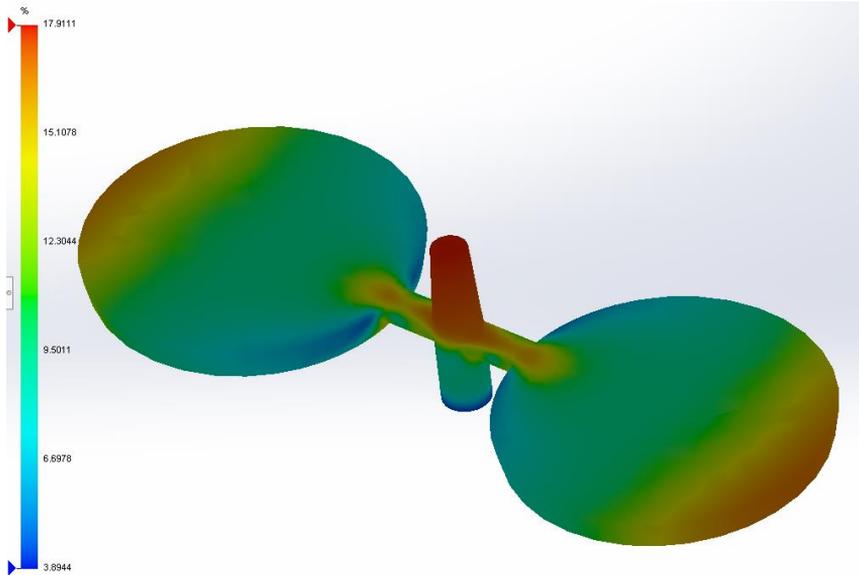


Figura 64 - Contracción de volumen al final del llenado.

Por el contrario, las zonas azules de la pieza tienen una reducción de volumen del 4% aproximadamente.

4.3.1.2 Simulación a microescala

Hasta la presente tesis doctoral, las simulaciones del grupo se habían hecho con la herramienta de simulación Ansys Fluent [115]–[118]. Se había considerado siempre como análisis estadístico, dado que las tendencias sí se correspondían con la realidad, pero el resultado final no siempre era el esperado. Este resultado se debe a que la variable de entrada es un caudal de polipropileno fundido en el interior del molde. Dado que este es un parámetro desconocido y muy difícil de calcular, es necesario cambiar la estrategia si se pretende generar una simulación más parecida con la realidad. Esta estrategia, además, genera grandes presiones en puntos concretos de la pieza y, según los parámetros del polipropileno, cuando el esfuerzo a cizalla al que se somete el plástico es muy grande, la viscosidad disminuye en picado independientemente de la temperatura y se consiguen tiempos de llenado de microsegundos. Observando los resultados obtenidos en Baldi et al.[191] se puede ver como el tiempo afecta a la calidad del copiado en el rango de segundos.

En este trabajo se ha decidido cambiar de programa y de estrategia de simulación. Se ha escogido el programa Polyflow para la simulación a

microescala. Según Pina[118] es necesario usar una simulación 3D para este caso, dado que las estructuras son de relación de aspecto 1. Las simulaciones 3D, al tener una mayor cantidad de nodos, suelen tener mayores tiempos de cálculo. Esto se acentúa cuando las distancias son muy cortas ya que se deben usar límites de tiempo mucho menores obligando así a generar mayor número de iteraciones de cálculo. En este caso, dado que se presenta una simulación de un cuerpo próximo a un cuerpo de revolución, como puede ser el cono, se decide usar el método de la simulación 2D axysimétrica. Este consiste en una simulación 2D, teniendo en cuenta que existe un eje de revolución y que por lo tanto los cálculos son válidos para una simulación 3D de un objeto de revolución.

Las primeras convergencias de este estudio se realizan sin tener en cuenta la temperatura. Se fija una viscosidad estándar para comprobar posibles errores de mallado, geométricos y errores de condiciones de contorno. En las primeras simulaciones, debido al espacio que se ha dejado entre el polímero y el molde y la poca masa de este, pasan a través del molde sin llegar a entrar en contacto con este. Esto es debido a la inercia y al intervalo de tiempo que existe (con un sencillo cálculo entre la fuerza aplicada y la masa, se extrae la aceleración a través de la segunda ley de Newton). El intervalo mínimo de tiempo tiene que estar forzosamente por debajo del tiempo que tarda el polímero con esta fuerza aplicada a llegar a entrar en contacto con el molde. Este intervalo de tiempo fuerza a que la simulación sea ligeramente más lenta. Inicialmente el intervalo de tiempo se sitúa en 10^{-15} s y finalmente este valor de tiempo se consigue aumentar hasta los 10^{-10} s.

En posteriores iteraciones de la simulación, el resultado muestra el material con cierta penetración en el molde. En la Figura 65 se puede ver cómo, efectivamente, a medida que avanza la simulación, la penetración

por la parte alta del molde es cada vez mayor. Este es uno de los errores más complicados de solucionar.

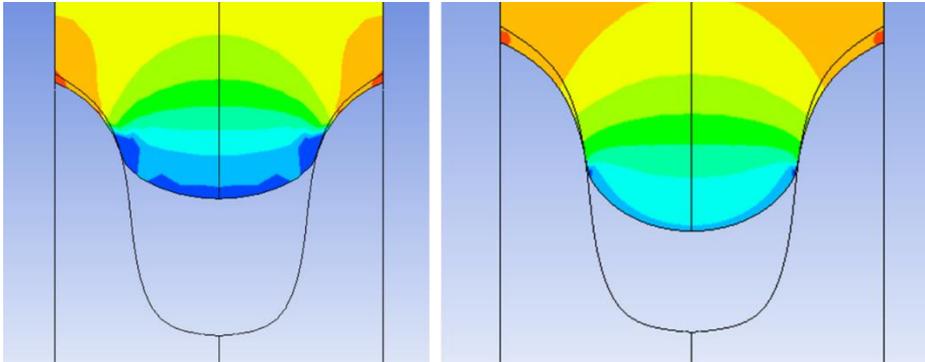


Figura 65 - Evolución del fluido a intervalo de tiempo de 1 y 2 segundos respectivamente con viscosidad constante.

En este caso, se consigue solucionar con un parámetro que incorpora el software de simulación llamado coeficiente de penalización. Dentro del menú de parámetros de contacto entre ambos materiales, se encuentra el coeficiente de penalización y su uso es bastante típico sobre todo para programas que pretenden considerar una cierta deformación elástica. A microescala este coeficiente de penalización tiene que ser mucho mayor, dado que un micrómetro de penetración conduce a un gran error. En este caso, se reduce en dos órdenes de magnitud este coeficiente y se sitúa en 10^{-11} . Lo mismo se realiza con otro de los coeficientes de este menú de contacto, el coeficiente de precisión de penetración. Este segundo coeficiente inicialmente se situó en $9 \cdot 10^{-8}$ pero en este caso se ha bajado el coeficiente a $9 \cdot 10^{-12}$. De esta manera, el contacto se hace mucho más preciso y, aunque se incrementa el tiempo de cálculo, se consigue solucionar el problema de la Figura 65.

Una vez obtenido el resultado sin solapamiento entre plástico y molde, a viscosidad constante y con los límites de tiempo adecuados, se optimiza la simulación para minimizar el tiempo de cálculo. Se consigue subiendo el intervalo máximo de tiempo para evitar que, cuando no sea necesario, el software calcule mayores intervalos de tiempos. Por esta razón, este límite se ha situado finalmente en $5 \cdot 10^{-3}$ y así se consiguen reducir significativamente los tiempos de cálculo. Estos intervalos de tiempo mayores se usan especialmente cuando el polipropileno está casi sólido, en el caso de las simulaciones con temperatura o cuando el plástico ya ha

deformado y está a punto de tocar por completo la pared y, por lo tanto, el avance es mucho más lento.

A continuación, se introduce la variable temperatura en el cálculo. Esta variable requiere de múltiples parámetros para el comportamiento térmico del polímero. Se extraen las mismas variables usadas en Solid Works y se introducen en Polyflow. Entre estos parámetros se encuentran el coeficiente de expansión térmica, la conductividad térmica y la capacidad calorífica, entre otros.

Uno de los parámetros más críticos para esta simulación es la viscosidad. Esta es función de dos parámetros: la temperatura y el coeficiente de tensión a cizalla. Se observa como la viscosidad disminuye a medida que aumenta la temperatura para tensiones de cizalla bajas y, en cambio, sufre una pérdida drástica para tensiones de cizalla muy altas y deja de depender prácticamente de la temperatura. En la Figura 66 se puede ver esta doble dependencia: para tensiones de cizalla bajas, depende totalmente de la temperatura y a medida que se aumenta la tensión de cizalla por encima de los 100 s^{-1} pasa a no depender de esta.

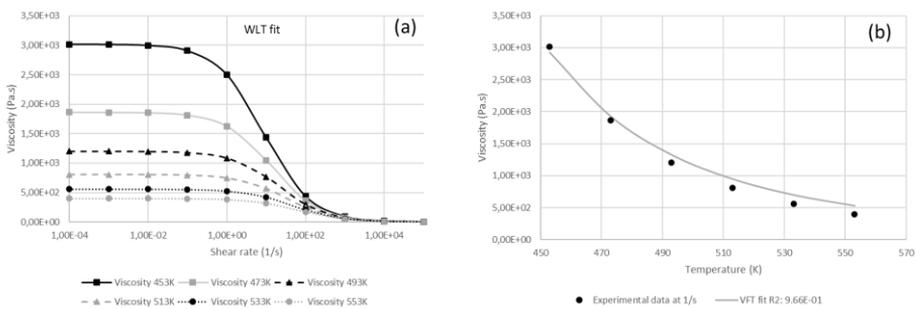


Figura 66 - Ajustes de viscosidad WLT (a) y Fülcher (b)

Este es un ajuste que se realiza a partir de los valores extraídos de Solid Works en un ajuste de la ecuación WLT usada en el artículo extraído de este trabajo [190] para las simulaciones realizadas por Fluent. La aproximación de Fülcher, es la ecuación de Polyflow que se ajusta más, una vez optimizada, al comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura. Se ha optado por este método ya que se ha previsto que la tasa de tensión de cizalla no supere 1 s^{-1} en ningún punto y, por lo tanto, no influya en el resultado final de la simulación. En consecuencia, se realiza un ajuste teniendo en cuenta los valores de la zona plana de la gráfica de la Figura 66 a. La ecuación de Fülcher es la siguiente:

$$\log_{10}(T) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (8)$$

En esta ecuación, los parámetros $A = 0.2$ ($\log(\text{Pa s})$), $B = 1110$ ($\text{K} \cdot \log(\text{Pa s})$) y $T_0 = 113.15$ (K) dependen del plástico que se pretenda simular.

Los resultados de las simulaciones con temperatura muestran una diferencia en función de las temperaturas de inyección y la temperatura del molde. En la primera simulación con convergencia se puede ver una evolución temporal en la que el polipropileno penetra mientras se enfría al tocar el molde. Para el caso de la Figura 67 con la temperatura de inyección a 230°C y la temperatura del molde a 90°C , se puede ver como el polipropileno llena por completo el molde antes de que finalice el tiempo total simulado de 15s. Se observa que en esta muestra se consigue un llenado completo de la micro cavidad del molde.

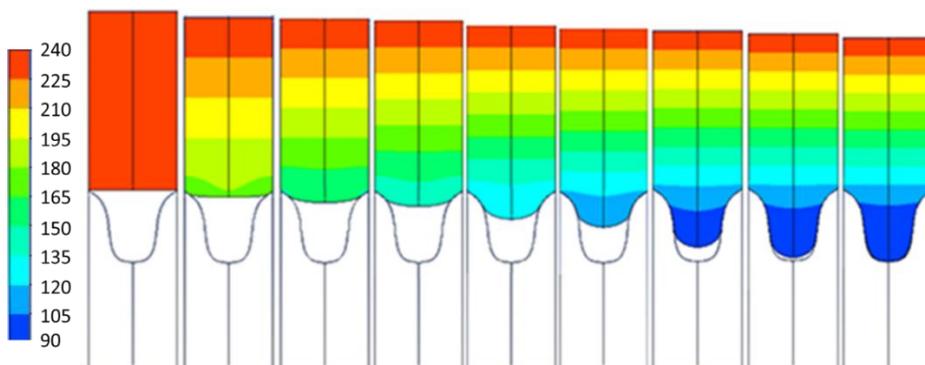


Figura 67 - Evolución de izquierda a derecha a 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15 segundos de la muestra con temperatura de inyección 230°C y temperatura de molde 90°C .

Viendo que la simulación se completa con éxito, el siguiente punto es el de comparar los resultados de la simulación con los experimentos de inyección realizados en el laboratorio en dos condiciones de trabajo distintas. Al observar tanto las simulaciones como las mismas condiciones en la parte experimental, se puede ver en la Figura 68 que los resultados son similares en ambas condiciones de inyección. Las condiciones de temperatura de inyección baja y temperatura de molde baja, consiguen en 15 segundos llenar aproximadamente un 50 % del molde, mientras que, en el caso de temperatura de inyección alta y temperatura de molde máxima, se consigue llenar el 100 % de la cavidad. Los resultados experimentales de inyección se estudiarán con mayor extensión en el apartado 4.3.2. Se puede ver como estas condiciones con menor temperatura no conducen a un llenado completo. Con todo ello, se puede

llegar a la conclusión que la simulación muestra resultados fieles a la realidad.

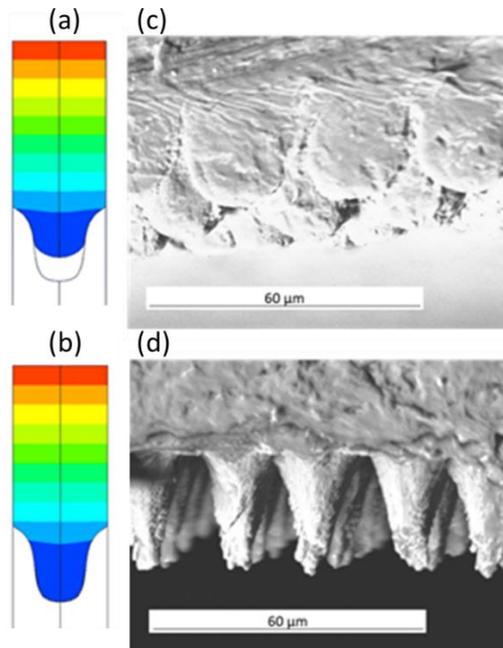


Figura 68 - Comparativa de la simulación (a y b) y las mismas condiciones experimentales (c y d) de las muestras de $T_i = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_m = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a y c) y $T_i = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_m = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b y d).

Una vez comprobado que la simulación reproduce adecuadamente los resultados de inyección, se realiza varias simulaciones para estudiar el copiado de microcavidades. Usando las condiciones máximas y mínimas con las que se pretende realizar el estudio experimental de inyección, se realizan estas 4 simulaciones para temperatura máxima y mínima tanto de inyección como la temperatura de molde. Los resultados de estas cuatro simulaciones se visualizan mediante la Figura 69. Se muestra la evolución del punto central de la muestra, coincidiendo con el punto más bajo en todos los casos, respecto el tiempo de simulación. En la figura se observa como las muestras con mayor temperatura consiguen llegar en 15 s a llenar por completo el molde. En cambio, las muestras con temperatura de molde bajas no consiguen llenar el molde al 100 %, llegando a tener un comportamiento cuasi asintótico. Por lo tanto, por mucho tiempo que se dejaran estas muestras no llegarían a copiar en ningún momento la textura. Esto es significativo dado que la temperatura de inyección hace que la pendiente inicial sea más o menos similar entre muestras con la

misma temperatura, pero a medida que el polipropileno entra en contacto con el molde este solidifica e impide llenar por completo en el caso del molde frío.

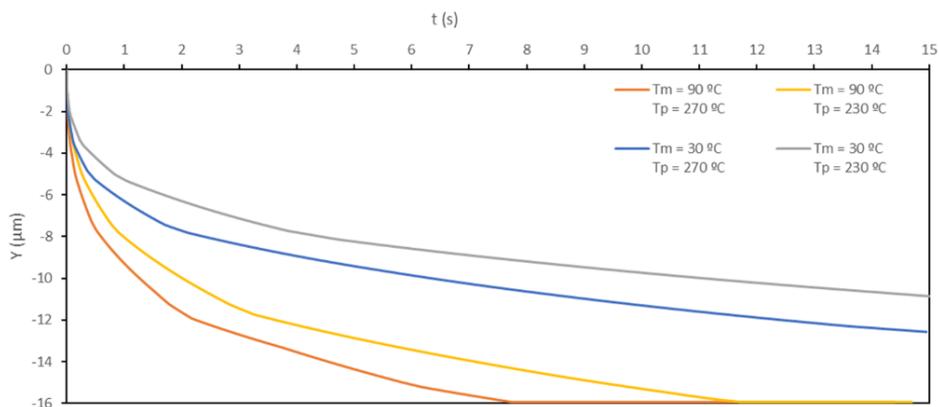


Figura 69 - Evolución en profundidad del copiado en función del tiempo.

Estos resultados son de gran utilidad para la realización de ensayos de inyección en el laboratorio.

4.3.2 Ensayos de inyección de plástico

La inyección de plástico es un proceso de fabricación industrial en el que un polímero se calienta y se empuja para introducirlo en fase líquida en un hueco o cavidad de un molde. Durante este proceso el polímero va perdiendo temperatura hasta solidificar y poder abrir las dos mitades del molde y expulsar una pieza que ha copiado la forma de la cavidad. Para obtener piezas sin defectos algunos parámetros del proceso de inyección deben optimizarse. Es por ello por lo que se requiere una cierta experiencia para llevar a cabo las inyecciones y, sobre todo, es necesario realizar varios experimentos para garantizar que las piezas fabricadas son reproducibles y el proceso es estable. Por esta razón, en este trabajo se realizan un mínimo de 10 muestras para cada una de las condiciones de inyección. Toda la caracterización se realiza con parámetros estadísticos de todas estas muestras con las mismas condiciones. El modelo de molde con inserto de discos a texturizar permite comparativas a nivel de imagen entre la misma inyección con distintos discos y texturas. En algunos casos, se analizan imágenes de muestras que se consideran representativas para unas condiciones, aunque nunca se extraen conclusiones firmes de una sola imagen. El gran objetivo de analizar estas imágenes es comprobar si se ha copiado bien la nanoestructura deseada en la pieza de plástico.

En primer lugar, se analizan los resultados de las micrografías SEM de las piezas inyectadas. Para conocer el porcentaje de copiado, se analiza una imagen de SEM desde una vista cenital en la que se mide el área no copiada (lisa) y se compara respecto al área total de la muestra. En la Figura 70 se puede apreciar como las imágenes de SEM nos permiten, debido a la rugosidad submicrométrica, diferenciar entre las zonas copiadas (rugosas) y las zonas no copiadas (lisas). Con el programa Image J, usando la opción de ajuste de umbral de escala de grises se puede dividir la imagen y realizar esta comparación de áreas. Las zonas más oscuras corresponden a la zona alta del plástico. Esta zona es completamente lisa dado que ha solidificado desde una gota que no ha tocado el molde. Sin embargo, las zonas del polímero que sí entran en contacto con las paredes laterales de las micro cavidades del molde copian la textura. Esta zona con rugosidad se observa claramente más luminosa.

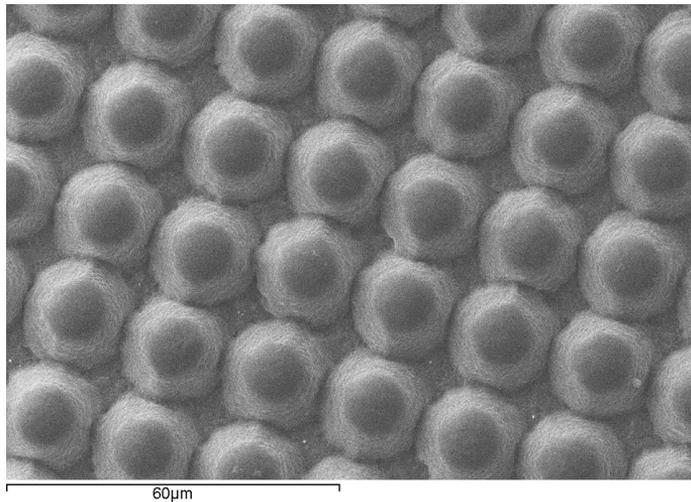


Figura 70 - Micrografía SEM de una muestra que no ha conseguido copiar al 100% la textura hidrofóbica.

También se evalúa el grado de copiado por microscopía confocal por diferencia de altura entre una pieza de copia perfecta o la altura total del molde y la altura de la pieza inyectada.

Tal como mostraron los resultados de la simulación, la temperatura del molde es el parámetro clave para la inyección de plástico, aunque la temperatura de inyección y el tiempo durante el que se mantiene la presión también son claves para la calidad de replicación. En un primer estudio se llevaron a cabo experimentos de inyección sin temperatura de

molde para ver los efectos de estos otros parámetros y poder así realizar una comparativa entre estos.

Los resultados de la exploración de distintas temperaturas de inyección, distintas presiones y distintos tiempos de ciclo dieron lugar a una comunicación oral en la conferencia NanoToday 2019 en Lisboa[191]. La temperatura de inyección, igual que en las simulaciones, se establece entre los 230 °C y los 270 °C. La presión, se establece entre los 80 bar y los 100 bar. Por último, el tiempo se establece en 15 segundos, como en la simulación, y como comparativa se escogen los 5 s, un tercio del tiempo, para ver si el efecto temporal concuerda con la simulación o realmente la inyección es más rápida.

La Figura 71 muestra el porcentaje de copia para distintas condiciones de inyección. Se aprecia que el mayor efecto es el de la temperatura, dado que en los 4 casos con la temperatura de inyección elevada se consigue un porcentaje de copia elevado, alrededor del 70 u 80 % de copia. Para la temperatura baja de inyección, 230°C, el nivel de copiado oscila mucho más. En el caso de la temperatura baja, el efecto del tiempo es más patente. Para tiempos largos con molde frío el material, que fluye más lento, llega a penetrar más en la textura. La presión tiene una baja influencia en el copiado, probablemente por el poco rango de presiones que permite el equipo de inyección (Babyplast). La presión máxima viene limitada por la máquina y no se ha podido reducir en el estudio la presión mínima ya que no se llega a llenar el molde a nivel macroscópico. Se puede llegar a la conclusión, que una mayor presión ayuda al mejor copiado de las microestructuras, pero sería necesario confirmar este punto con una máquina que permitiese presiones de inyección mayores.

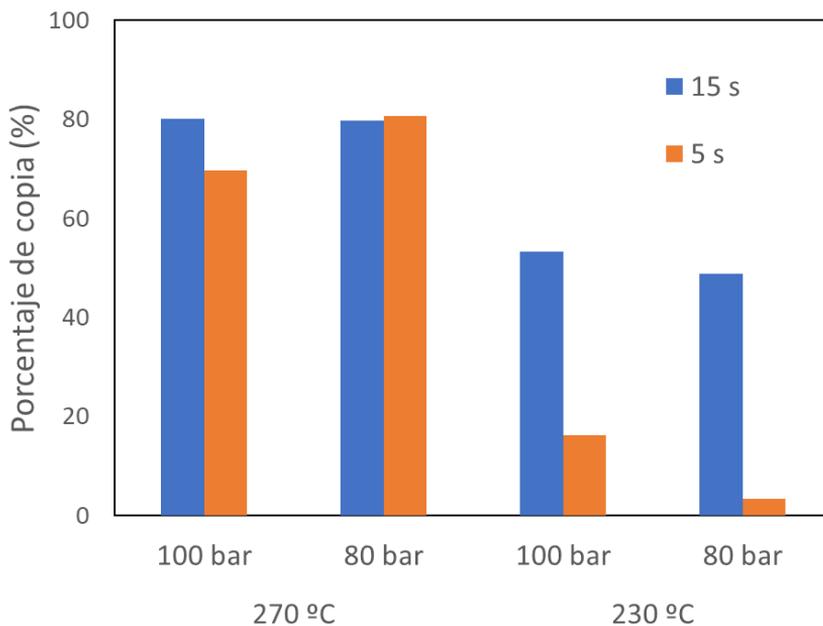


Figura 71 - Porcentaje de copia para distintas temperaturas de inyección, distintas presiones de inyección y distintos tiempos de ciclo.

Dado que, según la simulación, los parámetros que más influyen en el copiado de la textura son la temperatura del molde y la del plástico, se llevó a cabo un estudio exhaustivo de varias combinaciones de estos dos parámetros.

Se exploraron distintas temperaturas de molde (30, 50, 70 y 90 °C) y distintas temperaturas de inyección de polipropileno (210, 230, 250, 270 °C). La temperatura de inyección está por debajo del mínimo recomendado, ya que se ha observado que es posible inyectar por debajo de esta temperatura de 230 °C. De esta manera, se pueden observar mejor los efectos de la temperatura del molde. Además, también se pretende dejar avanzar al plástico todo el tiempo necesario, por lo que se aumenta el tiempo de ciclo a 30 s con la intención de que el plástico llegue a parar por completo, ya sea copiando al 100% o solidificando antes de llegar a este.

En la Figura 72 se presentan las micrografías SEM de la superficie de 3 piezas de polipropileno inyectadas en distintas condiciones. Al observar las imágenes, se aprecia como, a diferencia del caso anterior, se ha conseguido realizar un copiado del 100% de la muestra. En la Figura 72 se

observa cómo se consigue un porcentaje de copiado mucho mayor de la textura en las condiciones en las que tanto la temperatura de inyección como la del molde son altas. En esta muestra se comprueba una ausencia de zonas más oscuras de rugosidad baja, lo que indica que toda muestra queda con el texturizado nanométrico. Esto sucede en todas las muestras de inyección, independientemente de la temperatura de inyección, cuando la temperatura de molde se encuentra en 90 °C .

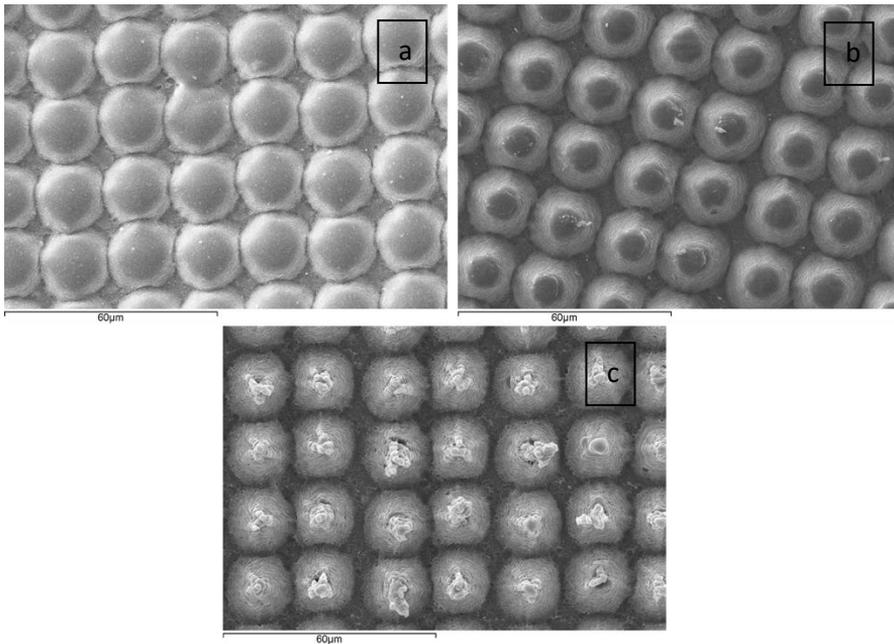


Figura 72. Muestras de inyección sobre acero con temperaturas de inyección y temperatura de molde de a) 230 °C y 30 °C, b) 250 °C y 50 °C y c) 270 °C y 90 °C respectivamente.

Estos experimentos de inyección se repiten con las texturas recubiertas por DLC y por CrN. Los resultados son similares a los obtenidos para las texturas sin recubrir en las mismas condiciones. Las diferencias se manifiestan en el lateral de las muestras, la zona con mayor desplazamiento por la contracción. En este caso, las muestras con los recubrimientos CrN y DLC presentan resultados muy distintos. El CrN se usa generalmente en la industria para los casos en los que la pieza genera problemas de desmoldeo[153], dado que el CrN tiene una baja afinidad química con el polipropileno. En cambio, el DLC es usado como recubrimiento cuando se presentan problemas de llenado del molde, dado que este tiene mayor afinidad química con el polipropileno y, por lo tanto, mejora el proceso de llenado, pero empeora el proceso de desmoldeo. En

la Figura 73 se puede ver que, en el lateral, la muestra con recubrimiento CrN desmoldea perfectamente y, en cambio, la muestra con recubrimiento DLC se adhiere más al polímero cuando aún no está totalmente frío. Esto implica que aún tiene una viscosidad suficientemente baja y deforma la geometría de la muestra al desmoldear, dejando una superficie en forma de columnas con punta al final. Esta deformación además es totalmente direccional en sentido opuesto a la contracción de la pieza. Esto no ocurre en el centro de la muestra, dado que el desplazamiento por contracción térmica es mucho menor.

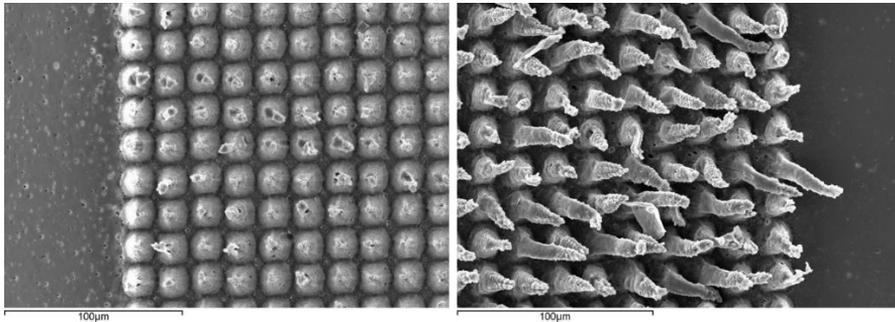


Figura 73 - Copiado en mismas condiciones T_{inj} 270 °C y T_m 90 °C para CrN (izquierda) y DLC (derecha) en el lateral de la muestra.

De forma análoga al caso anterior, se mide el porcentaje de copiado en cada una de las condiciones de inyección. Los resultados se muestran en la Figura 74. Estos resultados son tomados con la microscopía confocal y muestran una clara tendencia entre el porcentaje de copiado y la temperatura del molde independientemente de la temperatura de inyección a la que se inyecte. Bien es cierto que, en algunos casos, sobre todo para la temperatura de inyección más alta, sí se nota la diferencia en la zona de los 70 °C de temperatura de molde, en el que la temperatura de inyección tiene un gran efecto. El efecto principal sin embargo viene dado por la temperatura de molde.

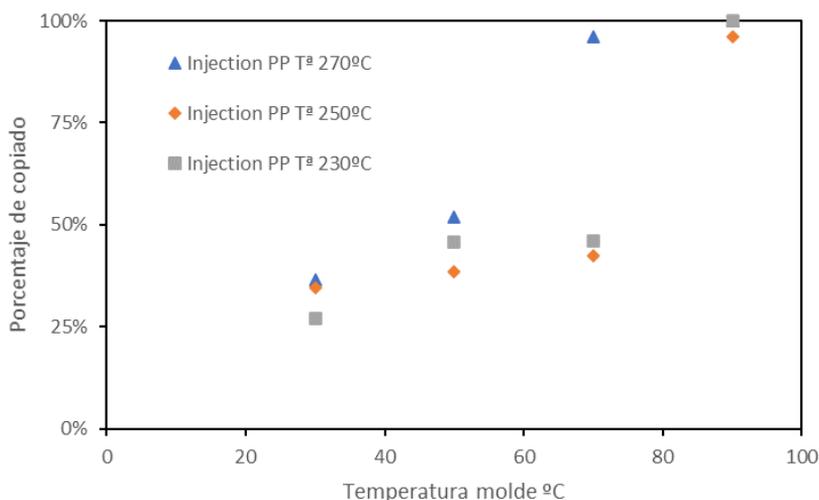


Figura 74 - - Porcentaje de copia en función de la temperatura del molde para distintas temperaturas de inyección.

Como ya se ha comentado anteriormente, estas texturas tienen propiedades hidrofóbicas. Para evaluar este carácter hidrofóbico, se mide el ángulo de contacto con agua. En la Figura 75 se muestran dichas medidas de ángulo de contacto de las muestras de polipropileno inyectadas con molde de acero 1.2083 sin recubrir, con recubrimiento CrN y con recubrimiento DLC. Las 3 gráficas muestran un comportamiento muy similar. Cabe recordar que una mayor hidrofobicidad se traduce en ángulos de contacto con agua mayores. Los resultados muestran nuevamente la tendencia ya observada anteriormente, en la que la temperatura del molde es el factor determinante en la capacidad de copiado y, por tanto, en el carácter hidrofóbico final de la superficie. Estas gráficas ponen de manifiesto que la temperatura del molde es un parámetro clave y que en el estudio anterior sobre el mismo efecto[191] aunque el molde se estaba refrigerando por la parte de la inyección, no había control sobre la temperatura a la que se encontraba la micro textura del molde. Es por ello por lo que, en el caso de la temperatura de inyección más alta, esta calentaba en mayor medida el molde y, por lo tanto, los resultados eran mejores al realizar repetidas copias. Al introducir la mejora del control de la temperatura del molde, se obtienen resultados más controlados para cada una de las condiciones.

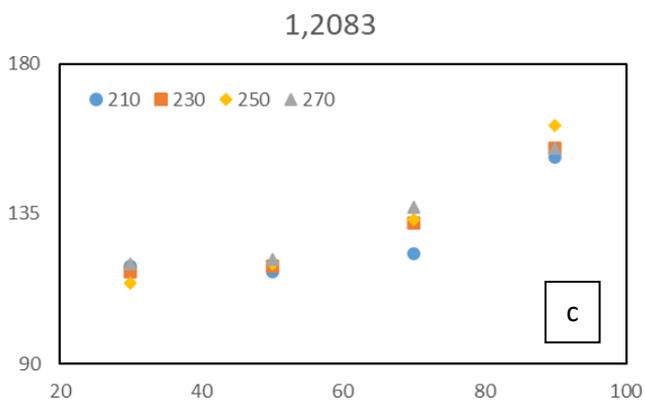
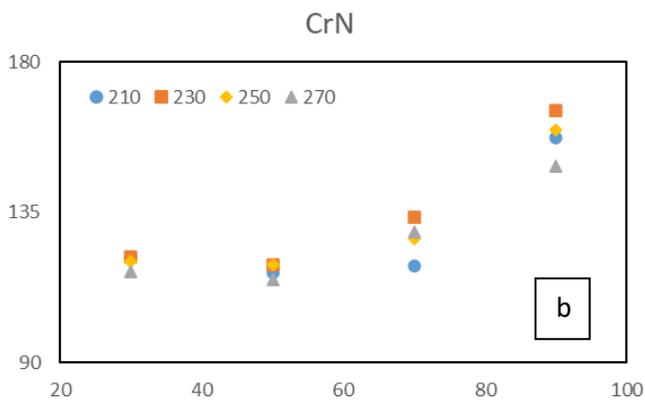
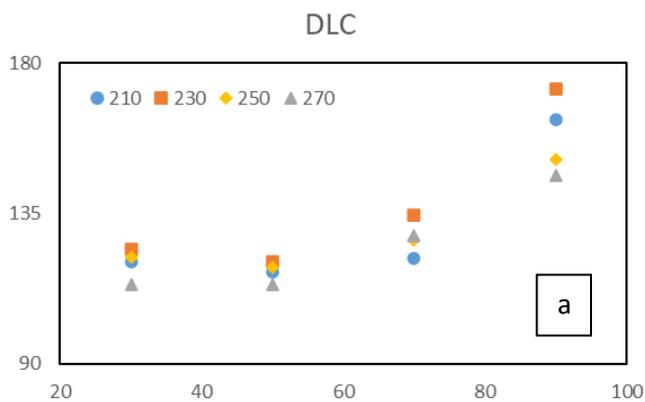


Figura 75 - Angulo de contacto de agua en función de la temperatura de molde (30-90 °C) para distintas temperaturas de inyección (210-270 °C) para los 3 sustratos analizados, a) DLC b) CrN y c) acero 1.2083.

4.4 Microfluídica

En este apartado se describe el dispositivo de microfluídica fabricado usando un método que usa una estrategia basada en recubrimientos de Níquel químico sobre un sustrato de acero. En la Figura 76 se presenta un esquema de este nuevo método propuesto. El primer paso en este método consiste en evaluar si el recubrimiento de Ni químico es capaz de generar un grosor adecuado para la generación de los microcanales. En segundo lugar, cabe evaluar la capacidad de la técnica de impresión 3D para la generación del molde de microfluídica. A continuación, se describe el método de copiado de la pieza hecha por impresión 3D a un molde de silicona. Este molde se usa como base para la generación de los canales del recubrimiento, que finalmente se copian en plástico mediante inyección.

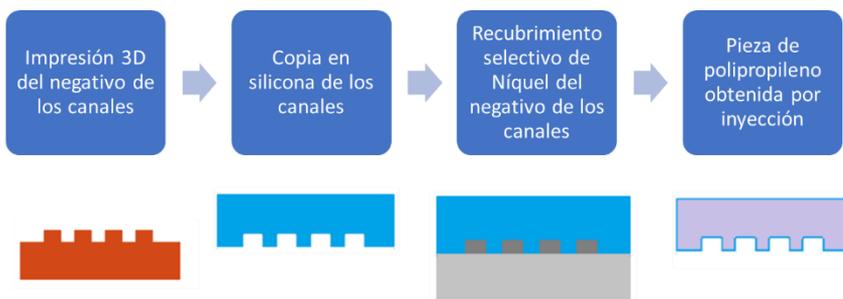


Figura 76 - Esquema de la estrategia para la obtención de canales de microfluídica por inyección de plástico.

4.4.1 Grosor y calidad de recubrimiento

Tal como se menciona en el apartado 3.2.2, este recubrimiento se deposita a base de una solución preparada con las partes B y C del producto Enfinity de la empresa Enthone. Para esta aplicación es vital conocer la relación entre los parámetros de recubrimiento y el grosor final de este, así como la adherencia, para garantizar la durabilidad del molde. Se realiza también un análisis de la composición y la microestructura para caracterizar este recubrimiento.

4.4.1.1 Grosor de recubrimiento

El grosor del recubrimiento se mide mediante la deposición de este recubrimiento a distintos tiempos. Este resultado sirve para tener una idea de cuál es la velocidad de crecimiento de este recubrimiento.

Se han escogido muestras entre 30 y 180 minutos de tiempo de recubrimiento. El grosor de este recubrimiento se mide mediante sección transversal y microscopía electrónica.

En la Figura 77 se muestra el grosor del recubrimiento en función del tiempo. Se observa que el grosor es proporcional al tiempo de recubrimiento. Cabe señalar que en el sistema descrito habrá un menor acceso de la solución de níquel a los canales y por lo tanto en la práctica el grosor del recubrimiento en los canales será menor que en el caso de la Figura 77.

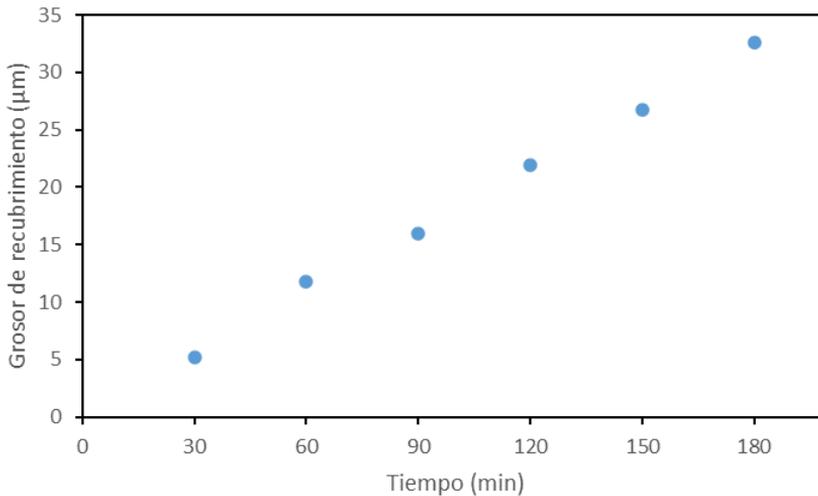


Figura 77 - Grosor de recubrimiento en función del tiempo de deposición con una correlación de $R^2=0,998$.

En este tipo de recubrimientos se suele observar un valor límite de grosor, presentando un comportamiento asintótico. En este caso no se ha llegado a tales grosores y las muestras aún se encuentran en la zona lineal.

4.4.1.2 Dureza

La dureza de estas muestras se mide mediante micro indentación. Este tipo de indentación es muy útil para medir la dureza en recubrimientos dado que es capaz de medir la dureza con muy poca profundidad de

indentación. Se ha realizado un tratamiento térmico para precipitar el fósforo generando la fase cerámica PNi_3 , aumentando la dureza del recubrimiento. Según la bibliografía, la dureza del recubrimiento se encuentra entre los 400 y 500 Vickers, un poco por debajo de la dureza teórica del Níquel descrita en el apartado 3.2.2. La dureza obtenida en el recubrimiento sin tratamiento térmico es ligeramente superior a la esperada según la Figura 78.

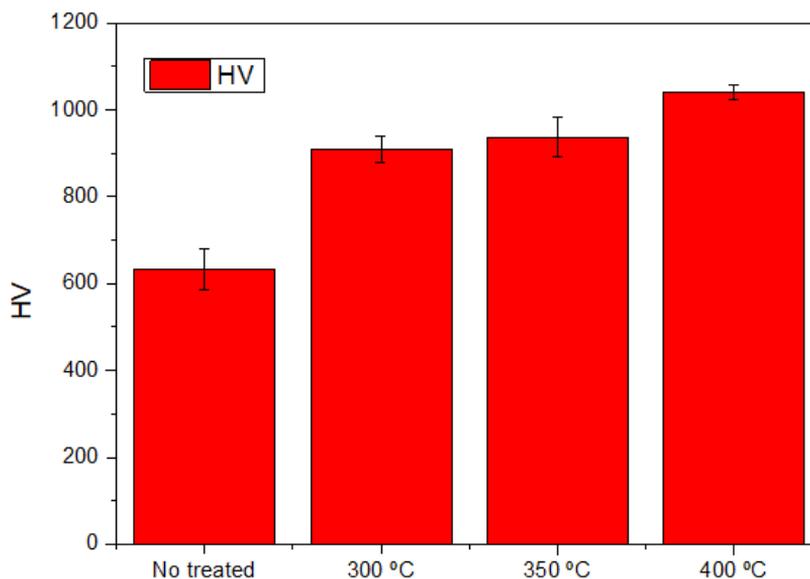
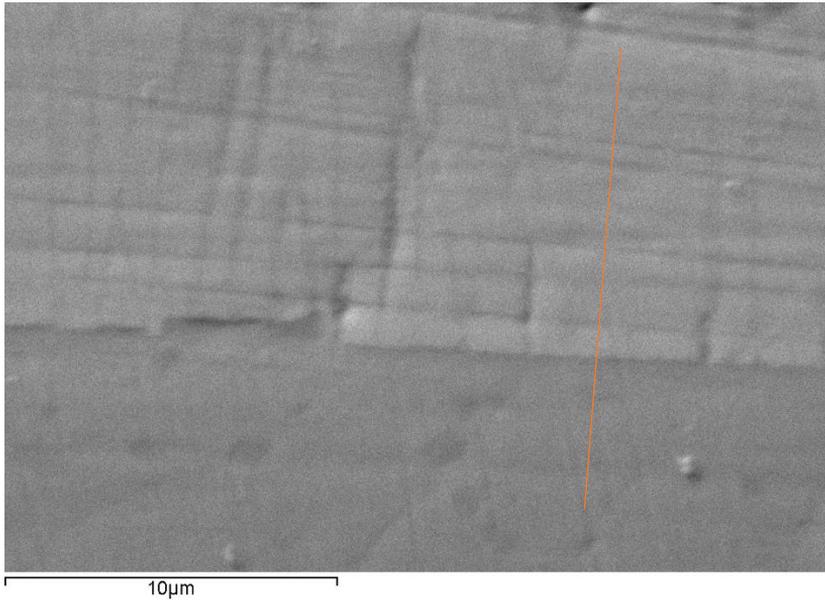


Figura 78 - Dureza recubrimiento de Ni en función del tratamiento térmico realizado.

Al realizar el tratamiento térmico, esta dureza puede aumentar hasta los 1000-1050 Vickers según bibliografía. En la gráfica de la Figura 78 se observa como a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico entre los 300 i 400 °C aumenta la dureza debido a la precipitación de la fase PNi_3 . Se consigue un máximo de dureza en el punto de 400 °C, en el que la muestra se encuentra claramente por encima del punto de precipitación teórico a 260 °C. Esta información resulta de utilidad dado que una mayor dureza implica una mayor durabilidad del molde en el prototipo final. En un molde de inyección, la durabilidad es un parámetro clave para minimizar costes de proceso.

4.4.1.3 *Análisis químico y microestructural*

La composición del recubrimiento se mide mediante Análisis EDS asociado al microscopio electrónico. La Figura 79 muestra la micrografía SEM y el análisis químico realizado por EDS a lo largo de la sección de la muestra. La señal de hierro y cromo correspondientes al sustrato desaparecen mientras que las señales de níquel y fosforo del recubrimiento se hacen más intensas en la zona de transición de sustrato a recubrimiento.



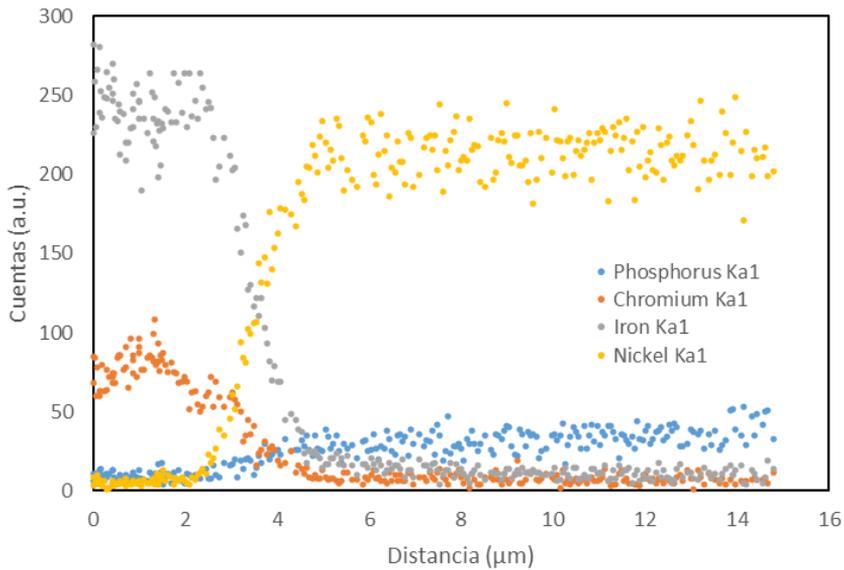


Figura 79 - Espectroscopia de dispersión de energía por rayos X (EDX) realizada sobre la línea marcada en la imagen superior de un recubrimiento de níquel.

El análisis por difracción de rayos X se muestra en la Figura 80 a distintos tiempos de deposición. Presenta señales anchas de Ni y Fe. El recubrimiento de níquel es un recubrimiento cuasi amorfo o nano cristalino y, por esta razón, la mayor presencia de níquel hace que la señal de 44,5 ° característica de ambos materiales se ensanche a medida que el grosor de níquel aumenta. Este mayor crecimiento del recubrimiento hace disminuir la intensidad de la señal de hierro, que se caracteriza por ser estrecha e intensa por tener granos cristalinos mayores. En cambio, al aumentar el grosor crece la señal ancha y poco intensa del níquel. Se observa que a menor tiempo de deposición la señal de Ni es menos intensa y queda únicamente la señal de hierro del sustrato, con una estructura cristalográfica clara y una señal más estrecha e intensa.

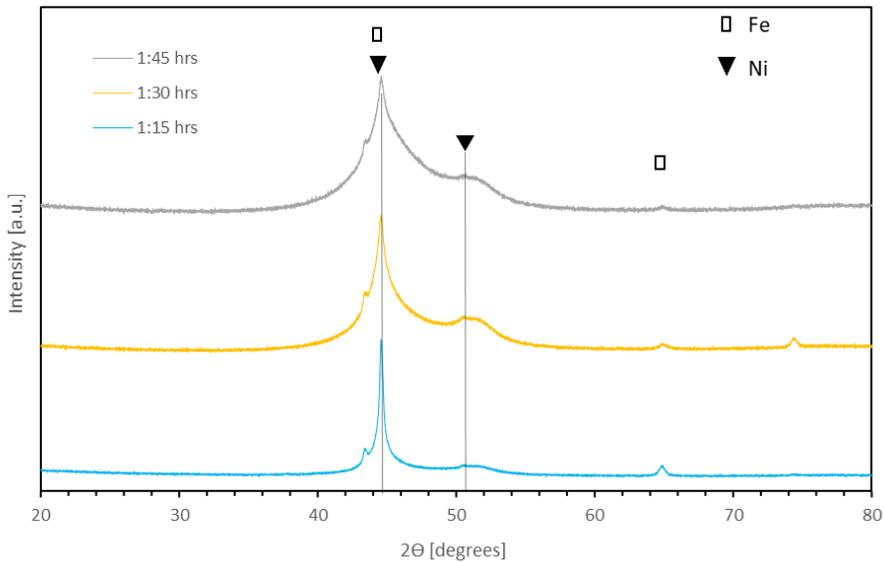


Figura 80 - Difracto gramas del recubrimiento de níquel sobre acero 1.2083 a distintos tiempos.

4.4.2 Limitaciones de la impresión 3D

Una vez analizado el recubrimiento que se va a usar, el siguiente paso es la obtención de la morfología, tal como se ha explicado en la estrategia, se inicia con una impresión 3D del negativo de los canales de microfluídica.

Para comprobar las limitaciones de la impresión 3D a la hora de crear los negativos de los canales por los que ha de circular la solución de níquel químico, se ha diseñado una matriz de canales para ser impresos 3D con una altura y un ancho desde 40 μm hasta los 1000 μm . Después se han comparado los anchos programados a los anchos reales de las muestras. Como se puede ver en la Figura 81 estos valores tienen buena concordancia para anchos muy grandes, pero no así a valores inferiores. La capacidad que tiene la impresora de realizar trincheras con precisión de menor tamaño es limitada por debajo de las 200 μm . La resolución en X e Y teórica es de 600 puntos por pulgada o una precisión equivalente de 42 μm , que difiere ligeramente de los resultados obtenidos.

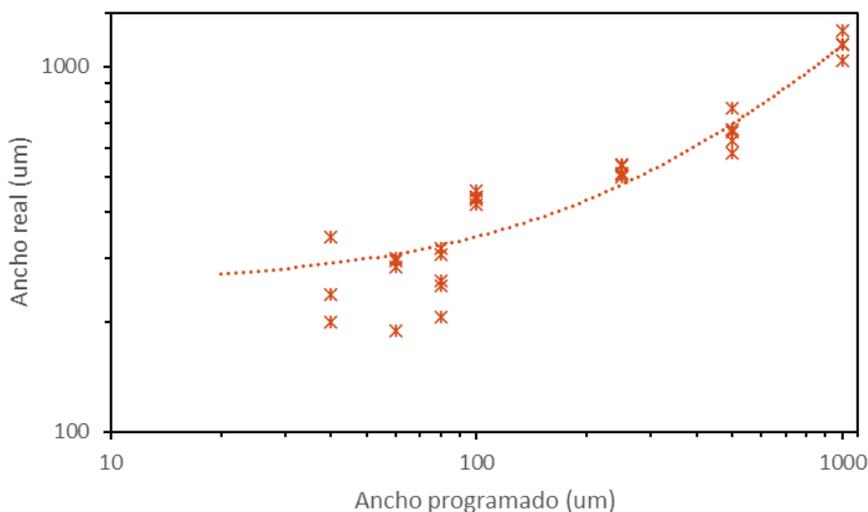


Figura 81 - Comparativa entre los anchos de canales reales impresos 3D y los programados.

En la bibliografía, se halla descrita la utilización de otros métodos para realizar este tipo de canales, como podría ser el micro fresado[192], pero la dimensión de los canales que se pueden obtener está también limitada al tamaño mínimo de las microfresas. Las microfresas tienen una dimensión mínima de 25 µm [193] (CITA).

Debido a las limitaciones de la impresora 3D y a falta de otro método disponible para microfabricar mejor los canales, se decide optar por realizar una prueba de concepto de este sistema usando la impresión 3D, pero con canales mayores. La altura final de los canales de níquel será de carácter micrométrico. ya que esta se puede controlar mediante el tiempo de deposición de níquel. En cuanto a la anchura, se opta por anchos mayores, tanto por la limitación de la impresora como por las grandes presiones que se obtienen al reducir los canales. Se opta por canales de 1000 µm de ancho x 2000 µm de alto para la realización del prototipo, dado que se obtiene una buena relación de aspecto de las texturas.

4.4.3 Replicación de la pieza impresa en 3D a silicona

La replicación en silicona de los canales de microfluídica se realiza con una silicona Sylgard 184[194] que según el fabricante tiene un tiempo de curado en función de la temperatura, siendo de 48h a 25 °C. El primer intento de copiado de los canales se realiza en estas condiciones y se

observa que la zona próxima a la pieza que se ha imprimido no ha curado. Una de las grandes ventajas es que la silicona es transparente y, por lo tanto, posteriormente se podrán ver las posibles fugas que se puedan producir hasta encontrar la presión adecuada de cierre, que pueda soportar la presión del fluido.

En segundo lugar, se cura la silicona a una temperatura de 50 °C. En este caso, la pieza queda totalmente curada, pero, a diferencia del caso anterior, el curado es demasiado rápido para dejar escapar todas las burbujas de aire atrapadas dentro de la silicona al mezclar ambas fases de la silicona.

La solución final al copiado de la silicona es la de realizar un secado previo en un desecador con presencia de cloruro de calcio para eliminar la humedad de la pieza inyectada. La mezcla de la silicona se realiza mediante un mezclador centrifugo de altas revoluciones que evita la entrada de burbujas de aire en la mezcla. El vertido de la silicona también es clave y se debe hacer despacio para evitar el flujo ligeramente turbulento de la silicona y evitar que queden burbujas de aire atrapadas. Una vez llenado el recipiente de curado, se debe aplicar una corriente de aire a la superficie para romper las burbujas que quedan en la superficie consiguiendo así eliminarlas, dado que la tensión superficial de la silicona impide la salida de burbujas. La primera etapa de curado se realiza a temperatura ambiente y en presencia de la corriente de aire tangencial a la superficie durante una hora aproximadamente. Una vez eliminadas las burbujas, se aumenta la temperatura de curado para acelerar el proceso y asegurar un curado completo de la muestra.

4.4.4 Recubrimiento selectivo en canales de microfluídica

Los recubrimientos de níquel químico se depositan sumergiendo la pieza en el interior de la solución de níquel. Por lo tanto, para realizar un recubrimiento selectivo se debe dar acceso a unas partes de la pieza, pero no a otras.

La aproximación escogida es la de hacer circular el fluido de recubrimiento por el interior de un sistema de dos partes en contacto en el que la primera es la pieza para recubrir (un disco de acero que encaje dentro del molde de inyección) y la segunda un molde de silicona con los canales copiados tal como se ha explicado en el apartado 0.

La primera prueba no funcionó, dado que la presión aplicada al circuito no pudo evitar fugas en el sistema. Es por ello por lo que fue necesario aplicar una presión de cierre superior entre la silicona y el acero para que la silicona se amolde completamente en el sistema y no permita dichas fugas. Este sistema también tiene que permitir calentar el fluido a la temperatura de recubrimiento, así como el acero, para evitar la transferencia de calor del fluido al metal. El esquema final de este sistema se muestra en la Figura 82. Desde un depósito termostático donde se almacena el fluido, este se bombea mediante una bomba peristáltica a mínima velocidad hacia la muestra. El disco metálico queda totalmente sellado por la silicona con la ayuda un contenedor de teflón roscado que sella completamente el sistema. El líquido circula a través de los canales y se dirige nuevamente al depósito. En otro baño termostático a la temperatura de recubrimiento, se almacena la muestra sellada con la silicona y presionada con el sistema de teflón junto con un serpentín de entrada para favorecer que el líquido esté a la misma temperatura que el disco metálico y todo el sistema.

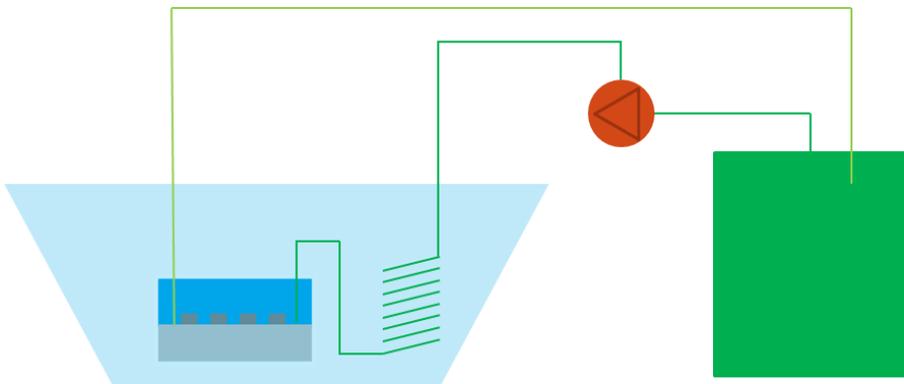


Figura 82 - Esquema del montaje de recubrimiento selectivo en canales de microfluídica.

La parte sumergida en agua a temperatura ambiente consta del disco metálico representado en el esquema de la Figura 82 junto con la silicona y los canales. En la Figura 83 se detalla el elemento compuesto por el disco de acero, la silicona, el cierre de teflón y los canales de entrada y salida. Ello es posible, dado que el cierre de teflón también se usa como molde de curado de la silicona del apartado 0. La pieza impresa 3D con los canales tiene un disco inferior igual que el disco que se pretende recubrir selectivamente. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, el montaje final se ajusta perfectamente. La tapa de teflón tiene además una

rosca que permite aplicar presión uniforme a toda la silicona para asegurar el sellado completo de la pieza.

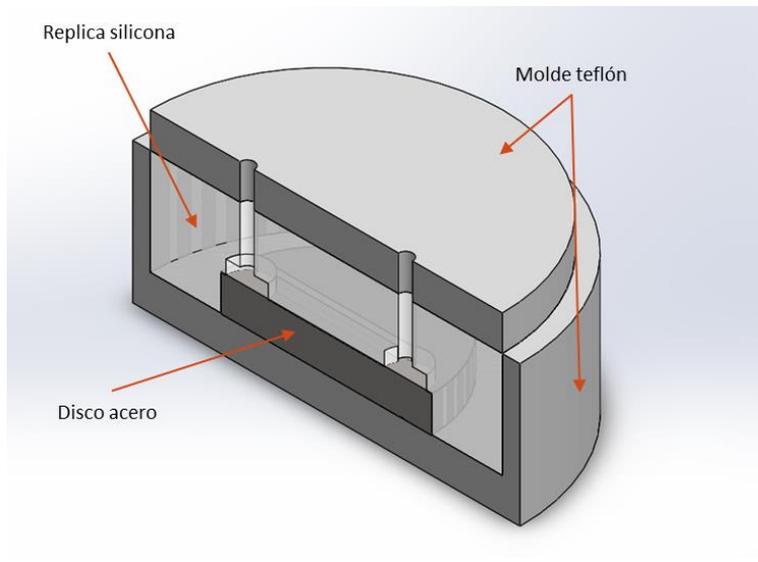


Figura 83 - Modelización del montaje de recubrimiento selectivo de níquel.

Como paso previo a la generación de canales, se recubre la muestra con una capa fina de níquel uniforme durante unos 10 minutos. Después se limpia y se introduce en el sistema de recubrimiento de canales. La Figura 84 muestra la micrografía SEM de la sección transversal del recubrimiento obtenido en los canales. Se aprecia que la adherencia de estos a la superficie es baja.

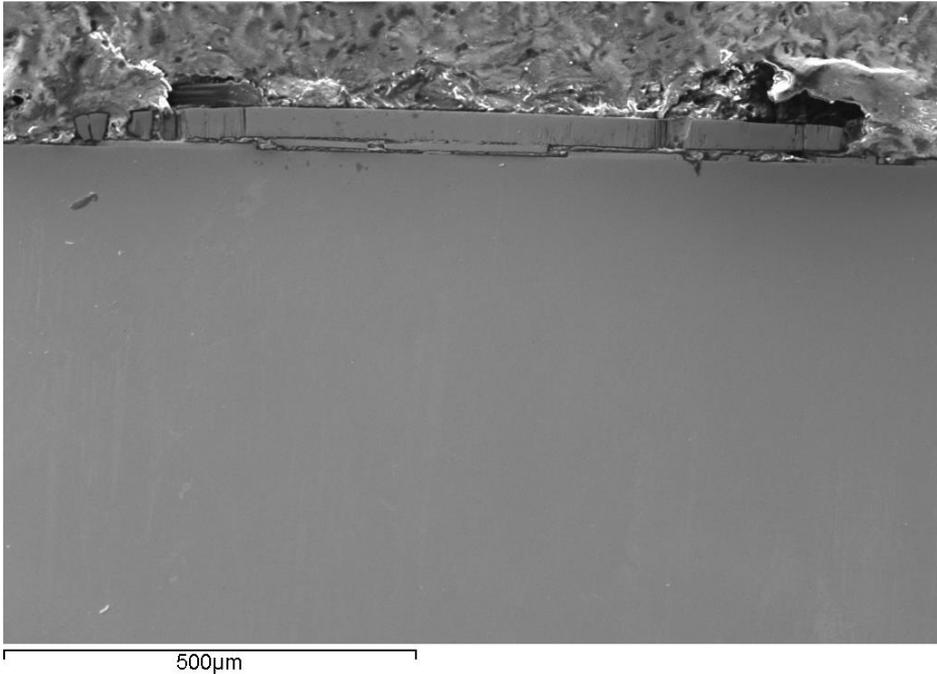


Figura 84 - Canales de níquel realizados por el método de deposición selectiva.

En metales más nobles que el níquel es necesario generar un par galvánico para iniciar la deposición de níquel químico, con el objetivo de realizar los canales directamente sobre el disco metálico sin recubrimiento previo. Esto sería un problema para los aceros utilizados usualmente en moldes, que son inoxidable por su contenido en cromo. Por lo tanto, se realiza el recubrimiento en acero al carbono (menos noble que el níquel). De este modo, con los discos de acero al carbono se consigue solucionar el problema del par galvánico inicial, es decir, ya no es necesario tener el disco en contacto con otro acero para iniciar el recubrimiento. Por lo tanto, se puede entrar el disco directamente en el molde se silicona para realizar el recubrimiento selectivo de los canales y de esta forma mejorar la adherencia de estos. Sin embargo, se pierde parte de la resistencia a la corrosión del molde general. En la Figura 85 se aprecia como estos canales en este caso tienen una mejor adherencia dado que no se fracturan durante la etapa de preparación metalográfica de la sección transversal.

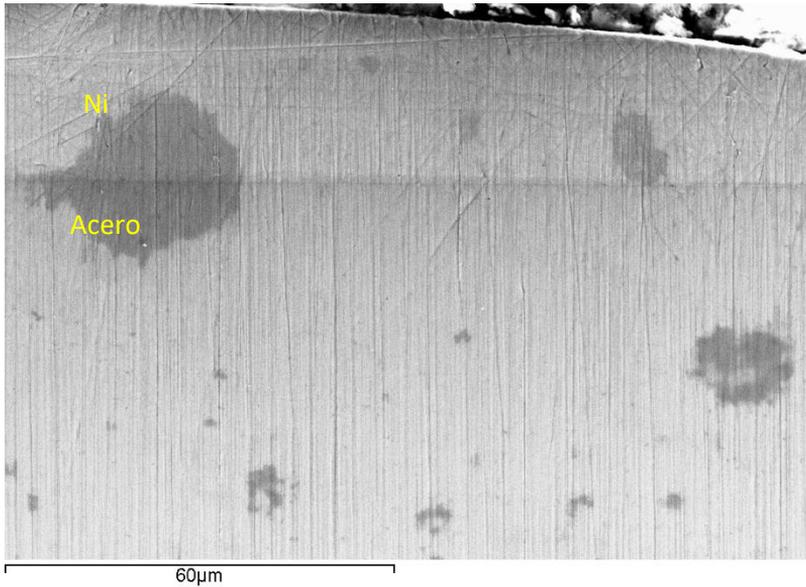


Figura 85 - Canales de microfluídica hechos por deposición de Ni selectivo sin recubrimiento homogéneo previo.

La Figura 86 muestra otra sección transversal de un microcanal donde se observa como en los laterales del canal, el recubrimiento es ligeramente más delgado. Teóricamente el níquel químico es un recubrimiento que recubre toda la zona accesible de la pieza por igual. Sin embargo, esta diferencia de grosor se puede originar por una menor concentración de níquel por efecto de la fluidodinámica en el interior de los canales. En los laterales del canal en un flujo laminar, característico en los dispositivos microfluídicos, existe una menor velocidad, por lo que se puede suponer que la reposición de níquel en el centro del canal es mayor que en los laterales de este. Al ser proporcional a la concentración de níquel, el grosor también es menor en los laterales del canal que en el centro.

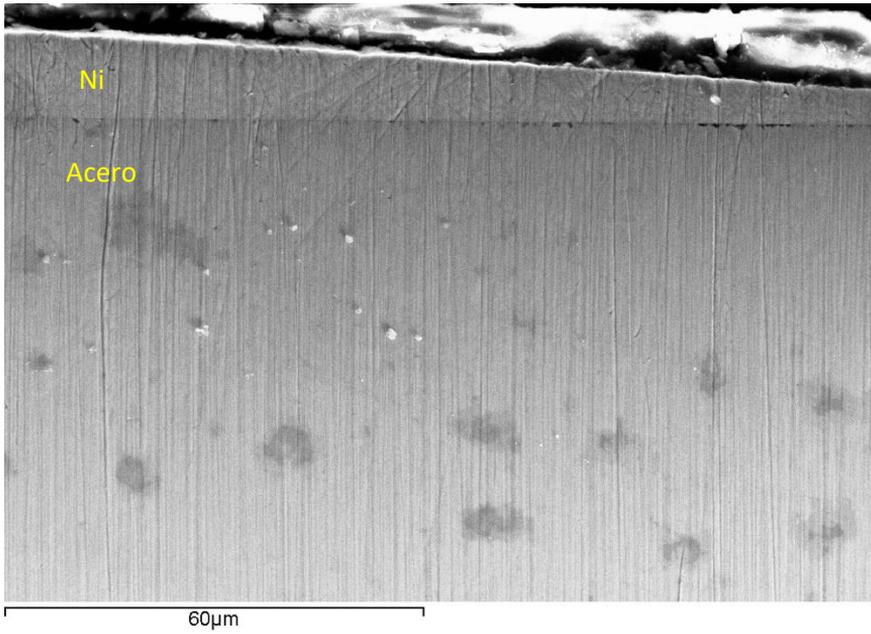


Figura 86 - Diminución del grosor de la capa de níquel en el lateral del canal.

5. Conclusiones

Se ha diseñado y construido un molde de microinyección de plástico que permite intercambiar distintos insertos texturizados con el objetivo de economizar costes y facilitar la producción de nuevas superficies texturizadas sin la necesidad de construir un nuevo molde en cada ocasión.

Se han generado con éxito estructuras superficiales periódicas inducidas por láser (LIPSS) usando distintas condiciones sobre varios sustratos, entre ellos, acero y los recubrimientos CrN y DLC. Se han hallado las condiciones para la generación de estas LIPSS con un orden de largo alcance, de hasta centenares de micrómetros. Se ha hallado que el recubrimiento CrN conduce a LIPSS muy características de simetría hexagonal.

Se ha encontrado la ratio de eliminación de material por ablación con los láseres usados para texturizar acero, y los recubrimientos CrN y DLC. En las condiciones utilizadas en este trabajo la ratio de ablación del acero 1.2344 y del recubrimiento CrN es de $1 \mu\text{m}$ por cada 10 J/cm^2 . En el caso del recubrimiento DLC la ratio de ablación es de $3,3 \mu\text{m}$ por cada 10 J/cm^2 . Ello permite conocer la profundidad que se alcanza en cada punto en función de las condiciones de texturizado, y conocer si se está texturizando el recubrimiento o el sustrato.

Se ha conseguido caracterizar con éxito tanto el negativo de una textura hidrofóbica jerárquica como la propia estructura jerárquica replicada en polipropileno. Las estructuras jerárquicas hidrofóbicas estudiadas en este trabajo presentan características morfológicas a dos niveles: (i) unos pozos de unos 20 micrómetros de profundidad y separados unos 20 micrómetros de distancia en direcciones perpendiculares que se repiten en toda el área y (ii) unas ondulaciones nanométricas (rizado) que se superponen a la topografía anterior. Esta textura es fácil de caracterizar con gran detalle en 2 dimensiones mediante microscopía electrónica (SEM). Sin embargo, la reconstrucción 3D de la textura, presenta muchas dificultades. La microscopía confocal con un objetivo de 100 aumentos, permite resolver o bien la estructura micrométrica o bien la estructura nanométrica, pero no ambas a la vez. La estructura nanométrica se resuelve con éxito tanto con láser azul como verde con un paso de $0,14 \mu\text{m}$, con la iluminación

concéntrica al objetivo apagada. En cambio, la estructura micrométrica se resuelve con éxito tanto con láser azul como verde con un paso $0,28\ \mu\text{m}$, con la iluminación concéntrica al objetivo encendida al 100%. Por otro lado, los esfuerzos para la obtención de información tridimensional completa y exacta mediante microscopía de variación de foco, microscopía interferométrica, rugosimetría de contacto y microscopía de fuerzas atómicas han resultado infructuosos por razones diversas.

Se ha conseguido desarrollar un modelo de simulación por elementos finitos de la inyección de polipropileno a microescala (pozos de 20 micrómetros). Dado que la simulación simultánea a macro y microescala es compleja de combinar y aumenta exponencialmente el tiempo de cálculo, se realiza una simulación previa a macroescala de la inyección (llenado del molde) y, posteriormente, se realiza una segunda simulación a microescala (pozos de 20 micrómetros) teniendo en cuenta los parámetros obtenidos en la primera simulación.

Se han encontrado las condiciones de inyección con polipropileno que permiten la replicación de una textura jerárquica hidrofóbica, relacionando la calidad de la copia con la hidrofobicidad de la superficie. Se encuentra que los parámetros clave para la replicación con polipropileno de esta textura son las temperaturas, tanto la de inyección como la del molde, teniendo esta última mayor peso para conseguir réplicas de buena calidad. Otros parámetros, como la presión de inyección o tiempo de inyección, tienen un cierto efecto cuando los parámetros clave no se encuentran en el punto óptimo. Se han conseguido medir ángulos de contacto de agua de estas texturas sobre polipropileno de más de 140° , que claramente corresponden a valores de superhidrofobicidad.

En el marco del desarrollo de una nueva estrategia de fabricación de canales de microfluídica, se ha determinado el límite real de la resolución que alcanza la impresora 3D Objet de la empresa Stratasys. Según las especificaciones del fabricante la resolución es de 600 puntos por pulgada, resultando en una precisión de $40\ \mu\text{m}$. Sin embargo, se ha comprobado que la máxima precisión alcanzada en el ancho de una línea es de $200\ \mu\text{m}$. Este es el mínimo grosor que se consigue alcanzar al realizar el negativo de los canales de microfluídica en la nueva estrategia de fabricación.

En el marco del desarrollo de una nueva estrategia de fabricación de canales de microfluídica, se ha determinado la relación de crecimiento de capa de níquel químico en función del tiempo sobre la base de acero para controlar la profundidad final de los microcanales. El factor de crecimiento no es el mismo en probeta abierta que en los canales, debido al poco acceso de fluido en el interior de los canales, que conduce a una reducción de la concentración de níquel en los canales respecto al recubrimiento en abierto. Lo mismo sucede en los límites del canal, donde según la fluidodinámica del flujo de reactivo, las zonas laterales del canal tienen una menor capacidad de recubrimiento que la parte central del canal.

Finalmente, se ha obtenido un prototipo de las réplicas en polipropileno de los canales de microfluídica siguiendo todas las etapas del nuevo proceso de fabricación: impresión 3D del negativo de los microcanales, replicación en silicona, replicación de la silicona con recubrimiento de níquel químico sobre disco de acero y copiado mediante inyección de plástico. Con este prototipo se ha comprobado que la nueva estrategia es funcional y podría ser utilizada para la fabricación de microcanales de hasta 200 μm de ancho, siendo esta limitación función de la resolución de la impresora 3D utilizada.

6. Trabajo futuro

Tal como se ha visto durante este trabajo, se han iniciado distintos proyectos que han obtenido resultados prometedores: (i) la texturización con láser de femtosegundos para la aparición de LIPSS; (ii) la texturización hidrofóbica y posterior replicación mediante inyección de plástico; y (iii) la realización de microcanales mediante recubrimiento selectivo de Níquel químico. Todos ellos tienen margen para realizar mayores progresos.

Los posibles puntos de trabajo futuro son:

- Aumento del área de texturización. Hasta ahora se han estado realizando todas las pruebas de texturizado, inyección o recubrimiento en probetas de 30 mm de diámetro. Uno de los principales objetivos de cara al futuro sería conseguir aumentar esta área para poder ser capaces de incorporar estos proyectos en procesos de inyección reales.
- Entrar en contacto con empresas que se dediquen a la inyección de plástico para poder ofrecer estas soluciones para incorporarse en productos finales, así como encontrar nuevas propuestas para la aplicación funcional de las texturizaciones
- Encontrar nuevas vías para texturizar moldes, como la fotolitografía sobre pieza curvada.

7. Bibliografía

- [1] W. Barthlott and C. Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta*, vol. 202, no. 1, pp. 1–8, 1997.
- [2] P. J. Holloway, "Surface factors affecting the wetting of leaves," *Pestic. Sci.*, vol. 1, no. 4, pp. 156–163, 1970.
- [3] M. Yamamoto *et al.*, "Theoretical Explanation of the Lotus Effect: Superhydrophobic Property Changes by Removal of Nanostructures from the Surface of a Lotus Leaf," *Langmuir*, vol. 31, no. 26, pp. 7355–7363, Jul. 2015.
- [4] D. Zhu *et al.*, "Mimicking the rice leaf-from ordered binary structures to anisotropic wettability," *Langmuir*, vol. 26, no. 17, pp. 14276–14283, Sep. 2010.
- [5] S. G. Lee, H. S. Lim, D. Y. Lee, D. Kwak, and K. Cho, "Tunable anisotropic wettability of rice leaf-like wavy surfaces," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 5, pp. 547–553, Feb. 2013.
- [6] J. Yao, J. N. Wang, Y. H. Yu, H. Yang, and Y. Xu, "Biomimetic fabrication and characterization of an artificial rice leaf surface with anisotropic wetting," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 57, no. 20, pp. 2631–2634, Jul. 2012.
- [7] M. Gürsoy, M. T. Harris, A. Carletto, A. E. Yaprak, M. Karaman, and J. P. S. Badyal, "Bioinspired asymmetric-anisotropic (directional) fog harvesting based on the arid climate plant *Eremopyrum orientale*," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 529, pp. 959–965, Sep. 2017.
- [8] P. Ge *et al.*, "Anisotropic Wetting of Water on Patterned Asymmetric Nanostructure Arrays," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 12, p. 1700034, Jun. 2017.
- [9] L. Feng *et al.*, "Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 24, pp. 1857–1860, Dec. 2002.
- [10] E. Mele, S. Girardo, and D. Pisignano, "Strelitzia reginae leaf as a natural template for anisotropic wetting and superhydrophobicity," *Langmuir*, vol. 28, no. 11, pp. 5312–5317, Mar. 2012.

- [11] K. Autumn and N. Gravish, "Gecko adhesion: evolutionary nanotechnology," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 366, no. 1870, pp. 1575–1590, May 2008.
- [12] M. Kamperman, E. Kroner, A. Del Campo, R. M. McMeeking, and E. Arzt, "Functional adhesive surfaces with 'Gecko' effect: The concept of contact splitting," *Advanced Engineering Materials*, vol. 12, no. 5. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 335–348, 01-May-2010.
- [13] T. Gamble, E. Greenbaum, T. R. Jackman, A. P. Russell, and A. M. Bauer, "Repeated Origin and Loss of Adhesive Toepads in Geckos," *PLoS One*, vol. 7, no. 6, p. e39429, Jun. 2012.
- [14] Y. Yang *et al.*, "Gecko Effect," in *Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer Netherlands, 2012, pp. 943–951.
- [15] P. Der Duh, "Antioxidant activity of burdock (*Arctium lappa* linné): Its scavenging effect on free-radical and active oxygen," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 75, no. 4, pp. 455–461, Apr. 1998.
- [16] G. De MESTRAL, "Separable Fastening Device," 09-May-1961.
- [17] G. De MESTRAL, "Velvet type fabric and method of producing same," *United States Pat. Trademark Off.*, no. Patent Number US2717437A, pp. 13–15, Oct. 1955.
- [18] M. Taya *et al.*, "Bio-inspired designs of sensors, actuators," in *Bioinspired Actuators and Sensors*, Cambridge University Press, 2016, pp. 369–435.
- [19] Y. Ahn, Y. Jang, N. Selvapalam, G. Yun, and K. Kim, "Supramolecular velcro for reversible underwater adhesion," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 11, pp. 3140–3144, Mar. 2013.
- [20] H. Han, L. E. Weiss, and M. L. Reed, "Micromechanical velcro," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 1, no. 1, pp. 37–43, 1992.
- [21] D. W. Bechert, G. Hoppe, and W. E. Reif, "On the drag reduction of the shark skin," in *AIAA 23rd Aerospace Sciences Meeting, 1985*, 1985.
- [22] Y. F. Fu, C. Q. Yuan, and X. Q. Bai, "Marine drag reduction of shark skin inspired riblet surfaces," *Biosurface and Biotribology*, vol. 3, no. 1, pp. 11–24, Mar. 2017.
- [23] J. Morrison, "How Speedo Created a Record-Breaking Swimsuit,"

Scientific American, 2012.

- [24] P. Ball, "Shark skin and other solutions," *Nature*, vol. 400, no. 6744, pp. 507–509, Aug. 1999.
- [25] G. D. Bixler and B. Bhushan, "Fluid drag reduction with shark-skin riblet inspired microstructured surfaces," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 36, pp. 4507–4528, Sep. 2013.
- [26] R. M. May *et al.*, "An engineered micropattern to reduce bacterial colonization, platelet adhesion and fibrin sheath formation for improved biocompatibility of central venous catheters," *Clin. Transl. Med.*, vol. 4, no. 1, p. 9, Dec. 2015.
- [27] S. J. Wilson and M. C. Hutley, "The optical properties of 'moth eye' antireflection surfaces," *Opt. Acta (Lond)*, vol. 29, no. 7, pp. 993–1009, 1982.
- [28] W. K. Kuo, J. J. Hsu, C. K. Nien, and H. H. Yu, "Moth-eye-inspired biophotonic surfaces with antireflective and hydrophobic characteristics," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 46, pp. 32021–32030, Nov. 2016.
- [29] Z. Han, Z. Jiao, S. Niu, and L. Ren, "Ascendant bioinspired antireflective materials: Opportunities and challenges coexist," *Progress in Materials Science*, vol. 103. Elsevier Ltd, pp. 1–68, 01-Jun-2019.
- [30] K. Forberich, G. Dennler, M. C. Scharber, K. Hingerl, T. Fromherz, and C. J. Brabec, "Performance improvement of organic solar cells with moth eye anti-reflection coating," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7167–7170, Aug. 2008.
- [31] L. P. Biró and J. P. Vigneron, "Photonic nanoarchitectures in butterflies and beetles: Valuable sources for bioinspiration," *Laser Photonics Rev.*, vol. 5, no. 1, pp. 27–51, Jan. 2011.
- [32] H. Van Gossum, T. N. Sherratt, and A. Cordero-Rivera, "The evolution of sex-limited colour polymorphism," in *Dragonflies and Damselflies: Model Organisms for Ecological and Evolutionary Research*, Oxford University Press, 2008.
- [33] "Avoiding Attack: The Evolutionary Ecology of Crypsis, Warning Signals and Mimicry - Oxford Scholarship." [Online]. Available: <https://oxford.universitypressscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780198528609.001.0001/acprof-9780198528609>.

[Accessed: 17-Dec-2020].

- [34] G. D. Ruxton, T. N. Sherratt, and M. P. Speed, *Avoiding Attack*. Oxford University Press, 2007.
- [35] J. P. Vigneron *et al.*, "Spectral filtering of visible light by the cuticle of metallic woodboring beetles and microfabrication of a matching bioinspired material," *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 73, no. 4, p. 041905, Apr. 2006.
- [36] S. Berthier, J. Boulenguez, and Z. Bálint, "Multiscaled polarization effects in *Suneve coronata* (Lepidoptera) and other insects: Application to anti-counterfeiting of banknotes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 86, no. 1, pp. 123–130, Jan. 2007.
- [37] B. G. TILGHMAN, "Improvement in cutting and engraving stone, metal, glass," 1870.
- [38] J. S. Noh, N. J. Laycock, W. Gao, and D. B. Wells, "Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 12, pp. 2069–2084, Dec. 2000.
- [39] B. W. Callen, B. F. Lowenberg, S. Lugowski, R. N. S. Sodhi, and J. E. Davies, "Nitric acid passivation of Ti6Al4V reduces thickness of surface oxide layer and increases trace element release," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 29, no. 3, pp. 279–290, Mar. 1995.
- [40] Max Robertson, *Substrate Surface Preparation Handbook*. Artech House, 2011.
- [41] S. Agarwal and P. Venkateswara Rao, "Grinding characteristics, material removal and damage formation mechanisms in high removal rate grinding of silicon carbide," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 50, no. 12, pp. 1077–1087, Dec. 2010.
- [42] George F. Vander Voort, *Sum Met The Science Behind Materials Preparation*, 4th ed. Buheler, 2007.
- [43] International Organization for Standardization (ISO), "Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method — Terms, definitions and surface texture parameters," 4287, 1997. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/10132.html>. [Accessed: 11-Jan-2021].
- [44] H. Lei, X. Wu, and R. Chen, "Preparation of porous alumina abrasives and their chemical mechanical polishing behavior," *Thin*

Solid Films, vol. 520, no. 7, pp. 2868–2872, Jan. 2012.

- [45] M. A. Doronin *et al.*, “Limits of single crystal diamond surface mechanical polishing,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 87, pp. 149–155, Aug. 2018.
- [46] M. Birnbaum, “Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 11, pp. 3688–3689, Nov. 1965.
- [47] H. M. van Driel, J. E. Sipe, and J. F. Young, “Laser-Induced Periodic Surface Structure on Solids: A Universal Phenomenon,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 26, pp. 1955–1958, Dec. 1982.
- [48] J. J. J. Nivas, Z. Song, R. Fittipaldi, A. Vecchione, R. Bruzzese, and S. Amoroso, “Direct ultrashort laser surface structuring of silicon in air and vacuum at 1055 nm,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 417, pp. 149–154, 2017.
- [49] M. N. W. Groenendijk and J. Meijer, “Surface Microstructures obtained by Femtosecond Laser Pulses,” *CIRP Ann.*, vol. 55, no. 1, pp. 183–186, Jan. 2006.
- [50] B. Zhang, X. Liu, and J. Qiu, “Single femtosecond laser beam induced nanogratings in transparent media - Mechanisms and applications,” *Journal of Materiomics*, vol. 5, no. 1. Chinese Ceramic Society, pp. 1–14, 01-Mar-2019.
- [51] F. Fraggelakis, G. Mincuzzi, J. Lopez, I. Manek-Hönniger, and R. Kling, “Controlling 2D laser nano structuring over large area with double femtosecond pulses,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 470, pp. 677–686, Mar. 2019.
- [52] S. Gräf and F. A. Müller, “Polarisation-dependent generation of fs-laser induced periodic surface structures,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 331, pp. 150–155, Mar. 2015.
- [53] J. JJ Nivas *et al.*, “Femtosecond laser surface structuring of silicon with Gaussian and optical vortex beams,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 418, pp. 565–571, 2017.
- [54] C. Xie, X. Li, K. Liu, M. Zhu, R. Qiu, and Q. Zhou, “Direct writing of sub-wavelength ripples on silicon using femtosecond laser at high repetition rate,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, pp. 896–903, Jan. 2016.
- [55] G. Li *et al.*, “Evolution of aluminum surface irradiated by femtosecond laser pulses with different pulse overlaps,” *Appl.*

Surf. Sci., vol. 276, pp. 203–209, Jul. 2013.

- [56] E. Rebollar, M. Castillejo, and T. A. Ezquerra, “Laser induced periodic surface structures on polymer films: From fundamentals to applications,” *Eur. Polym. J.*, vol. 73, pp. 162–174, Dec. 2015.
- [57] S. Moradi, S. Kamal, P. Englezos, and S. G. Hatzikiriakos, “Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 41, p. 415302, Oct. 2013.
- [58] N. Epperlein *et al.*, “Influence of femtosecond laser produced nanostructures on biofilm growth on steel,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 418, pp. 420–424, Oct. 2017.
- [59] Z. Cui, *Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits: Second Edition*. 2017.
- [60] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, and F. Faupel, “Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 170, no. 1–2. Elsevier, pp. 2–27, 15-Jan-2012.
- [61] J. W. Lathrop, “The diamond ordnance fuze laboratory’s photolithographic approach to microcircuits,” *IEEE Ann. Hist. Comput.*, vol. 35, no. 1, pp. 48–55, 2013.
- [62] H. J. Levinson, *Principles of Lithography*. 2010.
- [63] R. Balma, K. Petsch, and T. Kaya, “Development of Thin Film Photolithography Process: Patterning Printed Circuit Boards (PCBs) and Copper Electroplating,” *ASEE NC IL/IN Sect. Conference*, pp. 1–9, 2011.
- [64] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, “Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 21, p. 3114, Nov. 1995.
- [65] H. Schiff, “Nanoimprint lithography: An old story in modern times? A review,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 26, no. 2, p. 458, Mar. 2008.
- [66] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, “Imprint lithography with 25-nanometer resolution,” *Science (80-.)*, vol. 272, no. 5258, pp. 85–87, Apr. 1996.

- [67] Y. G. Bi *et al.*, “Nanostructures induced light harvesting enhancement in organic photovoltaics,” *Nanophotonics*, vol. 7, no. 2. Walter de Gruyter GmbH, pp. 371–391, 2017.
- [68] A. A. Tseng, K. Chen, C. D. Chen, and K. J. Ma, “Electron beam lithography in nanoscale fabrication: Recent development,” *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, vol. 26, no. 2, pp. 141–149, Apr. 2003.
- [69] M. Altissimo, “E-beam lithography for micro-/nanofabrication,” *Biomicrofluidics*, vol. 4, no. 2, p. 026503, Jun. 2010.
- [70] Y. S. Tan, H. Liu, Q. Ruan, H. Wang, and J. K. W. Yang, “Plasma-assisted filling electron beam lithography for high throughput patterning of large area closed polygon nanostructures,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 19, pp. 10584–10591, May 2020.
- [71] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, “Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope,” *Nature*, vol. 344, no. 6266, pp. 524–526, 1990.
- [72] A. Heinrich, C. Lutz, S. Baumann, and I. Rau, “IBM Research: A Boy And His Atom,” <http://www.research.ibm.com/articles/madewithatoms.shtml#fbid=ynJHj1f5cSR>, 2013. [Online]. Available: <http://www.research.ibm.com/articles/madewithatoms.shtml>. [Accessed: 01-Jun-2020].
- [73] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, “Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface,” *Science (80-.)*, vol. 262, no. 5131, pp. 218–220, Oct. 1993.
- [74] N. Pavliček *et al.*, “Polyynes formation via skeletal rearrangement induced by atomic manipulation,” *Nat. Chem.*, vol. 10, no. 8, pp. 853–858, Aug. 2018.
- [75] N. Pala and M. Karabiyik, *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer Netherlands, 2016.
- [76] Z. Panossian *et al.*, “Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminium and zinc/aluminium alloy coatings in the atmosphere,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 190, no. 2–3, pp. 244–248, Jan. 2005.
- [77] A. Ramos-Masana and C. Colominas, “Evaluation of DC-MS and HiPIMS TiB₂ and TaN coatings as diffusion barriers against molten aluminum: An insight into the wetting mechanism,” *Surf. Coatings*

Technol., vol. 375, pp. 171–181, Oct. 2019.

- [78] N. Sala, M. D. Abad, J. C. Sánchez-López, M. Cruz, J. Caro, and C. Colominas, "Tribological performance of Nb-C thin films prepared by DC and HiPIMS," *Mater. Lett.*, vol. 277, p. 128334, Oct. 2020.
- [79] R. C. Ku and W. L. Winterbottom, "Electrical conductivity in sputter-deposited chromium oxide coatings," *Thin Solid Films*, vol. 127, no. 3–4, pp. 241–256, May 1985.
- [80] K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, "Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method," *Adv. Powder Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 275–280, Jan. 2013.
- [81] Y. Natsume and H. Sakata, "Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating," *Thin Solid Films*, vol. 372, no. 1, pp. 30–36, Sep. 2000.
- [82] C. W. Fairhurst, P. E. Lockwood, R. D. Ringle, and W. O. Thompson, "The effect of glaze on porcelain strength," *Dent. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 203–207, May 1992.
- [83] C. A. Grubbs, "Anodizing of aluminum," *Met. Finish.*, vol. 97, no. 1, pp. 476–493, Jan. 1999.
- [84] J. L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana, and R. Winand, "Self-colour anodizing of titanium," *Surf. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 153–162, Jun. 1982.
- [85] J. D. Dufour, "An introduction to metallurgy," in *An Introduction to Metallurgy*, 4th ed., vol. 40, 2006, pp. 229–233.
- [86] J. K. Dennis and T. E. Such, "Autocatalytic deposition of nickel," in *Nickel and Chromium Plating*, Elsevier, 1993, pp. 310–329.
- [87] J. R. Davis and D. & Associates, Eds., "Non Electrolytic Deposition Processes," in *Metals Handbook*, 1998, pp. 1151–1153.
- [88] S. Mathur and P. Kuhn, "CVD of titanium oxide coatings: Comparative evaluation of thermal and plasma assisted processes," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 3–4, pp. 807–814, Oct. 2006.
- [89] K. T. Rie and J. Wöhle, "Plasma-CVD of TiCN and ZrCN films on light metals," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 112, no. 1–3, pp. 226–229, Feb. 1999.

- [90] A. R. Badzian *et al.*, "Growth sectors of CVD diamonds," *mrs*, pp. 549–556, 1991.
- [91] T. Ohana, T. Nakamura, M. Suzuki, A. Tanaka, and Y. Koga, "Tribological properties and characterization of DLC films deposited by pulsed bias CVD," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 4–8, pp. 1500–1504, Apr. 2004.
- [92] C. Park, J. Kim, and J. S. Chun, "The effects of reaction parameters on the deposition characteristics in Al₂O₃ CVD," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 1, no. 4, pp. 1820–1824, Oct. 1983.
- [93] M. Rebelo De Figueiredo, M. D. Abad, A. J. Harris, C. Czettl, C. Mitterer, and P. Hosemann, "Nanoindentation of chemical-vapor deposited Al₂O₃ hard coatings at elevated temperatures," *Thin Solid Films*, vol. 578, pp. 20–24, Mar. 2015.
- [94] J. R. Davis and D. & Associates, Eds., "Physical Vapour Deposition," in *Metals Handbook*, ASM International, 1998, pp. 1167–1170.
- [95] M. Ahlgren and H. Blomqvist, "Influence of bias variation on residual stress and texture in TiAlN PVD coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 157–160, Oct. 2005.
- [96] E. J. Herrera-Jimenez, E. Bousser, T. Schmitt, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Effect of plasma interface treatment on the microstructure, residual stress profile, and mechanical properties of PVD TiN coatings on Ti-6Al-4 V substrates," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 413, p. 127058, May 2021.
- [97] A. Blutmager, T. Spahn, M. Varga, W. Friesenbichler, H. Riedl, and P. H. Mayrhofer, "Processing Fiber-Reinforced Polymers: Specific Wear Phenomena Caused by Filler Materials," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 1, pp. 78–85, Jan. 2020.
- [98] E. J. Bienk and N. J. Mikkelsen, "Application of advanced surface treatment technologies in the modern plastics moulding industry," *Wear*, vol. 207, no. 1–2, pp. 6–9, Jun. 1997.
- [99] L. D'Avico, R. Beltrami, E. Pargoletti, S. P. M. Trasatti, and G. Cappelletti, "Insight into the Release Agents/PVD Coatings Interaction for Plastic Mold Technology," *Coatings*, vol. 10, no. 3, p. 281, Mar. 2020.

- [100] S. W. Youn, M. Ogiwara, H. Goto, M. Takahashi, and R. Maeda, "Prototype development of a roller imprint system and its application to large area polymer replication for a microstructured optical device," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 202, no. 1–3, pp. 76–85, Jun. 2008.
- [101] N. Kooy, K. Mohamed, L. T. Pin, and O. S. Guan, "A review of roll-to-roll nanoimprint lithography," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–13, Jun. 2014.
- [102] H. L. Chen, S. Y. Chuang, H. C. Cheng, C. H. Lin, and T. C. Chu, "Directly patterning metal films by nanoimprint lithography with low-temperature and low-pressure," *Microelectron. Eng.*, vol. 83, no. 4-9 SPEC. ISS., pp. 893–896, Apr. 2006.
- [103] S. Merino, A. Retolaza, A. Juarros, and S. Landis, "A new way of manufacturing high resolution optical encoders by nanoimprint lithography," *Microelectron. Eng.*, vol. 84, no. 5–8, pp. 848–852, May 2007.
- [104] S. H. Ahn and L. J. Guo, "High-Speed Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography on Flexible Plastic Substrates," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 11, pp. 2044–2049, Jun. 2008.
- [105] L. J. Heyderman, H. Schiff, C. David, J. Gobrecht, and T. Schweizer, "Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography," *Microelectron. Eng.*, vol. 54, no. 3–4, pp. 229–245, Dec. 2000.
- [106] H. Becker, W. Dietz, and P. Dannberg, "Microfluidic Manifolds by Polymer Hot Embossing for μ -Tas Applications," in *Micro Total Analysis Systems '98*, Springer Netherlands, 1998, pp. 253–256.
- [107] H. Xiong, L. Wang, and Z. Wang, "Chalcogenide microlens arrays fabricated using hot embossing with soft PDMS stamps," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 521, p. 119542, Oct. 2019.
- [108] T. Kurita, I. Ogura, and K. Ashida, "Proposal of laser assisted hot embossing technology for glass," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 254, pp. 248–253, Apr. 2018.
- [109] J. Giboz, T. Copponnex, and P. Mélé, "Microinjection molding of thermoplastic polymers: A review," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, no. 6, p. R96, Jun. 2007.
- [110] B. R. Whiteside, M. T. Martyn, P. D. Coates, P. S. Allan, P. R.

- Hornsby, and G. Greenway, "Micromoulding: Process characteristics and product properties," *Plast. Rubber Compos.*, vol. 32, no. 6, pp. 231–239, 2003.
- [111] T. Barriere, J. C. Gelin, G. Michel, M. Sahli, and C. Quinard, "Injection moulding of micro-parts: Applications to micro-gears," in *AIP Conference Proceedings*, 2007, vol. 907, no. 1, pp. 671–676.
- [112] M. Calaon, G. Tosello, J. Garnaes, and H. N. Hansen, "Injection and injection-compression moulding replication capability for the production of polymer lab-on-a-chip with nano structures," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 27, no. 10, p. 105001, Sep. 2017.
- [113] H. Zhu, Z. Fohlerová, J. Pekárek, E. Basova, and P. Neuzil, "Recent advances in lab-on-a-chip technologies for viral diagnosis," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 153. Elsevier Ltd, p. 112041, 01-Apr-2020.
- [114] H. Zhang, N. Zhang, W. Han, M. D. Gilchrist, and F. Fang, "Precision replication of microlens arrays using variotherm-assisted microinjection moulding," *Precis. Eng.*, vol. 67, pp. 248–261, Jan. 2021.
- [115] J. Pina-Estany and A. A. García-Granada, "Molecular dynamics simulation method applied to nanocavities replication via injection moulding," *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 87, pp. 1–5, Oct. 2017.
- [116] J. Pina-Estany, J. Fraxedas, F. Perez-Murano, C. Colominas, J. M. Puigoriol-Forcada, and A. A. Garcia-Granada, "Submodelling simulation of plastic injection for nano roughness replication."
- [117] J. Pina-Estanya, J. M. P.-F. *, C. Colominasb, J. Fraxedas c, J. Llobetd, F. Perez-Muranod, and A. A. G.-G. D. Rusoc, 1, "A statistical analysis of nanocavities replication applied to injection moulding," *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 81, pp. 131–140, Feb. 2017.
- [118] J. Pina-Estany and A. A. García-Granada, "3D Simulation of Nanostructures Replication via Injection Molding," *Int. Polym. Process.*, vol. 32, no. 4, pp. 483–488, Aug. 2017.
- [119] O. Muntada-López, J. Pina-Estany, C. Colominas, J. Fraxedas, F. Pérez-Murano, and A. García-Granada, "Replication of nanoscale

- surface gratings via injection molding,” *Micro Nano Eng.*, vol. 3, pp. 37–43, May 2019.
- [120] “Ultrafast Laser Satsuma - Amplitude.” [Online]. Available: <https://amplitude-laser.com/products/femtosecond-lasers/satsuma/>. [Accessed: 13-Apr-2021].
- [121] C. Wei, Y. Ma, Y. Han, Y. Zhang, L. Yang, and X. Chen, “Study on Femtosecond Laser Processing Characteristics of Nano-Crystalline CVD Diamond Coating,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 20, p. 4273, Oct. 2019.
- [122] M. Panjan, M. Čekada, P. Panjan, A. Zalar, and T. Peterman, “Sputtering simulation of multilayer coatings in industrial PVD system with three-fold rotation,” *Vacuum*, vol. 82, no. 2 SPEC. ISS., pp. 158–161, Oct. 2007.
- [123] A. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 20, pp. 14095–14107, May 2000.
- [124] C. A. Loto, “Electroless Nickel Plating – A Review,” *Silicon*, vol. 8, no. 2, pp. 177–186, Apr. 2016.
- [125] “Objet30 PolyJet 3D Printer | Stratasys - Stratasys.” [Online]. Available: <https://www.stratasys.com/en/3d-printers/printer-catalog/objet30-printer/>. [Accessed: 21-Sep-2022].
- [126] “Babyplast.” [Online]. Available: <https://www.babyplast.com/es/pagina-principal/>. [Accessed: 20-Aug-2022].
- [127] “UDDEHOLM STAVAX® ESR.”
- [128] B. Sha, S. Dimov, C. Griffiths, and M. S. Packianather, “Investigation of micro-injection moulding: Factors affecting the replication quality,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 183, no. 2–3, pp. 284–296, Mar. 2007.
- [129] “MTR SMART – Marse.” [Online]. Available: <http://www.marse.es/productos/atemperadores/mtr-smart/>. [Accessed: 08-Sep-2020].
- [130] A.-C. Liou and R.-H. Chen, “Injection molding of polymer micro- and sub-micron structures with high-aspect ratios,” *Int J Adv Manuf Technol*, vol. 28, pp. 1097–1103, 2006.

- [131] J. Pina-Estany *et al.*, "A statistical analysis of nanocavities replication applied to injection moulding," *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 81, pp. 131–140, 2017.
- [132] T. Baldi Boleda, C. Colominas I Guardia, A.-A. García-Granada, and R. Garcia, "Laser texturing of plastic injection moulding for optical properties," in *Polymer Replication on Nanoscale*, 2019.
- [133] L. Reimer, "Thermoionic electron guns," in *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer, 1985, pp. 13–17.
- [134] J. I. Goldstein *et al.*, "Electron Optics," in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Boston, MA: Springer US, 1992, pp. 21–68.
- [135] F. P. Larkins, "Semiempirical Auger-electron energies for elements $10 \leq Z \leq 100$," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 20, no. 4, pp. 311–387, 1977.
- [136] H. Seiler, "Secondary electron emission in the scanning electron microscope," *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 11, pp. R1–R18, Nov. 1983.
- [137] G. E. Lloyd, "Atomic number and crystallographic contrast images with the SEM: a review of backscattered electron techniques," *Mineral. Mag.*, vol. 51, no. 359, pp. 3–19, Mar. 1987.
- [138] J. I. Goldstein *et al.*, "Generation of X-Rays in the SEM Specimen," in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer US, 2003, pp. 271–296.
- [139] V. D. Hodoroaba, "Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)," in *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 397–417.
- [140] X. Pardell, "El microscopio electrónico de barrido SEM - Apuntes de Electromedicina." [Online]. Available: <https://www.pardell.es/el-microscopio-electronico-de-barrido-sem.html>. [Accessed: 02-Jun-2020].
- [141] J. I. Goldstein *et al.*, "Image Formation and Interpretation," in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Boston, MA: Springer US, 1992, pp. 149–271.
- [142] J. T. Y. Lee and K. L. Chow, "SEM sample preparation for cells on

- 3D scaffolds by freeze-drying and HMDS," *Scanning*, vol. 34, no. 1, pp. 12–25, Feb. 2012.
- [143] C. Suryanarayana, "Microstructure: An Introduction," 2017, pp. 105–123.
- [144] F. J. Giessibl, "Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy," *Science (80-.)*, vol. 267, no. 5194, pp. 68–71, Jan. 1995.
- [145] Department of Pharmacology, "Atomic Force Microscope (AFM)," *University of Virginia*. [Online]. Available: <https://pharm.virginia.edu/facilities/atomic-force-microscope-afm/>. [Accessed: 03-Dec-2020].
- [146] C. W. Yang, I. S. Hwang, Y. F. Chen, C. S. Chang, and D. P. Tsai, "Imaging of soft matter with tapping-mode atomic force microscopy and non-contact-mode atomic force microscopy," in *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, no. 8, p. 084009.
- [147] C. Barth *et al.*, "AFM tip characterization by Kelvin probe force microscopy," *New J. Phys.*, vol. 12, no. 9, p. 093024, Sep. 2010.
- [148] U. Hartmann, "MAGNETIC FORCE MICROSCOPY," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 53–87, Aug. 1999.
- [149] K.-H. Chung, "Wear Characteristics of Atomic Force Microscopy Tips: A Review," *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 15, no. 10, pp. 2219–2230, 2014.
- [150] R. Danzl, F. Helml, and S. Scherer, "Focus variation - A robust technology for high resolution optical 3D surface metrology," *Stroj. Vestnik/Journal Mech. Eng.*, vol. 57, no. 3, pp. 245–256, 2011.
- [151] A. Ramos Masana, "Estudio de la reactividad a alta temperatura de aleaciones ligeras sobre recubrimientos cerámicos," *TDX (Tesis Dr. en Xarxa)*, Feb. 2020.
- [152] J. B. Pawley, "Fundamental Limits in Confocal Microscopy," *Handb. Biol. Confocal Microsc. Third Ed.*, pp. 20–42, 2006.
- [153] P. Ye, J. L. Paredes, Y. Wu, C. Chen, G. R. Arce, and D. W. Prather, "Compressive confocal microscopy: 3D reconstruction algorithms," *Emerg. Digit. Micromirror Device Based Syst. Appl.*, vol. 7210, p. 72100G, Feb. 2009.

- [154] C. J. Schwarz, S. R. J. Brueck, and Y. Kuznetsova, "Imaging interferometric microscopy," *Opt. Lett. Vol. 28, Issue 16, pp. 1424-1426*, vol. 28, no. 16, pp. 1424–1426, Aug. 2003.
- [155] M. G. N. C. Suryanarayana, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. 2013.
- [156] J. A. Bearden, "X-ray wavelengths," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 39, no. 1, pp. 78–124, Jan. 1967.
- [157] M. H. Boratto, "Semiconducting and Insulating oxides applied to electronic devices," 2018.
- [158] "Materials Analysis by X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence, Atomic Absorption, ICP-OES, Particle Size, Surface Area, Light and Scanning Electron Microscopy and Elemental Analysis by LSM Analytical." [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3604>. [Accessed: 10-Jun-2021].
- [159] D. G. Neerincx and T. J. Vink, "Depth profiling of thin ITO films by grazing incidence X-ray diffraction," *Thin Solid Films*, vol. 278, no. 1–2, pp. 12–17, May 1996.
- [160] Y. Amemiya *et al.*, "Large-aperture TV detector with a beryllium-windowed image intensifier for x-ray diffraction," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 66, no. 2, pp. 2290–2294, Jun. 1995.
- [161] S. L. Barna, J. A. Shepherd, R. L. Wixted, M. W. Tate, B. G. Rodricks, and S. M. Gruner, "Development of a fast pixel array detector for use in microsecond time-resolved x-ray diffraction," in *Time-Resolved Electron and X-Ray Diffraction*, 1995, vol. 2521, p. 301.
- [162] D. C. Bell and A. J. Garratt-Reed, *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*, Garland Sc. 2003.
- [163] L. J. Allen, A. J. D'Alfonso, B. Freitag, and D. O. Klenov, "Chemical mapping at atomic resolution using energy-dispersive x-ray spectroscopy," *MRS Bull.*, vol. 37, no. 1, pp. 47–52, Jan. 2012.
- [164] D. R. Cooper *et al.*, "Experimental Review of Graphene," *ISRN Condens. Matter Phys.*, vol. 2012, pp. 1–56, 2012.
- [165] M. G. Gee *et al.*, "Progress towards standardisation of ball cratering," *Wear*, vol. 255, no. 1–6, pp. 1–13, Aug. 2003.

- [166] “ISO 26423:2009(en), Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of coating thickness by crater-grinding method.” [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:26423:ed-1:v1:en>. [Accessed: 20-May-2021].
- [167] A. P. GmbH, “Coating Thickness Testers Calotest,” 2016.
- [168] M. G. Gee and M. J. Wicks, “Ball crater testing for the measurement of the unlubricated sliding wear of wear-resistant coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 133, no. 134, pp. 376–382, Nov. 2000.
- [169] B. Kanngießner, “Quantification procedures in micro X-ray fluorescence analysis,” in *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 2003, vol. 58, no. 4, pp. 609–614.
- [170] S. K. Jain, P. P. Gupta, and A. C. Eapen, “An X-ray fluorescence method for coating thickness measurement,” *X-Ray Spectrom.*, vol. 8, no. 1, pp. 11–13, Jan. 1979.
- [171] N. Vidakis, A. Antoniadis, and N. Bilalis, “The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds,” in *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, vol. 143–144, no. 1, pp. 481–485.
- [172] E. Broitman and L. Hultman, “Adhesion improvement of carbon-based coatings through a high ionization deposition technique,” in *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, vol. 370, no. 1.
- [173] ISO, “Metallic materials – Vickers hardness test – Part 1: Test method,” *Iso 6507-1*, vol. 3, 2018.
- [174] ISO, “ISO 6508-1:2016 - Metallic materials — Rockwell hardness test — Part 1: Test method,” 2016.
- [175] ISO, “ISO 7619-1:2010RSS Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of indentation hardness -- Part 1: Durometer method (Shore hardness)No Title,” *Standards*, vol. 2010, p. 10, 2010.
- [176] S. J. Bull, “Nanoindentation of coatings,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 24, p. R393, Dec. 2005.
- [177] Z. Xue, Y. Huang, K. C. Hwang, and M. Li, “The Influence of Indenter Tip Radius on the Micro-Indentation Hardness,” *J. Eng.*

Mater. Technol., vol. 124, no. 3, pp. 371–379, Jul. 2002.

- [178] A. C. Trindade, A. Cavaleiro, and J. V. Fernandes, “Estimation of Young’s modulus and of hardness by ultra-low load hardness tests with a Vickers indenter,” *J. Test. Eval.*, vol. 22, no. 4, pp. 365–369, Jul. 1994.
- [179] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, and M. I. Newton, “An introduction to superhydrophobicity,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 161, no. 1–2, pp. 124–138, Dec. 2010.
- [180] M. Backholm *et al.*, “Water droplet friction and rolling dynamics on superhydrophobic surfaces,” *Commun. Mater.* 2020 11, vol. 1, no. 1, pp. 1–8, Sep. 2020.
- [181] C. W. Extrand and Y. Kumagai, “An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 191, no. 2, pp. 378–383, Jul. 1997.
- [182] S. Höhma, M. Herzlieba, A. Rosenfelda, J. Krüger b, J. Bonse b, “Dynamics of the formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) upon femtosecond two-color double-pulse irradiation of metals, semiconductors, and dielectrics,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 374, pp. 331–338, Jun. 2016.
- [183] “CM12 – High quality budget probes | csinstruments.” [Online]. Available: <https://www.csinstruments.eu/product/cm12-high-quality-budget-probes/>. [Accessed: 08-Jul-2021].
- [184] “MarSurf PS 10 - Medidor de rugosidad móvil - Metrología industrial de Mahr.” [Online]. Available: <https://www.mahr.de/es/Prestaciones/Metrología-industrial/Productos/MarSurf---Medidores-de-rugosidad-móviles/MarSurf-PS-10---Medidor-de-rugosidad-móvil/>. [Accessed: 08-Jul-2021].
- [185] “F30 Visual - Flexible Product for Surface Visual Inspections - Plastiform.” [Online]. Available: <https://www.plastiform.info/en/products/f30-visual/>. [Accessed: 23-Aug-2021].
- [186] G. Lucchetta, D. Masato, M. Sorgato, L. Crema, and E. Savio, “Effects of different mould coatings on polymer filling flow in thin-wall injection moulding,” *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 65, no. 1, pp. 537–540, Jan. 2016.

- [187] L. Cunha *et al.*, “Performance of chromium nitride and titanium nitride coatings during plastic injection moulding,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 153, no. 2–3, pp. 160–165, Apr. 2002.
- [188] M. Heinze, G. Mennig, and G. Paller, “Wear resistance of PVD coatings in plastics processing,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 74–75, no. PART 2, pp. 658–663, Oct. 1995.
- [189] K. Bobzin *et al.*, “Enhanced replication ratio of injection molded plastic parts by using an innovative combination of laser-structuring and PVD coating,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 332, pp. 474–483, Dec. 2017.
- [190] T. Baldi-Boleda, E. Sadeghi, C. Colominas, and A. García-Granada, “Simulation Approach for Hydrophobicity Replication via Injection Molding,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 13, p. 2069, Jun. 2021.
- [191] T. Baldi Boleda, C. Colominas I Guardia, and A.-A. García-Granada, “Hydrophobic hierarchical structures on polypropylene by plastic injection molding,” in *Nano Today Conference*, 2019.
- [192] N. Zhang *et al.*, “Manufacturing microstructured tool inserts for the production of polymeric microfluidic devices,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 25, no. 9, p. 095005, Aug. 2015.
- [193] D. J. Guckenberger, T. E. De Groot, A. M. D. Wan, D. J. Beebe, and E. W. K. Young, “Micromilling: a method for ultra-rapid prototyping of plastic microfluidic devices,” *Lab Chip*, vol. 15, no. 11, pp. 2364–2378, May 2015.
- [194] “SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer Kit | Dow Inc.” [Online]. Available: <https://www.dow.com/es-es/pdp.sylgard-184-silicone-elastomer-kit.01064291z.html>. [Accessed: 06-Oct-2021].

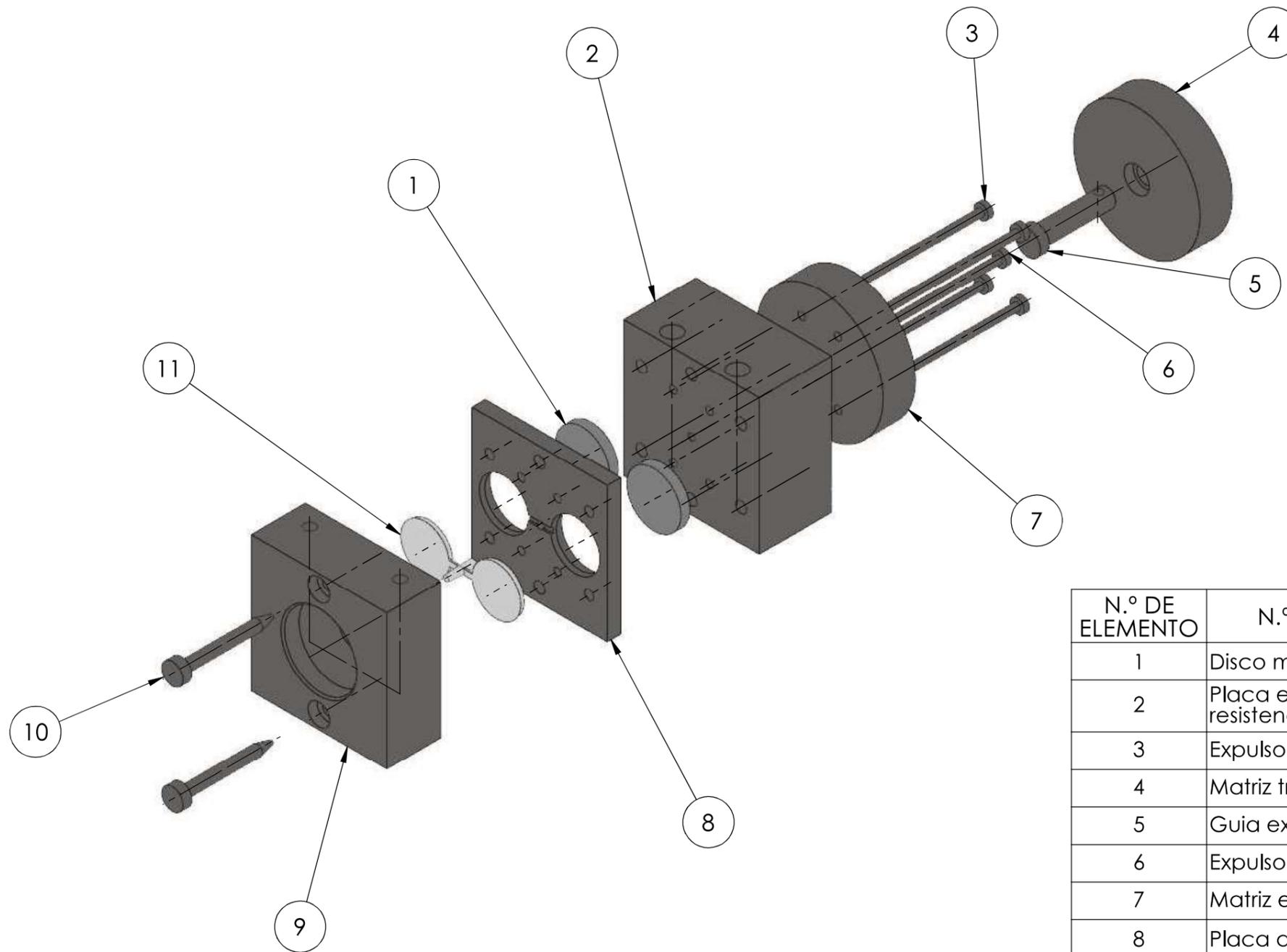
8. Anexos

8.1 Comunicaciones

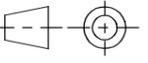
Durante el desarrollo del proyecto se han realizado distintas publicaciones y presentaciones en congresos, estas son:

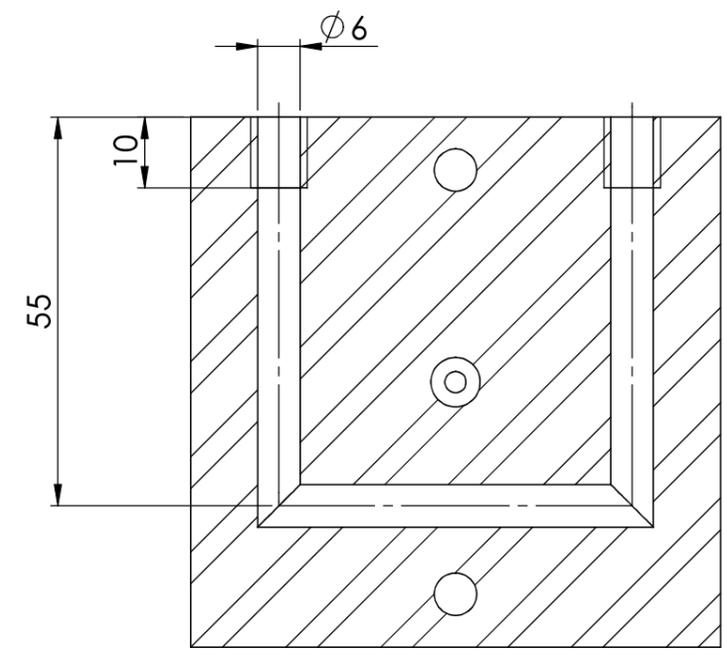
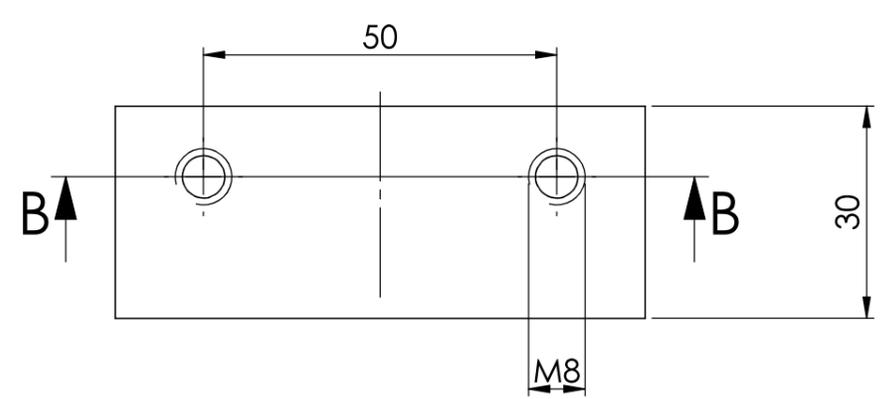
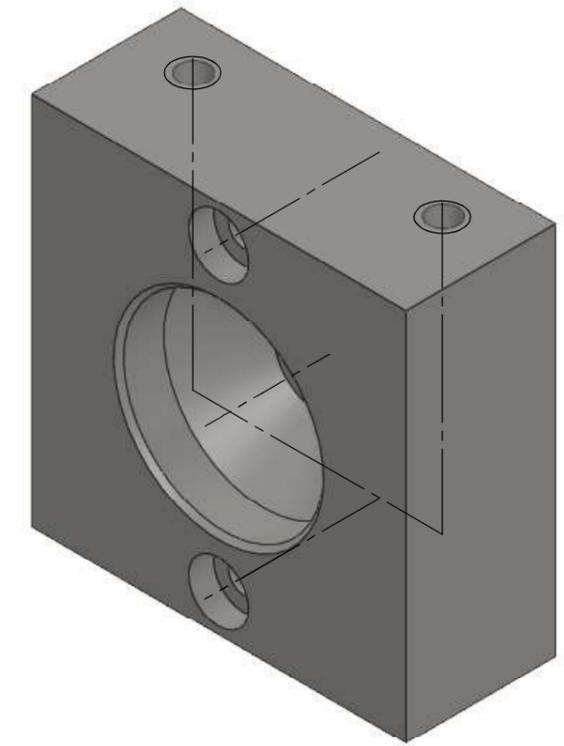
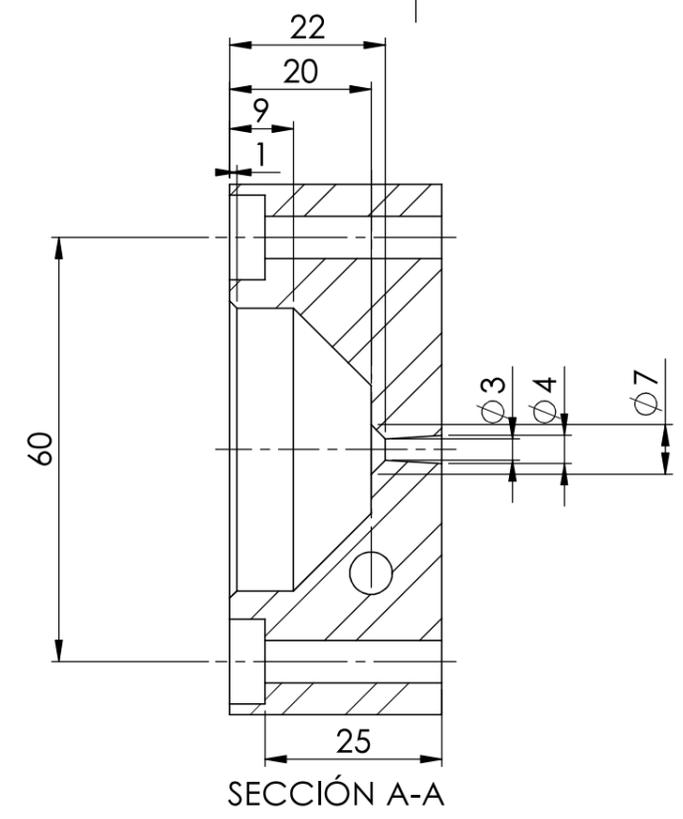
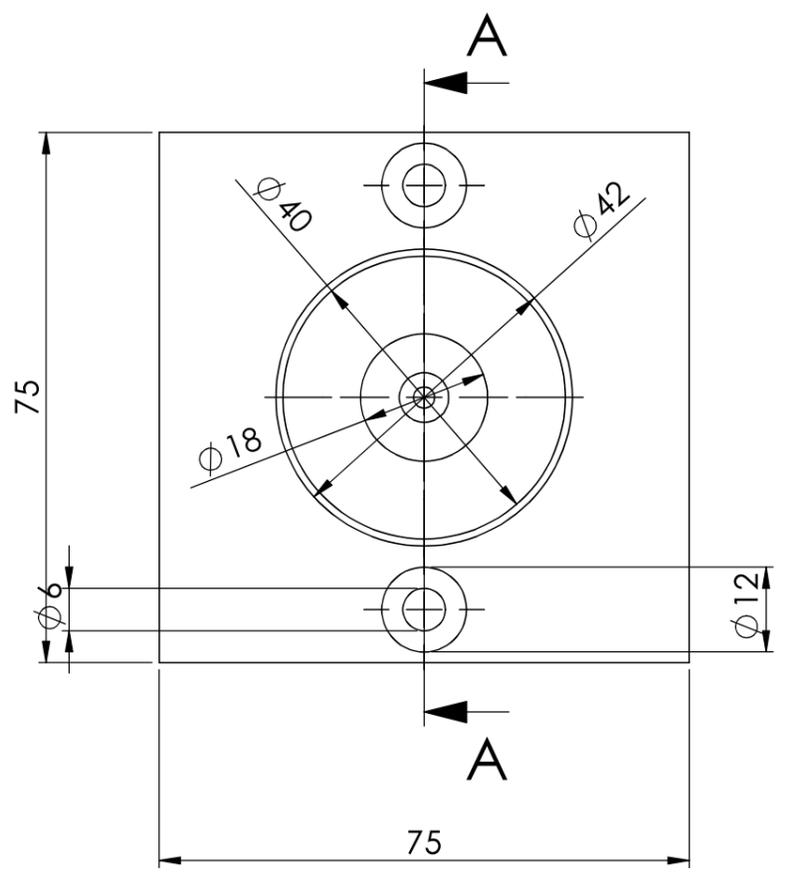
- Presentación oral en el congreso 6th International Polymer Replication on Nanoscale Conference (PRN2019) en Dublín bajo el título: Láser Texturing of plastic injection moulding for optical properties.
- Presentación en formato poster en el congreso 6th Nano Today Conference 2019 en Lisboa bajo título: Hydrophobic hierarchical structures on polypropylene and polycarbonate byplastic injection moulding.
- Presentación de poster en el congreso I Jornada de Doctorands de IQS 2019 bajo título: Hydrophobic hierarchical structures on polypropylene and polycarbonate byplastic injection moulding.
- Conferencia en el grado de Nanociencia y Nanotecnología 2019 bajo título: Planta Piloto de piezas plásticas con superficies funcionales.
- Publicación de artículo bajo título: Simulation Approach for Hydrophobicity Replication via Injection Molding. En la revista *Polymers: Volume 13, June 2021, 2069 (Q1 Polymers Science 16/89 IF: 3.426 year 2019)*. Autores: Baldi-Boleda, T.; Sadeghi, E.; Colominas, C.; García-Granada, A.
- Publicación de artículo bajo título: Femtosecond Laser Texturization on Coated Steel. En la revista *Coatings: volume 12, October 2022, Article 1602 (Coatings & Films Q2-9/20, IF:3.236 year 2021)*. Autores: Baldi-Boleda, T.; Colominas, C.; García-Granada, A.

8.2 Planos

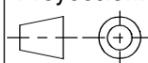


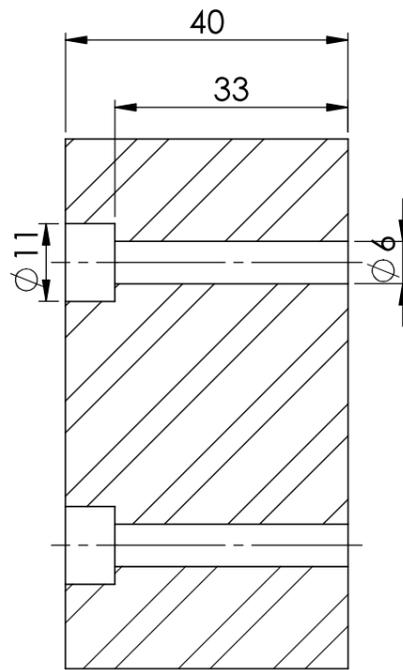
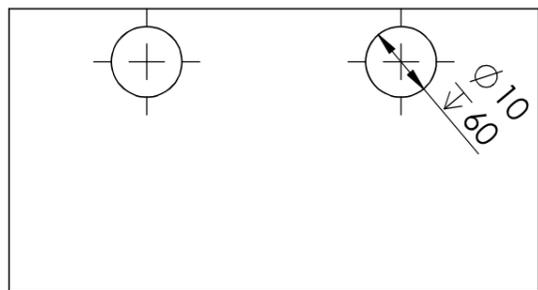
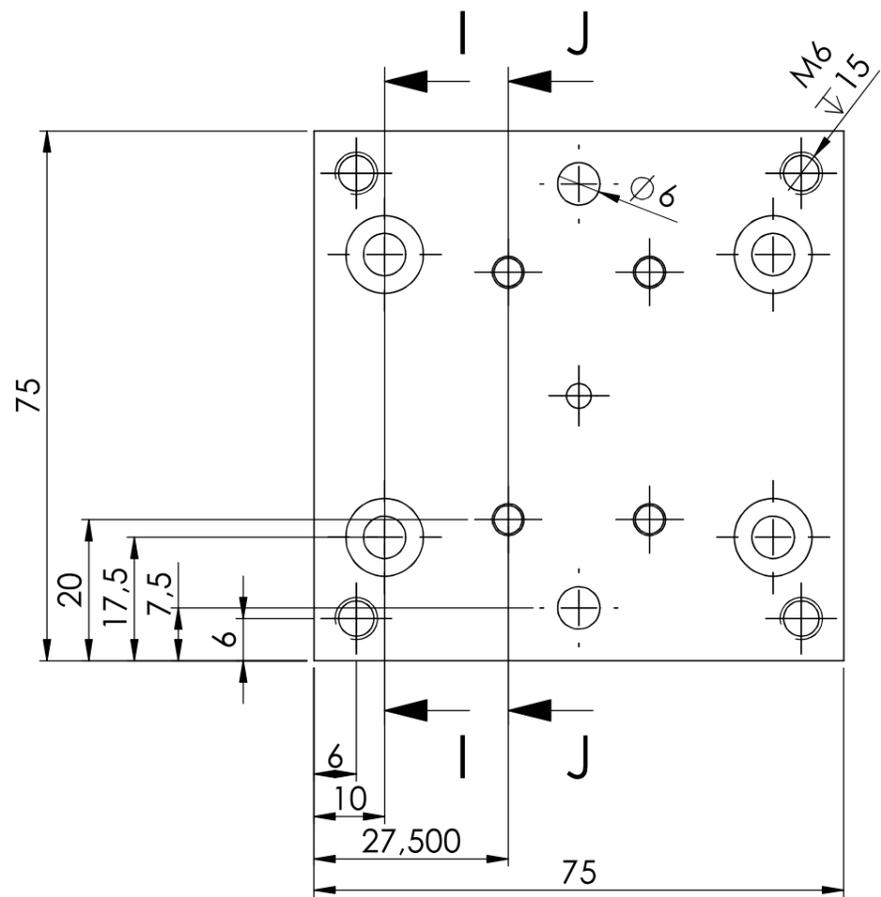
N.º DE ELEMENTO	N.º DE PIEZA	Material	CANTIDAD
1	Disco metalico	Acero 1.2083	2
2	Placa expulsor con resistencias	Acero 1.4301	1
3	Expulsor	Acero 1.4301	4
4	Matriz trasera expulsor	Acero 1.4301	1
5	Guia expulsor	Acero 1.4301	1
6	Expulsor corto	Acero 1.4301	1
7	Matriz expulsor	Acero 1.4301	1
8	Placa discos	Acero 1.4301	1
9	Placa inyeccion	Acero 1.4301	1
10	Pin guiado molde	Acero 1.4301	2
11	Pieza inyectada	PP homopolimero	1

Dibujado: Tomás Baldi Boleda	Grupo: PhD	Hoja: P00 - Molde			
		de fichero: Molde.SLDDRW			
Revisado: Garcia Granada, A.A.		Material:			Ctdad.: X
 PERSONA CIENCIA EMPRESA Universitat Ramon Llull	Fecha de entrega: 06/09/2021	Peso: gr.	Formato: DIN A3	Escala: 1:5	Proyección: 
	ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano				HOJA 1 / 12

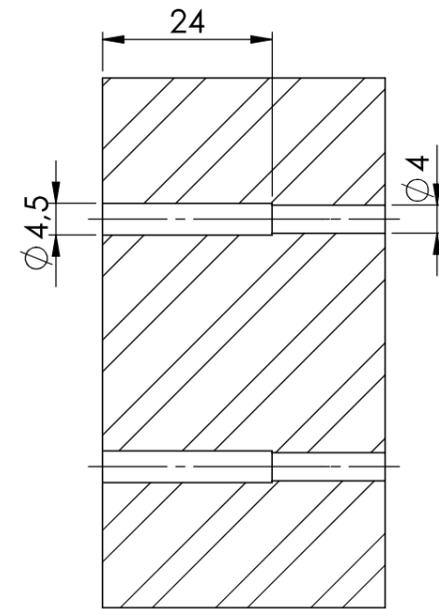


SECCIÓN B-B

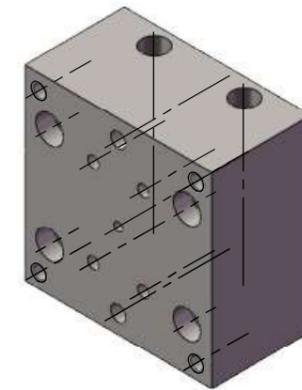
Dibujado: Tomás Baldi Boleda	Grupo: PhD	Hoja: P01 - Placa inyeccion			
		de fichero: Molde.SLDDRW			
Revisado: Garcia Granada, A.A.	Material:	Ctdad.: x			
 PERSONA CIENCIA EMPRESA Universitat Ramon Llull	Fecha de entrega: 06/09/2021	Peso: gr.	Formato: DIN A3	Escala: 1:1	Proyección: 
	ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano				HOJA 2 / 12

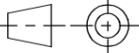


SECCIÓN I-I

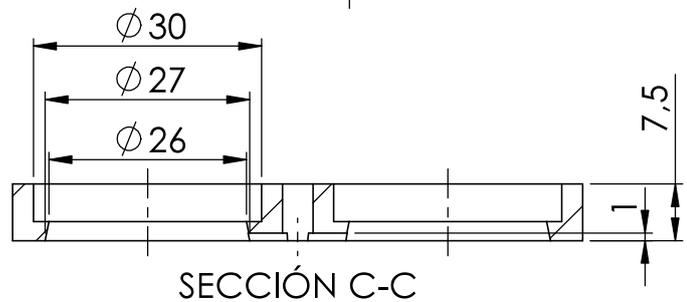


SECCIÓN J-J



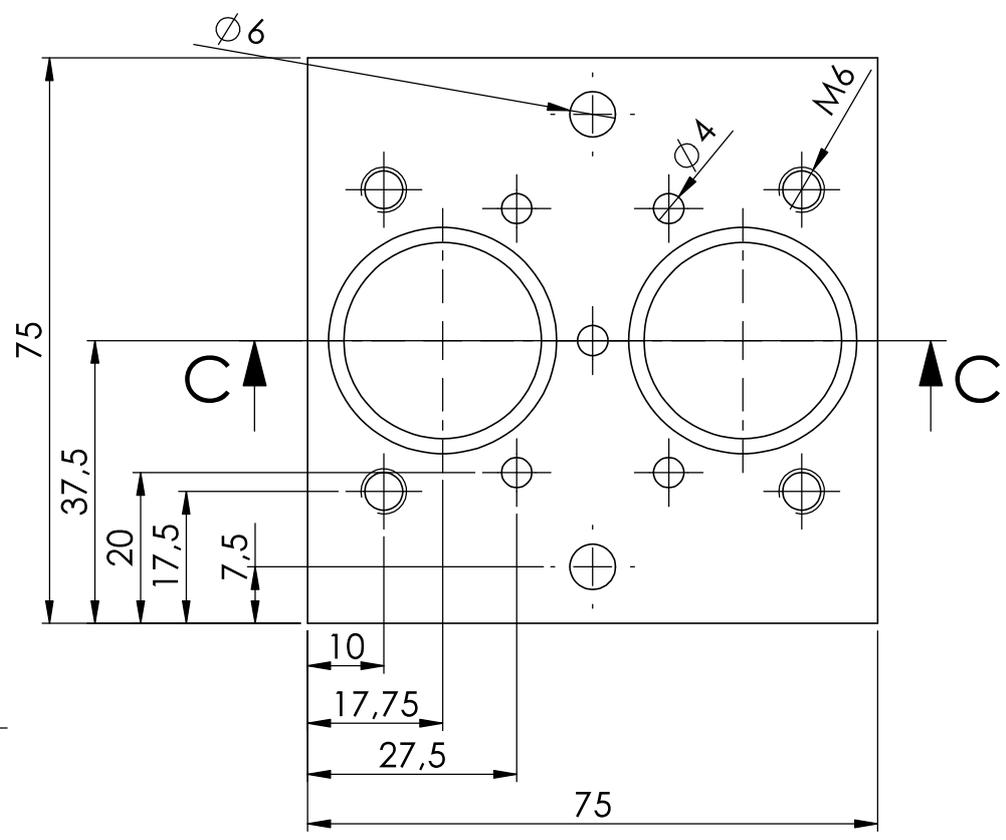
Dibujado: Tomás Baldi Boleda	Grupo: PhD	Hoja: P03 - Placa expulsor			
Revisado: Garcia Granada, A.A.		de fichero: Molde.SLDDRW		Material: AISI 304	
Fecha de entrega: 06/09/2021		Peso: 1623.27gr.	Formato: DIN A3	Escala: 1:1	Ctdad.: x
 PERSONA CIENCIA EMPRESA Universitat Ramon Llull		ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano			Proyección:  HOJA 4 / 12

A



SECCIÓN C-C

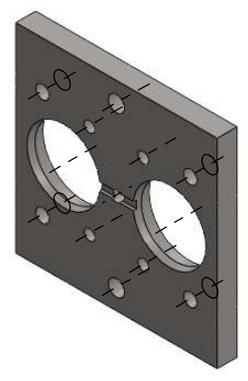
B

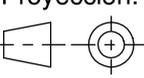


C

D

E



Dibujado: Tomás Baldi Boleda	Grupo: PhD	Hoja: P02 - Placa discos de fichero: Molde.SLDDRW			
Revisado: Garcia Granada, A.A.		Material: Acero 1.4301	Ctdad.: X		
 PERSONA CIENCIA EMPRESA Universitat Ramon Llull	Fecha de entrega: 06/09/2021	Peso: gr.	Formato: DIN A4	Escala: 1:1	Proyección:  HOJA 3 / 12
ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano					

1

2

3

4

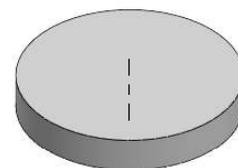
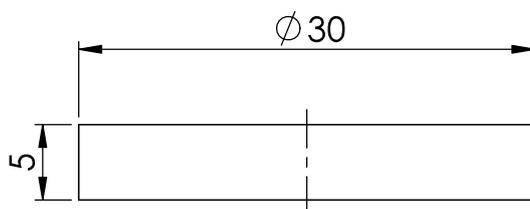
A

B

C

D

E



Dibujado:

Tomás Baldi Boleda

Grupo:

PhD

Hoja:

P04 - Disco metalico

de fichero:

Molde.SLDDRW

Revisado: Garcia Granada, A.A.

Material:

Ctdad.: X



Fecha de entrega:

06/09/2021

Peso:

gr.

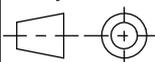
Formato:

DIN A4

Escala:

2:1

Proyección:



PERSONA CIENCIA EMPRESA
Universitat Ramon Llull

ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano

HOJA
5 / 12

1

2

3

4

F

F

1

2

3

4

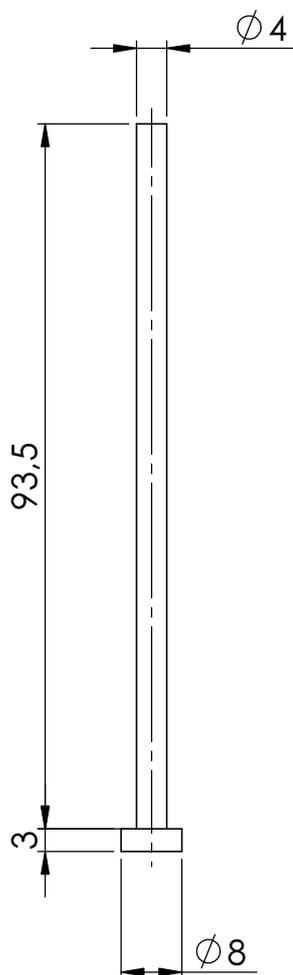
A

B

C

D

E



Dibujado:

Tomás Baldi Boleda

Grupo:

PhD

Hoja: P05 - Expulsor

de fichero: Molde.SLDDRW

Revisado: Garcia Granada, A.A.

Material:

Ctdad.: X



Fecha de entrega:

06/09/2021

Peso:

gr.

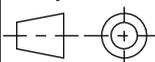
Formato:

DIN A4

Escala:

1:1

Proyección:



ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano

HOJA
6 / 12

1

2

3

4

F

F

1

2

3

4

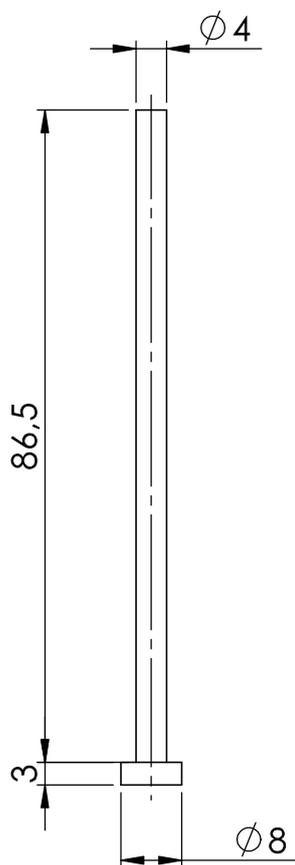
A

B

C

D

E



Dibujado:

Tomás Baldi Boleda

Grupo:

PhD

Hoja: P06 - Expulsor corto

de fichero: Molde.SLDDRW

Revisado: Garcia Granada, A.A.

Material:

Ctdad.: X



Fecha de entrega:

06/09/2021

Peso:

gr.

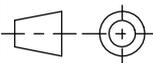
Formato:

DIN A4

Escala:

2:1

Proyección:



PERSONA CIENCIA EMPRESA
Universitat Ramon Llull

ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano

HOJA
7 / 12

1

2

3

4

F

F

1

2

3

4

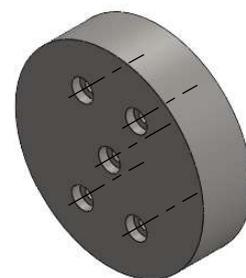
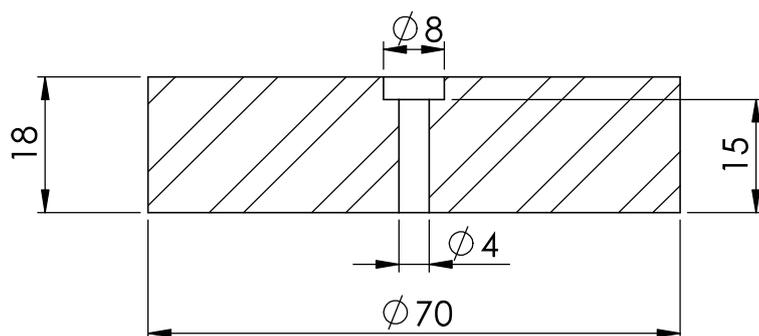
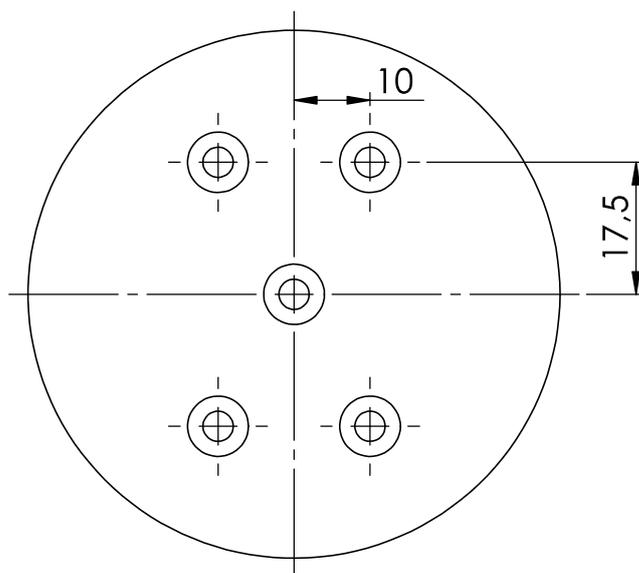
A

B

C

D

E



Dibujado:

Tomás Baldi Boleda

Grupo:

PhD

Hoja:

P07 - Matriz expulsor

de fichero:

Molde.SLDDRW

Revisado: Garcia Granada, A.A.

Material:

Ctdad.: X



Fecha de entrega:

06/09/2021

Peso:

gr.

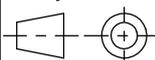
Formato:

DIN A4

Escala:

1:1

Proyección:



PERSONA CIENCIA EMPRESA
Universitat Ramon Llull

ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano

HOJA
8 / 12

1

2

3

4

F

F

1

2

3

4

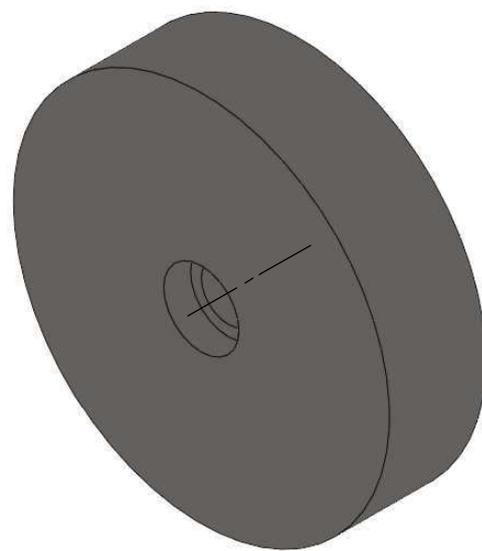
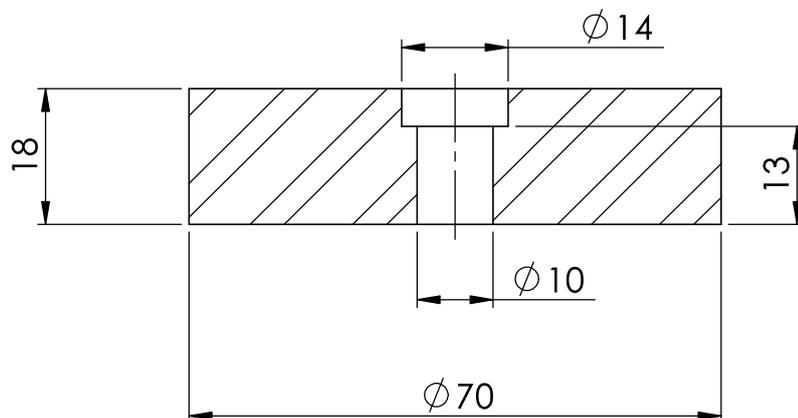
A

B

C

D

E



Dibujado:

Tomás Baldi Boleda

Grupo:

PhD

Hoja:

P08 - Matriz trasera

de fichero:

Molde.SLDDRW

Revisado: Garcia Granada, A.A.

Material:

Ctdad.: X



Fecha de entrega:

06/09/2021

Peso:

gr.

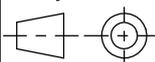
Formato:

DIN A4

Escala:

1:1

Proyección:



PERSONA CIENCIA EMPRESA
Universitat Ramon Llull

ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano

HOJA
9 / 12

1

2

3

4

F

F

1

2

3

4

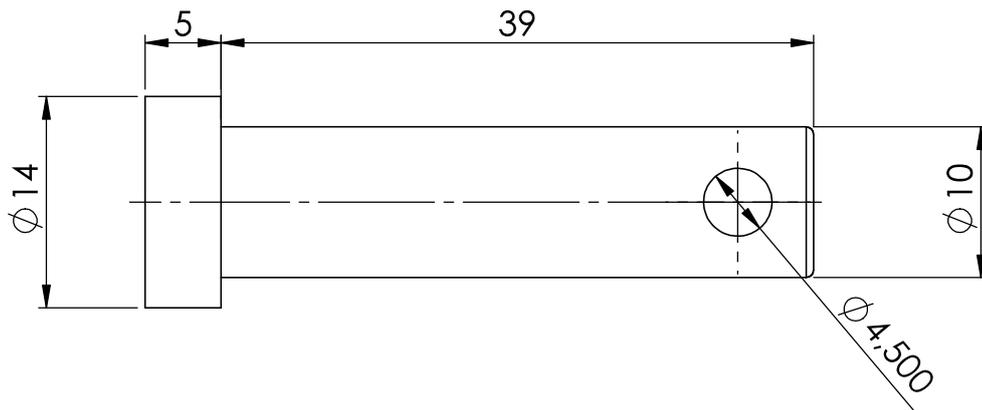
A

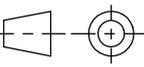
B

C

D

E



Dibujado: Tomás Baldi Boleda	Grupo: PhD	Hoja: P09 - Guia expulsor de fichero: Molde.SLDDRW			
Revisado: Garcia Granada, A.A.		Material:		Ctdad.: X	
 PERSONA CIENCIA EMPRESA Universitat Ramon Llull	Fecha de entrega: 06/09/2021	Peso: gr.	Formato: DIN A4	Escala: 2:1	Proyección:  HOJA 10 / 12
ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano					

1

2

3

4

F

F

1

2

3

4

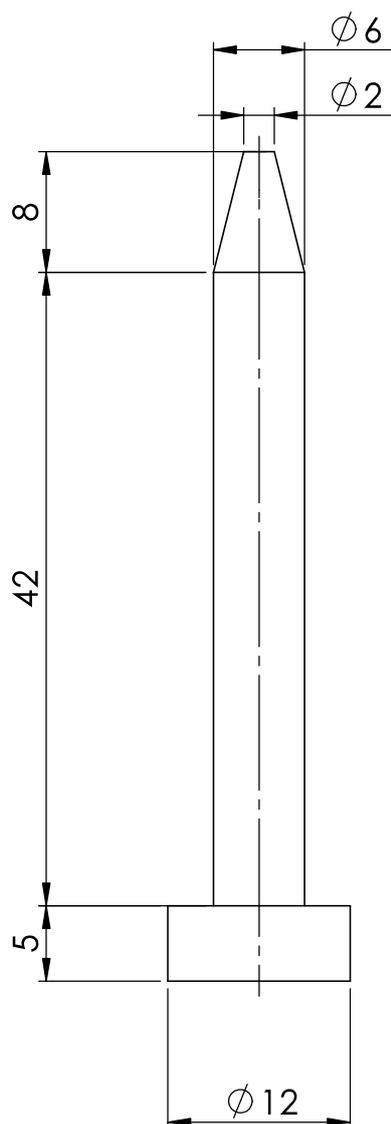
A

B

C

D

E



Dibujado:

Tomás Baldi Boleda

Grupo:

PhD

Hoja:

P10 - Pin guiado

de fichero:

Molde.SLDDRW

Revisado: Garcia Granada, A.A.

Material:

Ctdad.: X



Fecha de entrega:

06/09/2021

Peso:

gr.

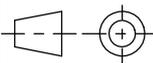
Formato:

DIN A4

Escala:

2:1

Proyección:



PERSONA CIENCIA EMPRESA
Universitat Ramon Llull

ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano

HOJA
11 / 12

1

2

3

4

F

F

1

2

3

4

A

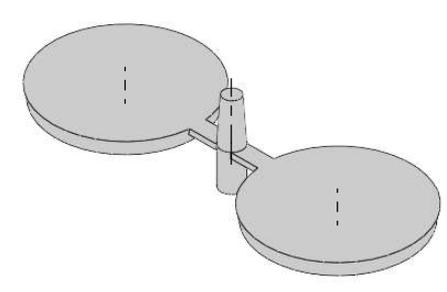
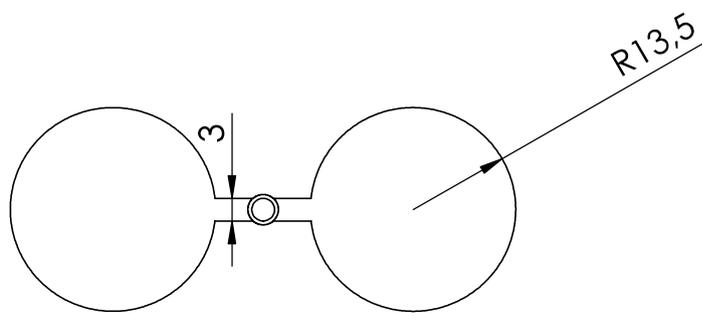
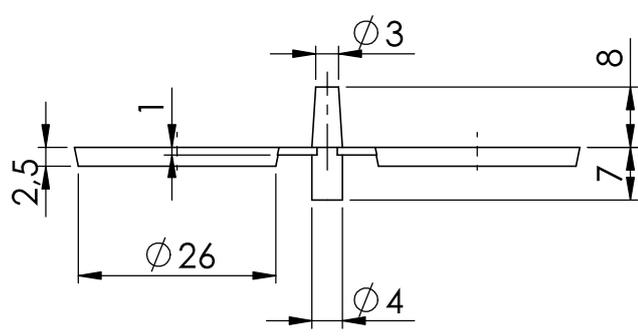
B

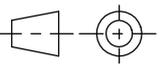
C

D

E

F



Dibujado: Tomás Baldi Boleda		Grupo: PhD	Hoja: P11 - Pieza inyectada			
Revisado: Garcia Granada, A.A.		Material:			Ctdad.: X	
 PERSONA CIENCIA EMPRESA Universitat Ramon Llull	Fecha de entrega: 06/09/2021	Peso: gr.	Formato: DIN A4	Escala: 1:1	Proyección: 	
	ATENCIÓN: no deducir cotas por medio de medición directa del plano					HOJA 12 / 12

1

2

3

4