



Sveučilište u Zagrebu

GRAFIČKI FAKULTET

Tomislav Cigula

**KVALITATIVNA ANALIZA SLOBODNIH
POVRŠINA TISKOVNIH FORMI**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2011



University of Zagreb

FACULTY OF GRAPHIC ARTS

Tomislav Cigula

**QUALITY ANALYSIS OF THE
NONPRINTING AREAS ON
PRINTING PLATES**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2011



Sveučilište u Zagrebu

GRAFIČKI FAKULTET

TOMISLAV CIGULA

KVALITATIVNA ANALIZA SLOBODNIH POVRŠINA TISKOVNIH FORMI

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Dr. sc. Miroslav Gojo, red. prof.

Dr. sc. Dubravko Risović, viši znanstveni suradnik

Zagreb, 2011



Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF GRAPHIC ARTS

TOMISLAV CIGULA

**QUALITY ANALYSIS OF THE
NONPRINTING AREAS ON
PRINTING PLATES**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Dr. sc. Miroslav Gojo, full professor

Dr. sc. Dubravko Risović, senior research associate

Zagreb, 2011

UDK BROJ: 655.226:655.344

Povjerenstvo za ocjenu i obranu doktorske disertacije:

1. doc. dr. sc. Sanja Mahović Poljaček, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, predsjednica
2. prof. dr. sc. Miroslav Gojo, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, mentor
3. dr. sc. Dubravko Risović, Institut „Ruđer Bošković“, mentor
4. prof. dr. sc. Diana Milčić, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, članica
5. doc. dr. sc. Regina Fuchs-Godec, Univerza v Mariboru, Fakultet za kemijo in kemijsko tehnologijo, vanjska članica
6. prof. dr.sc. Željka Barbarić - Mikočević, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, zamjenska članica
7. prof. dr. sc. Dragoljub Novaković, Sveučilište u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, zamjenski vanjski član

Datum obrane doktorske disertacije: 5. prosinca 2011.g.

Mjesto obrane doktorske disertacije: Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet

Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije donijelo je sljedeću odluku:

„Obranio – jednoglasnom odlukom Povjerenstva“

Zagreb, 5. prosinca 2011.

... bili ste tu kad je bilo najpotrebnije ...

Srdačno zahvaljujem svojim mentorima, prof. dr.sc. Miroslavu Gojo i dr.sc. Dubravku Risoviću, višem znanstvenom suradniku na iskazanoj podršci, konstruktivnim raspravama te brojnim savjetima.

Veliko hvala doc. dr.sc. Sanji Mahović Poljaček na prijateljskim savjetima i pruženoj podršci, doc. dr.sc. Regini Fuchs-Godec na potpori i savjetima u postavljanju elektrokemijske analize, te prof. dr.sc. Diani Milčić na korisnim savjetima i potpori.

Zahvaljujem gđinu Dušanu Žbogar (Cinkarna Celje) na pomoći i uzorcima za istraživanje i dipl. biologu Milošu Bokorovu (Univerzitet Novi Sad, Univerzitetski Centar za Elektronsku Mikroskopiju) na SEM snimkama i EDS analizi uzoraka.

Hvala roditeljima na razumijevanju, njima posvećujem ovaj rad.

Sažetak

U svim višefaznim proizvodnim procesima uspješan završetak jedne faze osnovni je preduvjet za kvalitetan nastavak. Sukladno tome, kvalitetno izrađena tiskovna forma ima jedan od najznačajnijih utjecaja na kvalitetu konačnog grafičkog proizvoda.

Proces izrade tiskovne forme u osnovi se sastoji od izlaganja tiskovne forme elektomagnetskom zračenju definirane valne duljine, te kemijskog otapanja željenih dijelova fotoaktivnog sloja s njene površine.

Cilj ovog istraživanja je bio da se odredi utjecaj vremena razvijanja i kemijskog sastava razvijачa na površinska svojstva tiskovne forme, ukazati na prihvatljivost metodologije istraživanja, te mogućnost određivanja optimalnih uvjeta izrade tiskovne forme.

Ispitani uzorci konvencionalne tiskovne forme obrađeni su u otopinama NaOH različitih koncentracija (0,2, 0,45 i 0,7 mol dm^{-3}) i razvijeni u različitim vremenskim intervalima (od 5 do 29 s) sukcesivno povećavajući vrijeme razvijanja za 4 sekunde. Površine ispitivanih uzoraka analizirane su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), fraktalnom analizom, kontaktnim mjerenjem hrapavosti, kemijski sastav analiziran je *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*-om (EDS). Dielektrična svojstva površine određena su impedancijskom spektroskopijom, a slobodna površinska energija mjerenjem kontaktnog kuta referencijskih tekućina.

Rezultati istraživanja su pokazali da obadva istražena parametra imaju značajan utjecaj na površinska svojstva slobodnih površina ispitivanih tiskovnih formi. Pri kratkom vremenu razvijanja uz malu koncentraciju NaOH vidljivi su ostaci fotoaktivnog sloja, a pri visokim koncentracijama NaOH i dužem vremenu razvijanja dolazi do otapanja aluminijevog oksida.

Provedena istraživanja dokazala su nužnost multidisciplinarnog pristupa istraživanju procesa koji se odvijaju na površini aluminijevog oksida obzirom da se zbirnim rezultatima daje potpuni uvid u mehanizme koji se odvijaju tijekom procesa razvijanja. Nadalje, uporaba razvijачa većih koncentracija (0,45 i 0,7 mol dm^{-3}), usprkos tome što kod njih nisu uočene značajnije promjene svojstava slobodnih površina, neprihvatljiva je pri strojnom razvijanju tiskovnih formi zbog vrlo kratkog vremena razvijanja.

Ključne riječi

aluminijev oksid, karakterizacija površina, kemijska obrada, ofsetna tiskovna forma

Abstract

Multiphase processes are specific by the fact that final product quality level is depending on the quality level of any phase. In the graphic reproduction process is the quality of the plate making process one of the most influential parameters which determines quality level of the final product.

The plate making process basically consists of two processes, exposure - the printing plate is irradiated with defined electromagnetic radiation and developing - chemical dissolving of predefined parts of photoactive layer from the printing plate surface.

The aim of this research was to determine influence of the developing time and developer composition on the surface characteristics of the lithographic printing plate, to show acceptability of the proposed research methodology and to determine optimal value of investigated parameters.

The plate samples were processed in NaOH solutions with various molar concentrations (0.2, 0.45 and 0.7 mol dm^{-3}) by altering developing time from 5 to 29 seconds with step of 4 seconds. The printing plate's surfaces were analysed by Scanning Electron Microscopy (SEM), determination of fractal dimension, contact stylus profilometry. Chemical analysis of the surfaces was made by *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* (EDS), dielectric properties of the surfaces were determined by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Surface free energy was determined by measuring contact angle of referent liquids.

Results of the research showed significant influence of both investigated parameters on the surface properties of the printing plates used in this research. Shorter developing time and lower concentration of NaOH in developer cause incomplete removal of the photoactive layer, while higher values of both parameters cause dissolution of the aluminium-oxide.

This research has proved that complete determination of the processes which occur during developing process is only possible when using several measuring methods. Developers with higher concentration of NaOH (0.45 i 0.7 mol dm^{-3}) could not be used in machine-developing as longer developing time causes larger degradation of printing plate's surface properties.

Key words

aluminium-oxide, surface characterisation, chemical processing, offset printing plate

SADRŽAJ

1 UVOD	1
1.1 Svrha istraživanja	2
1.2 Cilj istraživanja i metodologija	4
2 TEORIJSKI DIO	6
2.1 Tiskovna forma za plošni tisak.....	7
2.1.1 Materijali za izradu tiskovne forme	7
2.1.1.1 Litografski kamen	7
2.1.1.2 Metalne tiskovne forme.....	8
2.1.2 Aluminiј	9
2.1.2.1 Svojstva i dobivanje aluminiја	11
2.1.2.2 Svojstva oksida i oksihidroksida aluminiја.....	11
2.1.2.3 Obrada aluminiја za izradu ofsetnih tiskovnih formi	14
2.1.2.4 Anodizacija aluminiја	16
2.1.2.5 Anodizacija u pripremi aluminiја za izradu tiskovnih formi	18
2.2 Postupak izrade ofsetne tiskovne forme.....	21
2.2.1 Konvencionalni postupak izrade ofsetne tiskovne forme	21
2.2.2 Digitalni (<i>Computer to Plate</i>) postupak izrade ofsetne tiskovne forme.....	22
2.2.2.1 <i>Computer to Conventional Plate</i> (CtCP)	24
3 EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1 Pristup istraživanju	26
3.2 Plan istraživanja	28
3.3 Mjerne metode.....	30
3.3.1 Analiza površina pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM)	30
3.3.2 Analiza fraktalnosti površina	31
3.3.3 Analiza teksture tiskovnih formi	35
3.3.3.1 Parametri hrapavosti.....	38
3.3.4 <i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i> (EDS).....	48
3.3.5 Impedancijska spektroskopija	51
3.3.6 Površinske pojave.....	60
3.3.6.1 Slobodna površinska energija.....	60
3.3.6.2 Interakcija krute tvari i tekućine.....	62
3.3.6.3 Određivanje slobodne površinske energije	64
3.4 Korišteni materijali i mjerni uređaji	67
3.4.1 Korišteni mjerni uređaji	67
3.4.2 Priprema tiskovne forme	69
3.4.3 Izvedba mjerenja	72

4 REZULTATI	75
4.1 Rezultati analize SEM snimaka.....	76
4.2 Rezultati određivanja fraktalne dimenzije.....	82
4.3 Rezultati mjerenja hrapavosti površine.....	83
4.4 Rezultati određivanja EDS-a.....	88
4.5 Rezultati određivanja spektara impedancije.....	92
4.5.1 Nyquist dijagram.....	92
4.5.2 Bode dijagram.....	94
4.5.3 Bode fazni dijagram.....	97
4.6 Rezultati mjerenja kontaktnog kuta i određivanja slobodne površinske energije.....	100
4.6.1 Rezultati mjerenja kontaktnog kuta referentnih tekućina.....	100
4.6.2 Rezultati izračuna slobodne površinske energije, njene polarne i disperzne komponente.....	103
4.6.3 Rezultati mjerenja kontaktnog kuta otopine za vlaženje.....	107
5 RASPRAVA	109
5.1 Analiza snimaka slobodnih površina tiskovne forme dobivenih pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM-om).....	110
5.2 Analiza rezultata fraktalne dimenzije.....	112
5.3 Analiza rezultata određivanja parametara hrapavosti.....	114
5.4 Analiza rezultata određivanja kemijskog sastava određenog EDS-om.....	119
5.5 Analiza rezultata spektara impedancije.....	124
5.6 Analiza rezultata određivanja kontaktnog kuta i slobodne površinske energije.....	127
6 ZAKLJUČCI	133
7 LITERATURA	138

1 UVOD

1.1 Svrha istraživanja

Plošni tisak temelji se na selektivnom kvašenju površina na tiskovnoj formi što ukazuje na nužnost formiranja i zadržavanja suprotnih fizikalno-kemijskih osobina slobodnih i tiskovnih površina u tijeku izrade i eksploatacije tiskovne forme.

Najčešće korištene tiskovne forme su izrađene od aluminijske folije koja se mehanički, kemijski i elektrokemijski obrađuje da bi se postigla površinska svojstva i izgradio sloj aluminijevog oksida pogodan za dobru adsorpciju vodene otopine za vlaženje.

Tako pripremljena površina se oslojava fotoaktivnim slojem koji ima hidrofobna i oleofilna svojstva, te prihvaća bojilo u procesi otiskivanja. U procesu izrade tiskovne forme fotoaktivni sloj se izlaže djelovanju definiranog izvora elektromagnetskog zračenja, koji ga kemijski mijenja i čini topljivim (pozitivski slojevi) ili netopljivim (negativski slojevi) u određenom otapalu. Nakon procesa osvjetljavanja buduća tiskovna forma podvrgava se procesu razvijanja. Razvijanjem se uklanja topljivi dio fotoaktivnog sloja bez narušavanja hidrofilnih svojstva slobodnih površina, odnosno hidrofobnih i oleofilnih svojstava tiskovnih površina.

Primjenom digitaliziranog procesa izrade tiskovne forme (*Computer to Plate, CtP*) na tržištu su se pojavili fotoaktivni slojevi različitog kemijskog sastava za koje se koriste razvijači prilagođenog kemijskog sastava. Prvobitni CtP sustavi izrade tiskovne forme pretpostavljali su uklanjanje konvencionalnih tiskovnih formi iz uporabe, no mnogi tiskarski sustavi izbjegavali su prelazak na novi sustav izrade tiskovnih formi zbog značajnih financijskih ulaganja u novi sustav, ali i nepoznanice koju donosi novi tip tiskovne forme u proces reprodukcije. Proizvođači uređaja za ispis tiskovnih formi (*platesetter*) prilagodili su se tom otporu i osmislili sustave koji omogućavaju digitalni postupak izrade tiskovne forme, pri tome ispis može biti na CtP (UV CtP), ili na konvencionalnoj tiskovnoj formi (*Computer to Conventional Plate, CtCP*).

Pozitivske diazo tiskovne forme najčešće su korištene u konvencionalnim sustavima izrade tiskovne forme, te su stoga one najčešće primijenjene u CtCP sustavu. Diazo pozitivski fotoaktivni sloj je nakon izlaganja elektromagnetskom zračenju topljiv u izuzetno lužnatoj otopini ($\text{pH} \approx 13$).

Imajući u vidu amfoteran karakter aluminijevog oksida (topljiv u kiselinama i lužinama), ukazuje se potreba za određivanjem utjecaja procesa te preciznim podešavanjem parametara procesa razvijanja tiskovnih formi.

Određivanje parametara procesa izrade tiskovne forme dosad se uglavnom usmjeravalo na praćenje tiskovnih površina definiranjem niza raznih elemenata u pozitivu ili negativu, no istraživanja i određivanje procesa koja uzimaju u obzir kvalitetu i promjene strukture slobodnih površina nisu značajno obrađena.

Dosad provedena preliminarna istraživanja ukazala su na utjecaj nekih parametara procesa razvijanja na slobodne površine tiskovne forme, te usmjerila ovo istraživanje u određivanje dvaju parametara razvijачa, količinska koncentracija natrijevog ili kalijevog hidroksida od kojeg je pripremljen razvijач, te vremena razvijanja, uz zadržavanje ostalih parametara razvijanja konstantnim, s ciljem optimizacije izdvojenih parametara.

1.2 Cilj istraživanja i metodologija

Istraživanje je usmjereno na određivanje optimalne količinske koncentracije otopine razvijača, te vremena razvijanja.

Metodologija

U tom smislu pratit će se promjena površinskih svojstava mikrostrukture slobodnih površina tiskovne forme, te izabranim metodama odrediti njihovu promjenu kako da bi se omogućilo potpuno shvaćanje procesa koji se odvijaju prilikom razvijanja, kao i njihov utjecaj na funkcionalnost slobodnih površina u procesu eksploatacije tiskovne forme izabranim će se metodama pratiti promjena površinskih svojstava mikrostrukture slobodnih površina tiskovne forme.

Za analizu teksture površina tiskovnih formi provest će se kontaktna mjerenja hrapavosti površine. Provedena ispitivanja dat će uvid u površinsku teksturu aluminijskog oksida, njegove promjene kao posljedice procesa razvijanja.

Analiza površina pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) najviše se primjenjuje u slučajevima kada je neophodna strukturalna karakterizacija veličina iz mikrometarskih i sub-mikrometarskih skala. Očekuje se da će vizualna analiza SEM snimaka i određivanje fraktalne dimenzije omogućit uočavanje nepravilne strukture površina na uzorcima tiskovnih formi.

EDS (*Energy-dispersive X-ray spectrometry*) spektrometrija omogućit će detektiranje promjena kemijskog sastava na tiskovnoj formi te tako doprinjeti razjašnjavanju kemijskih procesa koji se odvijaju u interakciji razvijač-aluminijski oksid.

Da bi se ustanovila dielektrična svojstva prevlake aluminijskog oksida na površini tiskovnih formi koristit će se specifična elektrokemijska mjerna metoda koja može dati kvantitativnu ocjenu kapaciteta u slojevima oksida. Riječ je o elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji, analitičkoj metodi, koja je prikladna za karakterizaciju izolacijskih slojeva koji se nalaze na električki provodljivoj podlozi. Provest će se elektrokemijska impedancijska spektroskopija kako bi se utvrdila promjena kapaciteta i otpora u slojevima aluminijskog oksida.

Također će se provesti mjerenja kontaktnog kuta i određivanje slobodne površinske energije, njenog polarnog i disperznog dijela, što utječe na kasniju eksploataciju tiskovne forme u procesu vlaženja tijekom otiskivanja. Dodatno, provest će se kontrolna mjerenja kontaktnog kuta aplikacijom otopine za vlaženje na slobodnim površinama tiskovnih formi. Time će se ukazati na moguću promjenu njihovih fizikalno-kemijska svojstva i kako će takva promjena utjecati na adsorpciju otopine za vlaženje u procesu reprodukcije.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Tiskovna forma za plošni tisak

Glavni predstavnik plošnog tiska je ofset kod kojeg se prijenos bojila sa tiskovne forme na tiskovnu podlogu izvodi preko prijenosnog (ofsetnog) cilindra [1]. geometrijski gledano, kod plošnog tiska tiskovne i slobodne površine su u relativno istoj ravnini, razlika od 2 – 3 mikrometara ne može se izbjeći, no ne utječe na selektivno prihvaćanje bojila [2-4], a razlikuju se po svojim fizikalno-kemijskim svojstvima. Tiskovne površine su hidrofobne i oleofilne, što im u procesu otiskivanja onemogućuje adsorpciju otopine za vlaženje, a pospješuje adsorpciju tiskarske boje. Slobodne površine su hidrofilne, u tijeku otiskivanja na njih se adsorbira otopina za vlaženje koja onemogućava prihvaćanje tiskarske boje (slika 1) [4-5].



Slika 1. Tiskovna forma za plošni tisak nakon nanošenja otopine za vlaženje i bojila

2.1.1 Materijali za izradu tiskovne forme

2.1.1.1 Litografski kamen

Kamenotisak je šire poznat pod nazivom litografija (od grčkih riječi za kamen (*lithos*) i pisanje (*graphos*)). Princip kamenotiska je 1798. godine [6] sasvim slučajno izumio njemački scenarist Alois Senefelder koji je želio pronaći jeftiniji način reprodukcije za svoje scenarije. Otkriće je bilo slučajno stoga što je Senefeldera u trenutku kada je radio na jednoj vrsti bavarskog vapnenca koji je ravan, mekan i porozan (nastao je taloženjem mikroorganizama), majka zamolila da zapiše neku bilješku i on je u brzini, pomoću masne voštane krede, to zapisao u vapnenački kamen što je rezultiralo stvaranjem vapnenačkog sapuna koji u

naknadnoj obradi odbija dušičnu kiselinu koja nagriza samo nezaštićena područja, nepremazana voštanom kredom. Na taj način obrađena površina bila je pogodna za prijenos slike ili teksta na tiskovnu podlogu.

Narednih dvjestotinjak godina plošni tisak se bitno izmijenio, ali je osnovni princip reprodukcije ostao isti. Praktična pogodnost Senefelderovog otkrića bila je vrlo brzo primijećena, te je 1799. godine Senefelder dobio petnaestogodišnje pravo na eksploataciju svojeg otkrića. Samo godinu nakon što je izradio model za automatiziranu reprodukciju, 1817. godine u SAD-u je realizirana prva reprodukcija litografskim kamenom [7].

2.1.1.2 Metalne tiskovne forme

Tiskovne forme za plošni tisak mogu se izraditi od jednog ili više metala. Višemetalne tiskovne forme sastoje se od najmanje dva metala (bimetalne) od kojih jedan metal predstavlja tiskovne, a drugi slobodne površine, tj. pokazuju hidrofobna odnosno hidrofilna svojstva. Iako čisti metali nemaju polarnu građu i prema tome imaju hidrofobna svojstva, postoji razlika u mogućnosti hidrofilizacije, odnosno hidrofobizacije pojedinih metala za izradu tiskovnih formi. Za izradu višemetalnih tiskovnih formi koriste se bakar, cink i mjed za izgradnju tiskovnih površina odnosno nikal, antikorozivni čelik, aluminij i krom za izgradnju slobodnih površina [8]. Višemetalne tiskovne forme omogućuju povišenu kvalitetu reprodukcije, imaju veću otpornost na habanje u odnosu na monometalne, ali izrada ovog tipa tiskovnih formi zahtijeva kompleksnije procese, te se stoga rjeđe koriste.

Monometalne tiskovne forme su izgrađene od jednog materijala, danas najčešće aluminija. Budući da ni jedna metalna površina nije istovremeno hidrofilna i hidrofobna, za izradu ofsetnih tiskovnih formi posebno se obrađuju slobodne površine koje su izrađene od aluminijevog oksida, a posebno tiskovne površine koje tvori fotoaktivni sloj. Iako aluminij spontano oksidira kisikom iz zraka, procesom anodne oksidacije na površini aluminija stvara se oksidni sloj određene debljine i svojstava. Zbog svoje porozne strukture, takav će aluminijev oksid u procesu nanošenja fotoaktivnog sloja omogućiti njegovu bolju adheziju na površini, a ujedno će utjecati i na bolju adsorpciju otopine za vlaženje na tijekom reprodukcije. Prije procesa anodne oksidacije površina aluminijske folije se zrnča

(nahrpavljuje) što dodatno pozitivno utječe na adheziju fotoaktivnog sloja i adsorpciju otopine za vlaženje u procesu tiska.

2.1.2 Aluminij

Glavni materijal koji se danas koristi za izradu ofsetnih tiskovnih formi je aluminij najčešće u obliku folija (od 0,1 do 0,5 mm) i limova (od 0,5 do 1 mm). Aluminij je jedan od najrasprostranjenijih elemenata na Zemlji (nakon kisika i silicija, s težinskim udjelom od 8,1 %), a zbog svojih svojstava je jedan od najvažnijih tehničkih metala. Mala gustoća, visoka termička i električna provodljivost omogućavaju mu veoma širok spektar primjene. Čisti aluminij je najčešće premale tvrdoće, i nije pogodan za industrijsku primjenu. Stoga se najčešće koristi kao legura, sastavljena od 99,5 % Al uz 0,5 % dodataka (najčešće Si, Fe, Cu, Mg, Cr, Zn, Ti, Ga). Dodaci osiguravaju aluminijskoj leguri veću tvrdoću, elastičnost, relativnu rastezljivost i bolju čvrstoću, proširujući industrijsku uporabu aluminija [9], a u grafičkoj reprodukciji bolja funkcionalna svojstva u ofsetnom tisku [10].

Kako je aluminij izrazito elektronegativan (-1,66 V), ne može se očekivati velika otpornost prema koroziji. No, unatoč toj činjenici, aluminij pokazuje visoku postojanost na zraku, u vodi, a djelomično u kiselim i lužnatim sredinama. Činjenica da je relativno postojan na zraku ili u neutralnim otopinama objašnjava se stvaranjem čvrstog nevidljivog filma hidratiziranog aluminijevog oksida na površini metala. Ako se taj film ošteti, spontano se obnavlja, što uzrokuje relativne teškoće u elektrokemijskom prevlačenju površine aluminija i njegovom lemljenju. Spontano stvoreni oksidni film topljiv je u jakim kiselinama i lužinama, pa njihovim djelovanjem dolazi do otapanja aluminija uz razvijanje vodika.

U neutralnim otopinama dolazi do točkaste (*pitting*) korozije aluminija koja se ubrzava u nazočnosti klorovih (Cl⁻) iona. U prirodnim vodama *pitting* korozija aluminija najbolje se objašnjava mehanizmom kombiniranog djelovanja kalcijeva bikarbonata (prolazna tvrdoća), otopljenog kisika (kao katodnog depolarizatora), klorovih iona i iona plemenitih metala (stvara se glavanski članak zbog metala različitih elektrodnih potencijala). Zbog toga nazočnost malih količina otopljenog bakra (oko 0,01 ppm) izaziva u znatnoj mjeri *pitting* koroziju aluminija u vodovodnim vodama. Produkti korozije sastoje se uglavnom od vodika i

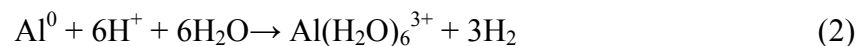
porozne mase aluminijevih oksida nastalih najvjerojatnije hidrolizom aluminijevih soli, koje su primarni produkti reakcije.

Koroziona stabilnost oksidnih slojeva, koji se radi zaštite, ali i drugih tehničkih razloga, može nanijeti na aluminij kemijskim ili elektrokemijskim postupcima, daje daljnja povoljna svojstva samom aluminiju i proširuje njegovu primjenu, naročito u području grafičke tehnologije za izradu tiskovnih formi za ofsetni tisak [11].

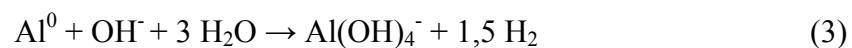
U kemijskim reakcijama aluminij sudjeluje kao elektron-donor, a svoje spojeve tvori isključivo u oksidacijskom stupnju (+3). Prema tome, jednoznačno je određen kao trovalentan, pa u reakcije ulazi u ionskom obliku Al^{3+} [12]:



Aluminij ima amfoteran karakter, odnosno reagira s otopinama kiselog i lužnatog karaktera. Međutim, reakcije s kiselinama su selektivne, jer oksidativne kiseline, bez obzira na koncentraciju, spontano na površini aluminijske stvaraju zaštitni oksidni sloj koji sprečava daljnju reakciju, odnosno otapanje. S druge strane, neoksidirajuće kiseline razaraju oksidni sloj nakon čega slijedi otapanje metalnog aluminijske. Kao produkt te reakcije nastaje hidratizirani Al^{3+} -ion:



Otapanjem u lužnatim otopinama nastaju odgovarajući aluminati, također uz razvijanje vodika:



2.1.2.1 Svojstva i dobivanje aluminija

U periodnom sustavu elemenata aluminij (Al) se nalazi u IIIB skupini zajedno sa borom (B), galijem (Ga), indijem (In) i talijem (Tl). Na njegova specifična svojstva i svojstva njegovih spojeva utječe njegov položaj u periodnom sustavu, kao i elektronska konfiguracija: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Aluminij, kao i ostali elementi iz skupine IIIB, ima samo jedan nespareni elektron u posljednjoj orbitali, što je razlog relativno velikog afiniteta aluminija prema ulasku u kemijsku reakciju. Mali koeficijent elektronegativnosti, koji iznosi 1.5 ukazuje na nepostojanje spojeva s negativnim oksidacijskim stupnjem. Međutim, aluminij vrlo lako prelazi iz elementarnog stanja u viši oksidacijski stupanj (+3), u kojem tvori većinu svojih spojeva. Dokaz tome je njegov redoks potencijal koji iznosi $E^0 = -1,66 \text{ V}$, prema reverzibilnoj vodikovoj elektrodi kod 25°C .

Aluminij se u prirodi ne pojavljuje u elementarnom stanju. Najveće količine aluminija se nalaze u raznim alumosilikatima (tinjci i glinenci). Za industrijsko dobivanje aluminija upotrebljava se boksit. Boksit je sastavljen od aluminijevih hidroksida, kao što su bemit i dijaspor ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i hidrargilit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), te je obično onečišćen različitim količinama hidratiziranih oksida željeza(III) i silicija. Kako se aluminij dobiva elektrolizom otopine čistog aluminij(III)-hidroksida u rastaljenom kriolitu, postupak za njegovo dobivanje podjeljen je na dva stupnja, gdje se u prvom stupnju (najčešće po Bayerovom postupku) dobiva čisti Al_2O_3 , a zatim se elektrolizom dobiva aluminij [13].

2.1.2.2 Svojstva oksida i oksihidrata aluminija

Za funkcionalna svojstva površina ofsetnih tiskovnih formi od niza spojeva aluminija svakako je najznačajniji aluminijev oksid. Spojevi aluminija oksidnog i oksihidratnog karaktera, bez obzira da li su nastali spontano ili kemijski, odnosno elektrokemijski predmet su istraživanja mnogih autora, jer je njihov značaj u interakciji aluminija s raznim medijima vrlo izražen.

Al_2O_3 se u prirodi javlja kao mineral korund, a s različitim dodacima može poslužiti kao drago kamenje. U slučaju da se kao nečistoća u tragovima nalazi kobalt, obojen je modro i

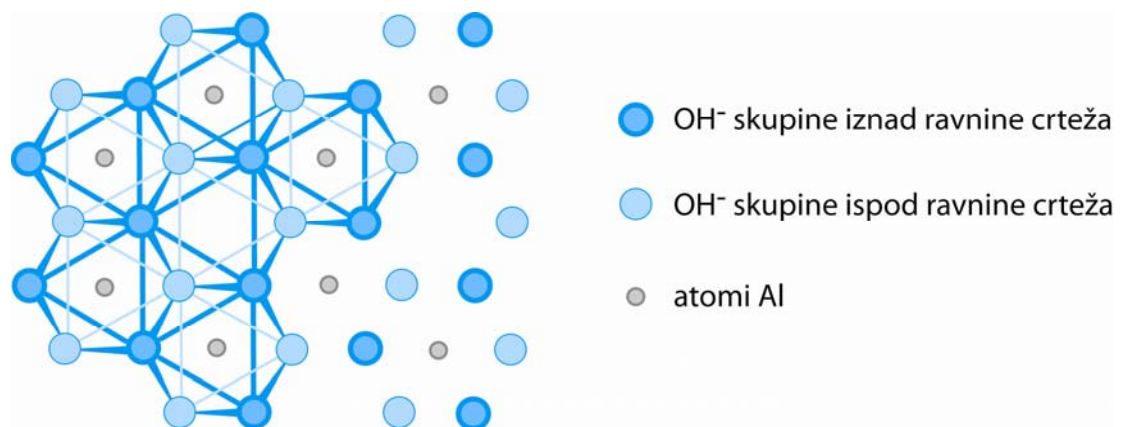
naziva se safir, a ako je onečišćen tragovima kroma, obojen je crveno te se naziva rubinom. Korund koji je zelene boje naziva se orijentalnim smaragdnom, ljubičaste orijentalnim ametistom, a žute orijentalnim topazom. Korund je treća najtvrdža poznata prirodna tvar odmah poslije dijamanta i karborunda.

Kristalografska struktura korunda (α - Al_2O_3), je gusta heksagonska rešetka kisikovih iona u kojoj su dvije trećine oktaedarskih šupljina zauzete Al^{3+} -ionima. Druga struktura, γ - Al_2O_3 sa strukturom tipa spinela nastaje dehidratacijom hidroksida pri nižoj temperaturi. Zagrijavanjem iznad $1000^\circ C$ γ - Al_2O_3 prelazi u α - Al_2O_3 . Postojanje treće modifikacije Al_2O_3 , tzv. β - Al_2O_3 nije potvrđeno, ali je ustanovljeno da takva forma Al_2O_3 sadrži alkalijske metale i da se može prikazati formulom $Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$, sa strukturom koja je vrlo slična strukturi spinela.

Al_2O_3 se upotrebljava, osim za dobivanje aluminija, za izradu vatrootalnih opeka (korund-kamenje) i za izradu kemijskog posuđa otpornog na visoke temperature.

Dodatkom lužine otopini koja sadrži Al^{3+} -ione, taloži se voluminozni aluminijev hidroksid, $Al(OH)_3$ s promjenljivim sadržajem vode. Duljim stajanjem polako, a zagrijavanjem brže, amorfni aluminijev hidroksid prelazi u kristalizirani $Al(OH)_3$. Postoje dva definirana oblika ovog hidroksida: α -hidroksid (bajerit) i γ -hidroksid (hidrargilit i gibsit).

Osim hidroksida postoji i oksi-hidroksid, $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Oksi-hidroksid se također javlja u dva definirana oblika: α -oksi-hidroksid (dijaspor) i γ -oksi-hidroksid (bemit). α - i γ -hidroksidi i oksi-hidroksidi imaju isti sastav, ali se razlikuju po kristalografskoj strukturi.



Slika 2. Idealizirani dio jednog sloja $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

Hrvatski boksiti sadrže najviše dijaspora, iako se ponegdje u njihovu sastavu nađe i hidrargilit. Uglavnom se u boksitu mogu naći svi navedeni oblici hidroksida i oksihidroksida aluminijska, osim bajerita.

Struktura hidrargilita je slojevita, a idealizirani dio jednog sloja $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ prikazan je na slici 2.

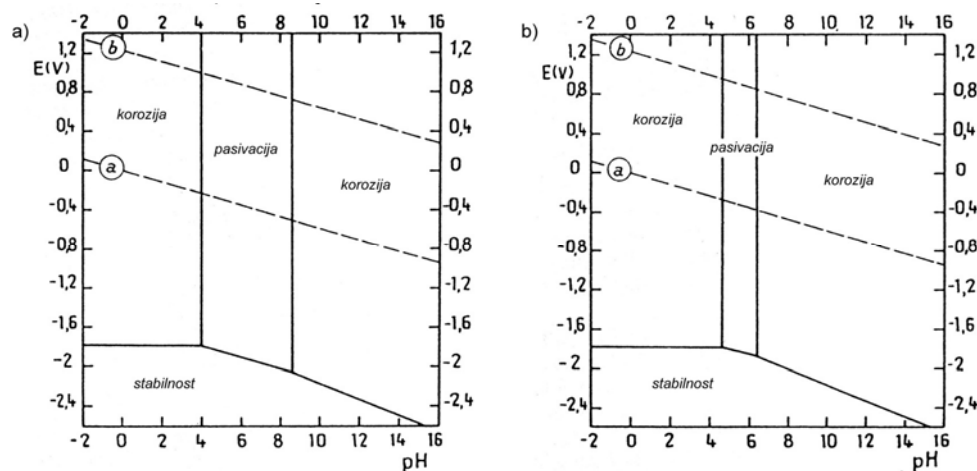
Dijaspor, $\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$ ima analognu strukturu, tj. svaki atom aluminijska okružen je sa šest atoma kisika. No, kod dijaspora su sve oktaedarske rupe zauzete atomima aluminijska. Struktura bemit, $\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$, se razlikuje od strukture dijaspora po tome da atomi kisika nisu tako gusto složeni i tvore nepravilan oktaedar oko atoma aluminijska. U takvoj strukturi se u neposrednoj okolini atoma Al nalaze četiri atoma kisika.

Svi navedeni oblici hidroksida i oksihidroksida dehidracijom daju odgovarajuće oblike Al_2O_3 . Dehidracijom dijaspora, $\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$, nastaje izravno $\alpha-Al_2O_3$ (korund) obzirom da su i u korundu atomi kisika raspoređeni na isti način. Dehidracijom γ -hidroksida nastaje prvo γ -oksihidroksid (bemit), ali se dehidracijom bemit ne dobiva izravno $\gamma-Al_2O_3$ sa strukturom tipa spinela, već proces dehidracije prolazi nekoliko međufaza. Broj i strukture međufaza su još uvijek predmet mnogih istraživanja, ali je uobičajeno da se sve međufaze zajednički nazivaju $\gamma-Al_2O_3$. Doduše, jačim zagrijavanjem sve strukture $\gamma-Al_2O_3$ prelaze u $\alpha-Al_2O_3$.

Razlika kristalografske strukture ima za posljedicu različita svojstva pojedinih vrsta aluminijskog oksida: $\alpha-Al_2O_3$ je gust, tvrd, nije hidrofilan i ne otapa se u kiselinama, dok $\gamma-Al_2O_3$ je hidrofilan, nije tvrd i otapa se u kiselinama. Dodatno, $\gamma-Al_2O_3$ ima veliku površinu što omogućava njegovu upotrebu kao adsorbenta.

Na formiranje, rast i konačan oblik i svojstva oksida utječe čitav niz faktora. Koji će od ovih oblika nastati na površini aluminijska, zavisi prije svega mediju kojem je izložen aluminij, pH otopine, temperaturi otopine i tlaku. Prelazak iz jednog oblika u drugi posljedice su procesa rekristalizacije i dehidracije. Literaturni podaci ukazuju na istraživanja s različitim pristupom i drugačijim pojašnjenjima o formiranju i strukturi oksida na površini aluminijska [12, 14-16].

Poznato je da aluminij u kontaktu sa kisikom iz zraka, te uz nazočnost vlage spontano oksidira. Nastali površinski oksid stvara zaštitni sloj koji uzrokuje pasivaciju aluminija. Na slici 3. prikazani su teorijski uvjeti korozije, stabilnosti i pasivacije aluminija na 25°C, u uvjetima bez medija koji s aluminijem tvori topive komplekse ili netopive soli. Slika 3a. prikazuje pasivaciju stvaranjem hidrargilita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a slika 3b. pasivaciju stvaranjem bemita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Slika 3. Teorijski uvjeti korozije, stabilnosti i pasivacije različitih tipova aluminijevog oksida na 25°C [17]

2.1.2.3 Obrada aluminija za izradu ofsetnih tiskovnih formi

Da bi aluminij bio prikladan za izradu tiskovnih formi mora se obraditi na specifičan način nizom mehaničkih, kemijskih i elektrokemijskih postupaka [18-19]. Ti postupci omogućavaju stvaranje mikrohrapave površinske strukture aluminija i aluminijevog oksida, koja će uslijed povećanja aktivne površine aluminija omogućiti bolju adheziju fotoaktivnog sloja na površini aluminija, te dodatno omogućiti bolje močenje slobodnih površina otopinom za vlaženje tijekom eksploatacije tiskovne forme.

Jedan od prvih postupaka je stvaranje mikrohrapave strukture površine aluminija (postupak mikrohrapavljenja). Prvobitno se postupak provodio mehanički, bilo je to mikroznčanje, odnosno mokro ili suho pjeskarenje aluminija. U posudi za pjeskarenje nalazili su se

horizontalno postavljene aluminijske ploče, porculanske kuglice ili kuglice od nehrđajućeg čelika promjera 10 - 15 mm i abraziv (s vodom kod mokrog pjeskarenja). Kuglice su bile tvrde i nehrđajuće, a kao abraziv se koristio silicijev karbid. Za vrijeme pjeskarenja, voda lijepi zrnca abraziva na kuglice, koje se kotrljaju po površini aluminijske uzrokovano vibracijom uređaja i pri tome je hrapave, a finoća hrapavljenja ovisi o granulaciji abraziva, težini kuglica, vremenu hrapavljenja, brzini vibracije i doziranju abraziva.

Površina aluminijske se također obrađivala i postupcima zračnog pjeskarenja i četkanja. Pri zračnom pjeskarenju pijesak se pod visokim tlakom usmjerava na površinu metala te se površina ohrapavljivala zbog jakih udaraca tvrdih zrnaca. Kod četkanja aluminijska folija se provodi između valjaka s vrlo gustim čeličnim ili najlonskim nitima (čelične/najlonske četke). Različite karakteristike površinske mikrohrapavosti postizale su se promjenom brzine rotacije četaka, gustoćom niti na četkama, njihovim pritiskom i trajanjem postupka.

Danas se aluminijske površine za izradu tiskovnih formi obrađuju različitim kemijskim i elektrokemijskim postupcima, koji uključuju procese kemijskog i elektrokemijskog otapanja površine aluminijske s ciljem dobivanja sitnozrnate nahrapavljene površine. Nakon toga slijedi proces elektrokemijskog oplemenjivanja površine, kojim se na površini stvara sloj aluminijskog oksida (Al_2O_3). Debljina oksidne prevlake na aluminijsku iznosi od 2 do 4 μm , prevlaka je izrazito porozna, tvrda (nekoliko puta tvrđa od aluminijske) i mehanički vrlo otporna.

Na morfologiju i svojstva anodnog sloja aluminijskog oksida utječu prvenstveno uvjeti postupka anodizacije, sastav i koncentracija elektrolita, napon, gustoća narinute struje, temperatura i vrijeme anodizacije [20-22]. Promjenom uvjeta anodizacije mogu se dobiti oksidni slojevi čija debljina, veličina ćelija, debljina stjenke ćelije, te veličina pora variraju u širokom rasponu vrijednosti.

Tehnički uvjeti anodizacije dobro su opisani u navedenim literaturnim podacima. Prema njima, postignut je određen kompromis između, plitkih pora koje stvaraju sitnozrnatu hrapavost, omogućavaju bolju reprodukciju detalja, a zahtijevaju najmanju količinu otopine za vlaženje, ali istovremeno lako gube svojstvo adsorpcije otopine za vlaženje i lako na sebe prihvaćaju bojilo i, te s druge strane, dubokih pora, koje sačinjavaju grublju površinsku strukturu tiskovne forme, omogućavaju lošiju reprodukciju, ali bolju adsorpciju otopine za vlaženje i veću stabilnost tijekom procesa tiska [23-26].

2.1.2.4 Anodizacija aluminija

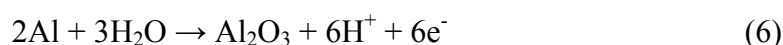
Spontano nastali film na površini aluminija je proziran i vrlo tanak, lako se ošteti, ali se sam obnavlja na zraku, kao i u mnogim vodenim otopinama zahvaljujući brznoj oksidaciji svakog takvog oštećenog dijela površine. Proces elektrokemijskog stvaranja oksidnog filma za različite tehničke namjene, a prvenstveno za veću zaštitu od korozije prerađenog aluminija i njegovih legura, poznat je pod nazivom anodizacija odnosno eloksiranje.

Anodna oksidacija aluminija kompleksan je proces, a mehanizam stvaranja poroznog sloja nije do sada jednoznačno određen. Pri tome aluminij prelazi u ionski oblik 3^+ (1).

Na katodi se reducira vodik (4), dok se na anodi oksidira hidroksid ion (5):



Sumarna reakcija uključuje:



Tri su uobičajena procesa za anodizaciju aluminija koja funkcioniraju na istom principu (Tablica 1.) [27].

Odmašćeni aluminij, spojen kao anoda, uroni se u kiseli elektrolit uz narinutu gustoću struje od 3 do 5 mAcm⁻², ovisno o procesu. Anodna reakcija je izbijanje kisika iz vode, pri čemu se dio tog kisika troši za oksidaciju aluminija u djelomično hidratizirani oksid. Nastali oksid vrlo dobro prijanja na metal, nije vodič i porastom debljine uzrokuje sve teži prolaz struje. Međutim, brzina povećavanja njegove debljine ovisi o struji kroz ćeliju, tako da je u posljednjim fazama procesa povećavanja debljine filma potrebno neproporcionalno dugo

vrijeme, ili se povećanjem napona ubrzava ionako spori rast nastalog debljeg, ali nejednakog oksidnog filma.

Tablica 1. Procesi anodizacije aluminija

Elektrolit	Konc. (vol%)	t	T (°C)	i (mAcm ⁻²)	U (V)	Izgled prevlake
Kromna kiselina	3	1 sat	40 - 45	3 - 10	0 - 40, 15 min. 40 - 50, 5 min 5, 5 min.	mliječno bijela
Sumporna kiselina	10 - 75 (10 - 30)	10-50 min (30 min)	20 - 25	15, pada na 5	10 - 20 izmj. ili istosmj. struje	bezbojna
Oksalna kiselina	3 - 8	1 sat	25 - 35	30 - 50	50 - 100 izmj. ili istosmj. struje	transparentna žuta ili smeđa

Gustoća, čvrstoća, fleksibilnost i debljina anodnih filmova mijenjaju se u ovisnosti o elektrokemijskim radnim uvjetima. Debljina oksidnog sloja ovisno o namjeni iznosi od 2,5 do 25 μm .

Anodni filmovi su u određenoj mjeri topljivi u kiselom elektrolitu u kome se stvaraju. Unatoč tome, moguć je rast oksida do zadovoljavajuće debljine, jer je brzina njihova stvaranja veća od brzine otapanja.

Tri najčešće korištena elektrolita za anodizaciju aluminija su sumporna kiselina, oksalna kiselina te kromna kiselina.

Sumporna kiselina pokazuje najveću brzinu otapanja oksidnog filma i nakon oko dva sata anodiziranja, film postigne graničnu debljinu od oko 50 μm . U tom stadiju brzina nastajanja filma dovoljno se smanji da postane jednaka brzini njegova otapanja.

Oksalna kiselina najmanje otapa anodizirani film, te se u tim uvjetima i nakon četiri sata anodizacije još uvijek stvara oksidni film uz iskorištenje struje iznad 60 %. Kada se

anodizacija vrši u boratnim otopinama koje ne otapaju aluminijev oksid, film je neporozan i vrlo tanak (oko 0,25 μm).

Anodna oksidacija s *kromnom kiselinom* je naročito pogodna za obrađene dijelove, jer kiselina zaostala u pukotinama nakon obrade ne utječe značajno na aluminij. Međutim, u ovom slučaju oksidni film pri tom postupku raste približno istom brzinom na svim površinama nepravilno oblikovane anode. To znači da postoji odgovarajuća jednolika raspodjela gustoće struje po površini anode ili da je sposobnost jednolikog pokrivanja visoka. Za elektrokemijsku ćeliju s kromnom kiselinom razlika između anodne i katodne sposobnosti jednolikog pokrivanja vrlo je značajna, razvijanje kisika i oksidacija aluminijske su raspodijeljeni vrlo dobro na anodi.

Bengough i Stuart 1923. godine prvi su uveli primjenu 3 % kromne kiseline. Proces anodizacije trajao je jedan sat, a tijekom tog vremena napon ćelije se postepeno podiže na 50 V. Bijeli oksidni film koji se dobije je gust, debeo oko 2,5 μm , a završno se obrađuje u vreloj vodi.

Nasuprot tome, anodna oksidacija u *sumpornoj kiselini* daje mnogo deblji i bezbojni film u kraćem vremenu. Napon se održava uglavnom nepromijenjen na oko 20 V, a protok struje opada s porastom debljine oksidnog sloja. Kako je sumporna kiselina previše korozivna prema anodiziranom metalu rijetko se upotrebljava za anodizaciju komplicirano oblikovanih metalnih predmeta, gdje bi mogla zaostati u šupljinama. Međutim, na taj se način može postići oksidni sloj naročito pogodan za bojenje i dekorativnu završnu obradu metala. Razni dodaci, među kojima kalijev bikromat, glicerol i dekstrin, mogu se upotrijebiti za modifikaciju strukture filma dobivenog oksidacijom. Fleksibilniji filmovi dobivaju se uporabom izmjenične struje, no čak i oni najfleksibilniji su relativno kruti i podnose samo najblaže izvlačenje trake anodiziranog lima.

2.1.2.5 Anodizacija u pripremi aluminijske folije za izradu tiskovnih formi

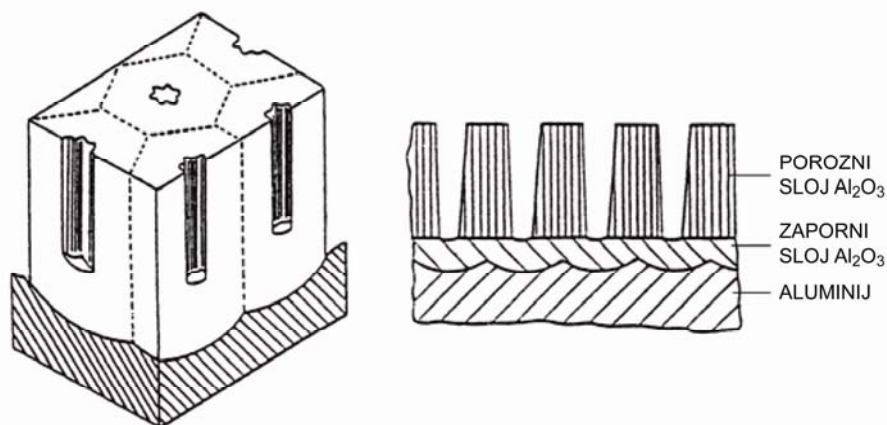
Formiranje anodnog oksidnog sloja na površini aluminijske folije kod pripreme aluminijske folije za izradu tiskovnih formi do danas nije jednoznačno definirano, no pretpostavlja se da se na

površini aluminija inicijalno stvara kompaktan, uvjetno neporozan, tzv. zaporni sloj debljine oko 0,15 μm , te nakon toga izrazito porozni i znatno deblji sloj oksida.

Nastali oksid je bezvodan, ali s tendencijom hidratacije. Sastoji se od kristaliničnog i amornog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i aniona iz elektrolita [14-16]. Udio kristaliničnog oksida povećava se porastom narinutog napona i temperature, te smanjenjem koncentracije elektrolita. Postojanje kristaliničnog i amornog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ važna je komponenta većine teorija o stvaranju oksida na površini aluminija, s time da još uvijek nije u potpunosti razjašnjeno raste li zaporni sloj prvenstveno na površini kontakta oksid-elektrolit, metal-oksida ili između njih.

Nehomogena struktura i različita debljina zapornog sloja, dovodi do lokalnog povećanja gustoće struje, što uz otapanje tog primarno stvorenog sloja dovodi do prolaska Al^{3+} iona, koji dalje reagiraju s vodom i/ili anionima. Time započinje rast drugog, poroznog i znatno debljeg sloja Al_2O_3 .

Porozni sloj oksida građen je od niza pravilnih ćelija heksagonalnog oblika. Među njima ne postoji slobodni prostor, već su kompaktno smještene jedna uz drugu. Broj ćelija je vrlo velik i kreće se oko 4×10^8 ćelija po cm^2 . Vertikalne pore koje su smještene u sredinu svake heksagonalne prizme daju nastalom sloju aluminijevog oksida porozni karakter (slika 4).



Slika 4. Idealan oblik ćelije aluminijevog oksida

U idealnom slučaju sve su prizme jednake visine, međutim kako lokalni uvjeti kristalizacije (gustoća struje, temperatura, koncentracija aniona) nisu uvijek apsolutno jednaki, one mogu rasti do različitih nivoa [28-29].

Postupak zatvaranja pora (siliranja) najčešće se provodi u vrućoj destiliranoj vodi ili lužnatoj otopini radi poboljšanja antikorozivnih svojstava aluminijske površine.



Siliranjem se zatvaraju pore, odnosno otvor pora u heksagonalnim prizmama, što je posljedica prelaska bezvodnog aluminijskog oksida u bemit $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Nastala površina je zbog ispunjenja nastalim produktom (7) otporna na većinu kemijskih djelovanja iz atmosfere [30].

U pripremi ofsetnih tiskovnih formi anodizacija i formiranje površinske strukture oksida provodi se u različitim elektrolitima. Najčešće se u tu svrhu primjenjuje anodizacija u vodenoj otopini kloridne kiseline [22, 24, 26], anodizacija u kombiniranom elektrolitu kloridne i fosforne kiseline [22], anodizacija u vodenoj otopini nitratne kiseline [31], anodizacija u sumpornoj kiselini [15] i anodizacija u kombiniranom elektrolitu dušične i borne kiseline [29].

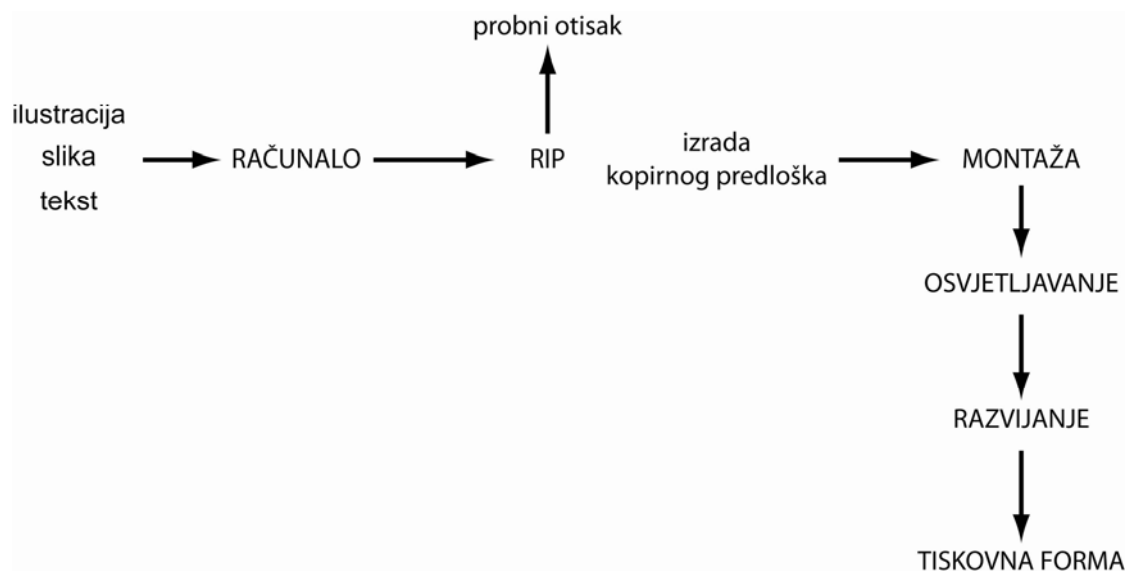
Uvjeti elektrokemijskog postupka stvaranja prevlake aluminijskog oksida (sastav i koncentracija elektrolita, napon, gustoća struje, temperatura i vrijeme anodizacije) utječu na morfologiju i svojstva anodnog sloja. Obzirom da debljina anodnih slojeva, različite veličine ćelija, debljine stjenke, te različit promjer i dubina pora u površinskoj strukturi aluminijske površine variraju u širokom rasponu u ovisnosti o uvjetima anodizacije, postoje i razlike u interakciji oksidnih slojeva u kontaktu s tekućom fazom (npr. u postupku razvijanja tiskovnih formi i prilikom adsorpcije otopine za vlaženje u toku reprodukcijeskih procesa).

2.2 Postupak izrade ofsetne tiskovne forme

Obrađena površina aluminijske folije na kojoj je stvoren sloj aluminijevog oksida oslojava se fotoaktivnim slojem koji u procesu eksploatacije tiskovne forme prihvaća bojilo i prenosi ga na ofsetni cilindar. Tijekom postupka izrade tiskovne forme za plošni tisak mora se ukloniti dio fotoaktivnog sloja sa strogo definiranih površina koje u procesu tiska ne smiju prihvaćati bojilo, tako da sam postupak ne utječe na površinska i mehanička svojstva te funkcionalnost izgrađenog aluminijevog oksida.

2.2.1 Konvencionalni postupak izrade ofsetne tiskovne forme

Konvencionalni postupak izrade ofsetne tiskovne forme (slika 5) započinje unosom originala, ilustracija, teksta ili slika, u računalo gdje se obrađuju i moduliraju u oblik prikladan za reprodukciju.



Slika 5. Radni tok izrade ofsetne tiskovne forme konvencionalnim postupkom

Obrađeni podaci šalju se u RIP (*Raster Image Processor*) koji te podatke, koji najčešće uključuju gradaciju obojenja, preračunava u jednotonski digitalni oblik – rastersku sliku, obzirom da ofset tisak ne omogućuje izradu višetonskog otiska. Nakon procesa kontrole vrši se ispis na film (*Computer to Film, CtF*). Izrađeni kopirni predlošci se razmještaju po površini tiskovne forme lijepljenjem na prozirnu foliju (montažna folija). Postupak završava kopiranjem kroz montažnu foliju ili film na površinu tiskovne forme procesom osvjetljavanja. Djelovanjem definiranog izvora elektromagnetskog zračenja fotoaktivni sloj se fotokemijski mijenja, osvjetljeni dijelovi mijenjaju svoja kemijska svojstva te postaju topljivi ili netopljivi u određenom otapalu. Topljivi dijelovi se u procesu razvijanja uklanjaju s obrađene površine aluminijske folije i otkrivaju hidrofilni aluminijev oksid koji predstavlja slobodne površine buduće tiskovne forme [32].

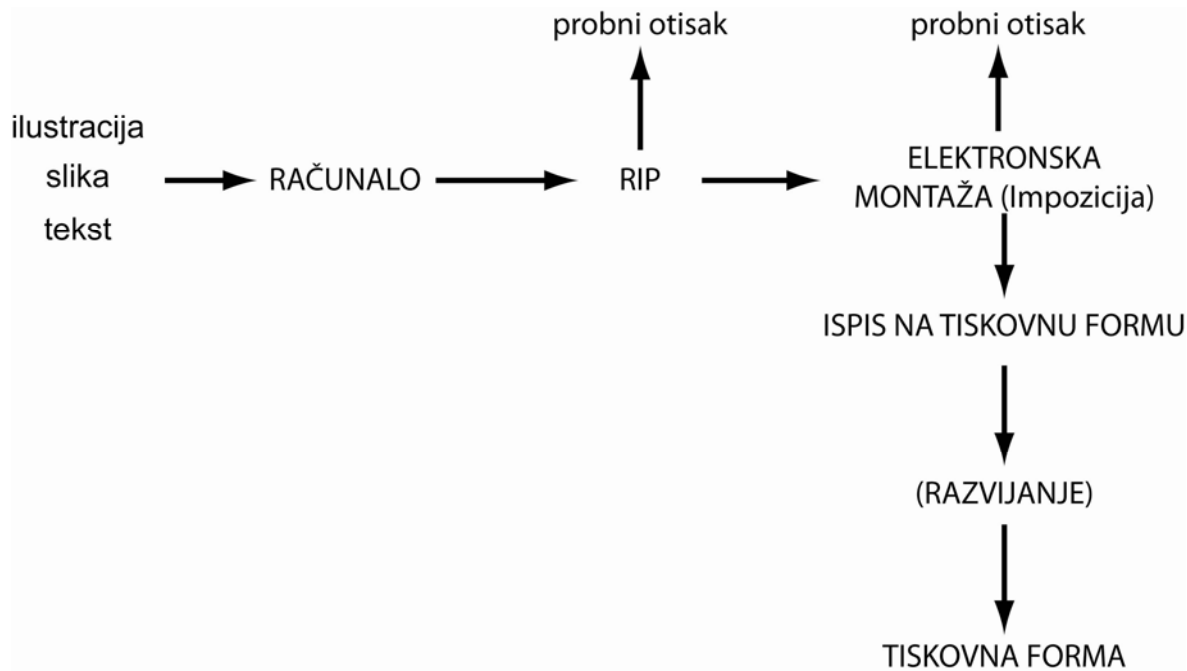
Najveće mane konvencionalnog postupka su smanjena mogućnost kontrole postupka, što može uzrokovati smanjenu kvalitetu tiskovne forme odnosno posljedično grafičkog proizvoda. Nadalje, upotreba kopirnih predložaka, koji su filmovi bazirani na fotografskom postupku, ima značajan negativni utjecaj na okoliš [33].

2.2.2 Digitalni (*Computer to Plate*) postupak izrade ofsetne tiskovne forme

Razvoj digitalnih tehnologija unio je promjene u način rada u izradi tiskovnih formi. *Computer to Plate (CtP)* sustav izrade tiskovne forme karakterizira ispis informacije izravno na tiskovnu formu [32, 34-35]. Iako je veći dio sustava ostao nepromijenjen (slika 5 i 6) ovim sustavom je najčešće izbjegnuta negativni ekološki utjecaj koji je za sobom povlačila upotreba filma.

Iako se radni tijek nije značajno promijenio prelazak na CtP sustav zahtjeva velika financijska ulaganja u kupovinu uređaja za ispis tiskovne forme (*platesettera*). Nadalje, za potrebe izravnog osvjetljavanja laserskim izvorom zračenja razvijeni su novi fotoaktivni slojevi [36]. Većina fotoaktivnih slojeva koji se koriste u CtP sustavu izrade tiskovne forme zahtijevaju proces razvijanja nakon ispisa, no s obzirom na potrebu zaštite okoliša, razvijaju se tiskovne forme kod kojih nema potrebe za posebnim razvijачima (*Chemistry free, Processless* tiskovne

forme). Ti sustavi još uvijek ne omogućuju proces bez korištenja dodatnih kemikalija, no pokazuju određen pomak prema smanjenju negativnih ekoloških posljedica postupka razvijanja. Ova vrsta tiskovnih formi još uvijek kvalitetom i izdržljivošću nisu prikladne za uporabu u velikim tiskarskim sustavima [37].



Slika 6. Radni tok izrade ofsetne tiskovne forme digitalnim postupkom

Najčešće primjenjivi fotoaktivni slojevi u CtP tehnologiji su srebrohalogenidni, termalni, fotopolimerni te hibridni. Hibridni slojevi kombiniraju ablativni ili fotoaktivni sloj u kojem se ispisuje motiv te fotopolimerni sloj koji funkcioniraju po istom principu kao kombinacija kopirni predložak-konvencionalni fotoaktivni sloj.

Fotopolimerni slojevi su organski spojevi koji su nakon osvjetljavanje inertni prema kemijskim utjecajima i otporni na abraziju. Slojevi mogu biti pozitivskog ili negativskog karaktera. Fotopolimerni slojevi mogu biti osjetljivi na zračenja valnih duljina UV i ljubičastog dijela spektra, tzv. UV ploče (350 – 450 nm), vidljivog dijelu spektra (450 – 750 nm) ili infracrvenog područja, IR ploče (750 – 1500 nm) [38].

Srebro-halogenidni fotoaktivni slojevi su slični fotografskom filmu. Slojevi su osjetljivi na plavi dio vidljivog dijela spektra elektromagnetskog zračenja tako da se s njima mora rukovati pri žutom svjetlu. Proces se bazira na difuziji srebrnih soli odnosno srebrovih iona. Iako takvi slojevi omogućavaju kvalitetniju tiskovnu formu od fotopolimernih slojeva, upotrebom tih slojeva proces ostaje veliki ekološki problem [39-40].

Termalni slojevi koriste izvor zračenja u infracrvenom području (830 ili 1064 nm). Budući da su termalne ploče osjetljive na infracrveni dio spektra, nisu potrebni posebni uvjeti rada, već se njima može rukovati na dnevnom svjetlu. Termalni fotoaktivni slojevi omogućavaju najvišu kvalitetu ispisa na tiskovnoj formi [32].

2.2.2.1 Computer to Conventional Plate (CtCP)

CtP sustav izrade tiskovne forme je uveo niz pozitivnih pomaka u kvalitativnom i ekološkom smislu, ali ekonomski aspekt je još uvijek na strani konvencionalnog postupka, prvenstveno zbog niže cijene konvencionalnih tiskovnih formi, a dodatna je usklađenost s ostatkom tiskarskog sustava (tiskarskih strojeva). Te činjenice navele su proizvođače uređaja da razvijaju sustave koji mogu osvjetljivati i digitalne, i konvencionalne tiskovne forme. Sustavi koji omogućuju te funkcije poznati su pod nazivom *Computer to Conventional Plate* (CtCP) ili *UV CtP* obzirom da se najčešće koriste izvori zračenja od 405 nm što je na granici UV (ultra ljubičastog) područja. Radni tijek izrade tiskovne forme ne razlikuje se od klasičnog CtP sustava (slika 6), te je time omogućen veći izbor i fleksibilnost izrade tiskovne forme.

Konvencionalne tiskovne forme omogućavaju nešto nižu kvalitetu ispisa, ali dovoljnu za većinu poslova, a istovremeno je neupitan pozitivan ekonomski aspekt u odnosu na klasične CtP tiskovne forme [41].

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Pristup istraživanju

Površinska svojstva tiskovne forme za plošni tisak imaju vrlo značajan utjecaj na proces grafičke reprodukcije. Promjenom slobodnih ili tiskovnih površina u procesu izrade tiskovne forme ili u tijeku njene eksploatacije mijenjaju se adsorpcijska svojstva i narušava prihvaćanje bojila na tiskovnu formu. Posljedica toga može biti proces toniranja (prihvaćanje bojila na slobodne površine) ili nedostatak manjih tiskovnih površina na otisku u slučaju smanjene adsorpcije bojila na tiskovne površine.

Već je ranije spomenuta priprema aluminijske folije kako bi obrađena površina imala potrebna svojstva za daljnji proces izrade ofsetne tiskovne forme, kao i u samom procesu otiskivanja [14-17]. Tijekom izrade ofsetne tiskovne forme, nakon procesa osvjetljavanja, aluminijska ploča uranja se u otopinu razvijaača, najčešće visoke pH vrijednosti gdje se zbog svojeg amfoternog karaktera može očekivati kemijska reakcija između aluminijske i aluminijskog oksida te razvijaača. Kemijsko djelovanje razvijaača na površinu aluminijskog oksida je dosad proučavano [17], no još uvijek nisu obrađeni svi aspekti kemijske obrade tiskovne forme.

Proces izrade ofsetne tiskovne forme je standardiziran (ISO 12218:1997 i ISO 12647-2:2004), no ti se standardi odnose uglavnom na kontrolu konvencionalnog postupka izrade tiskovne forme, ali se donekle mogu primijeniti i na digitalni (CtP) postupak izrade tiskovne forme.

Uvođenjem digitalnog sustava izrade tiskovne forme moguće je kontrolirati proces osvjetljavanja fotoaktivnog sloja. Laserski sustav za osvjetljavanje kalibrira se prema naputcima proizvođača uređaja za ispis (*platesettera*), te se nakon pravilne kalibracije i redovnog održavanja ne očekuju značajne varijacije. Kao i kod konvencionalnih izvora elektromagnetnog zračenja (metalhalogenidne lampe) zračenje lasera najčešće ima *Gaussov* raspodjelu intenziteta unutar snopa zračenja [42], no razlika u količini energije zračenja lasera razlikuje se između centra zrake i njenih rubova manje u odnosu na prostornu raspodjelu zračenja konvencionalnih izvora.

U procesu izrade tiskovne forme uporaba lasera je smanjila varijacije pri procesu osvjetljavanja, no nije utjecala na kemijsku obradu tiskovne forme - proces razvijanja. Na proces razvijanja utječu mnogi parametri kao što su sastav, temperatura i zasićenost razvijaača, vrijeme razvijanja, mehanička istrošenost i podešenost uređaja za razvijanje, i oni

više ili manje utječu na kvalitetu konačnog proizvoda. Na tiskovnoj formi su ponuđeni kontrolni elementi koji omogućavaju kontrolu procesa razvijanja kao cjeline, no isti se odnose samo na tiskovne elemente, ali ne i na kvalitetu slobodnih površina [43]. Definiranje utjecaja pojedinih parametara i odgovarajuće kontrolne metode proučavane su i ranije [17], no pritom nisu sagledani svi procesni uvjeti i njihov utjecaj.

Obzirom da neka istraživanja ističu kemijsku obradu i topografsku strukturu aluminijevog oksida kao osnovne parametre koji definiraju kvalitetu tiskovne forme [44-46], ovo je istraživanje provedeno kako bi se definirao utjecaj sastava razvijача i trajanja procesa razvijanja, na površinsku strukturu slobodnih površina ofsetne tiskovne forme.

3.2 Plan istraživanja

S obzirom na kompleksnost mikrostruktura aluminijevog oksida na površini tiskovne forme potrebno je primijeniti više različitih metoda za njihovo ispitivanje, kako bi se rezultati kvantificirali, i time omogućilo usporedbe nastalih promjena. Za ovo istraživanje primijenit će se mjerne metode koje se najčešće koriste za karakterizaciju sličnih površina. Riječ je o metodama koje se koriste za analizu površinskih struktura aluminijevog oksida, te o metodama koje se koriste za istraživanja poroznih struktura materijala.

Izabrane metode za karakterizaciju površinskih mikrostruktura su:

- Analiza površina pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) najviše se primjenjuje u slučajevima kada je neophodna strukturalna karakterizacija veličina mikrometarskih i submikrometarskih dimenzija [47]. Vizualnom analizom SEM snimaka i određivanjem fraktalne dimenzije [48] uočit će se nepravilne strukture površina na uzorcima tiskovnih formi.

- Za analizu teksture površina tiskovnih formi provest će se kontaktna mjerenja hrapavosti, koja omogućavaju određivanje profila površine aluminijevog oksida.

U posljednje vrijeme istraživanje topografije površine počelo se razvijati u dva smjera: precizno i trodimenzionalno mjerenje. Prvo je dovelo do mogućnosti mjerenja veličine atoma, a drugo je promjene u mjerenju topografije površine iz dvodimenzionalnog u sustav kvantitativnih trodimenzionalnih mjerenja topografije površine [49].

- Da bi se utvrdila promjena kemijskog sastava površinskog sloja aluminijske folije provest će se EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) spektroskopija. Ova metoda omogućava kvantitativnu i kvalitativnu analizu površine [50], te time omogućava specifičan pristup razjašnjavanju kemijskih procesa koji se odvijaju u interakciji razvijatelj-aluminijev oksid na površini tiskovne forme.

- Za definiranje dielektričnih svojstava aluminijevog oksida na površini tiskovnih formi koristit će se specifična elektrokemijska mjerna metoda koja može dati kvantitativnu ocjenu kapaciteta u slojevima oksida. Riječ je o impedancijskoj spektroskopiji, analitičkoj metodi, koja je prikladna za karakterizaciju izolacijskih slojeva koji se nalaze na električki provodljivoj podlozi. Obzirom da je tom metodom moguće istraživanje lakova ili oksidnih slojeva [51], a prema smjericama Fogra Projekta [52] također i oksidnih prevlaka na površinama tiskovnih formi, provedena su mjerenja impedancijske spektroskopije kako bi se utvrdila promjena kapaciteta i otpora u slojevima aluminijevog oksida.

- Provest će se mjerenja kontaktnog kuta [53] i određivanje slobodne površinske energije, njenog polarnog i disperznog dijela, što utječe na kasniju eksploataciju tiskovne forme u procesu vlaženja tijekom otiskivanja. Dodatno, provest će se kontrolno mjerenje kontaktnog kuta primjenom otopine za vlaženje na slobodnim površinama tiskovnih formi. Time će se ukazati na moguću promjenu fizikalno-kemijska svojstva površina, odnosno koliko se uistinu promijenila poroznost i mikrostruktura aluminijevog oksida uslijed procesa kemijskog razvijanja, te kako će takva promjena utjecati na adsorpciju otopine za vlaženje u procesu reprodukcije.

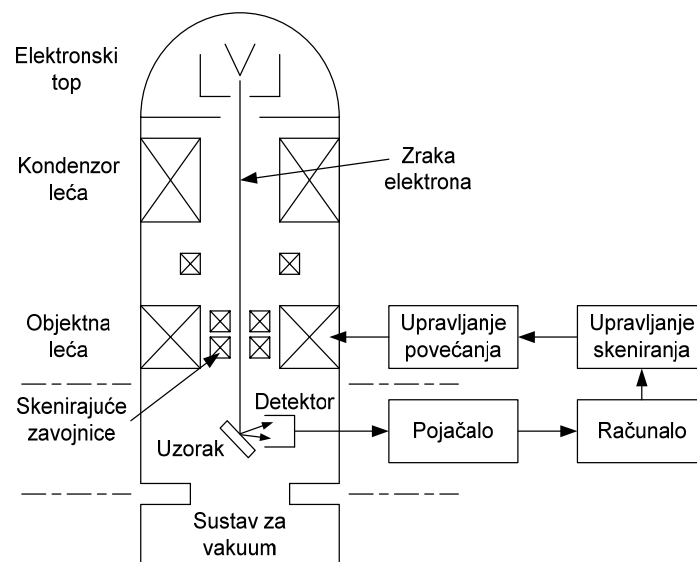
3.3 Mjerne metode

3.3.1 Analiza površina pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) razvijana je sredinom 20. stoljeća iz transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM) koji je snimao uzorke malih debljina kroz koji je mogao proći snop elektrona. Osnova SEM-a su sekundarni elektroni koji nastaju interakcijom primarnih elektrona i površine ispitivanog uzorka [54].

Privid 3D prikaza uzoraka SEM-om se dobiva usmjeravanjem fokusirane zrake elektrona definiranog promjera (*spot size*) na promatranu površinu.

Osnovna konstrukcija SEM-a u uobičajenom emitirajućem modu prikazana je na slici 7 [55-56].



Slika 7. Konstrukcija SEM-a

SEM se sastoji od tri sustava [56]. Prvi sustav je elektronski optički stup koji se sastoji od elektronskog topa, dvije ili tri magnetske leće i sklopa skenirajućih zavojnica. Kako elektronska zraka iz elektronskog topa prolazi kroz magnetske leće, one ju fokusiraju na

površinu uzorka. Skenirajuće zavojnice postavljene ispred zadnje leće pomiču elektronsku zraku po površini uzorka. Drugi sustav je vakuumski dio koji uključuje komoru i stolić. Pumpa osigurava potrebni vakuum i u elektronskom optičkom stupu i u komori za uzorak za uzorke. Stolić omogućava ispitivanje uzoraka pod potrebnim kutom u odnosu na elektronsku zraku. Prema teoriji zračenja elektrona, kada elektronska zraka bombardira površinu uzorka dolazi do nekoliko pojava: emisija sekundarnih elektrona, refleksija unatrag raspršenih elektrona, apsorpcija, transmisija, provodljivost izazvana elektronskom zrakom, zračenje katode, X-zračenje, Augerovi elektroni, radijacija. Svaka od navedenih pojava može se detektirati pomoću odgovarajućeg senzora. Detektiranje signala, pojačalo i uređaji za prikaz slike čine treći sustav. Obično se pojava sekundarnih elektrona koristi u komercijalnim mikroskopima. Sekundarni elektroni emitirani od površine uzorka udaraju u detektor, a rezultirajuća struja se pojačava, te se na taj način dobije slika na zaslonu.

Velika prednost konvencionalnog SEM-a je visoka rezolucija u ravnini uzorka (nekoliko nanometara) i mnogo veća dubinska oštrina od svjetlosnog mikroskopa. Međutim, budući da konvencionalni SEM omogućava samo 2D sliku topografije površine on daje isključivo kvalitativnu interpretaciju slike. Kvantitativni podaci o visini površine mogu se preračunati preko slikovne analize, no metode zasad nisu pouzdane i dovoljno automatizirane. Zbog toga su razvijene neke kvantitativne metode od kojih je jedna temeljena na *stereopairu*, gdje se 3D informacije dobivaju iz slike sekundarnih elektrona. Druga je temeljena na činjenici da je elektronski signal dobiven detekcijom unatrag raspršenih elektrona razmjeran nagibu površine u smjeru snimanja.

3.3.2 Analiza fraktalnosti površina

Oblik i/ili položaj nekog pravilnog objekta opisuju se euklidskim dimenzijama pri čemu je: točka objekt bez dimenzije ($D_E=0$), ravna linija ima jednu dimenziju ($D_E=1$), ravna površina ima dvije dimenzije ($D_E=2$), a tijelo ima tri dimenzije ($D_E=3$) [57-58]. Dimenzije se mogu izmjeriti i brojčano opisati tako da ih se uspoređuje s nekim usvojenim uzorkom mjere (etalonom). Analitički, duljina linije (luka) određuje se linijskim integralom, veličina neke

površine primjenom površinskog integralnog računa, odnosno višestrukim integralnim računom za volumen tijela.

Analiza površine objekata koji su nepravilne strukture može se provesti pomoću fraktalne geometrije. Da se nepravilan objekt ne može odrediti preko koncepta dužine, pokazao je još 1975. godine poljski matematičar i fizičar Benoit Mandelbrot [59], koji je pojam fraktala upotrijebio za mjerenje nepravilnog objekta, te ukazao da rezultat mjerenja dužine ovisi o izboru jedinice mjere [60].

Fraktal se može definirati kao grubi ili fragmentirani geometrijski oblik koji se može podijeliti na dijelove koji su barem približno smanjena kopija cjeline [60]. Fraktali obično posjeduju sljedeća svojstva:

- finu strukturu u proizvoljno malim veličinama
- preveliku nepravilnost da bi ih bilo moguće opisati Euklidskom geometrijom
- svojstvo sebi-sličnosti (self-similarity), barem približno
- Hausdorff dimenziju koja je veća od njegove topografske dimenzije
- jednostavnu i rekurzivnu definiciju [61].

Fraktalna dimenzija je, prema svemu navedenom, osnovni analitički parametar za opisivanje struktura koje imaju tzv. skalirajuću simetriju. Skalirajuća simetrija predstavlja sebi-sličnost promatranih objekata neovisno o skali promatranja.

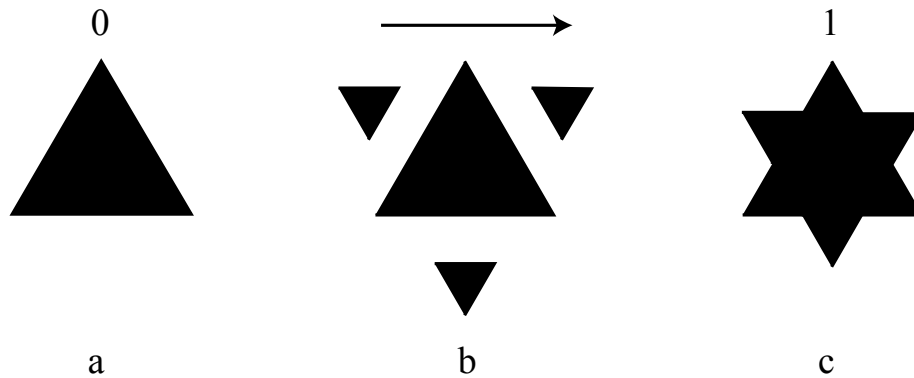
Osnovne analitičke karakteristike fraktalnih i multifraktalnih oblika ili signala su:

Fraktalni oblici nemaju jednu karakterističnu dužinu – uzimanjem malih i manjih jedinica mjere dobiva se sve veća izmjerena duljina fraktalne strukture. Razlog tome je što se oblik strukture u fraktalnoj dimenziji beskonačno ponavlja, ako strukturu promatramo sa sve većim povećanjem. Iz toga proizlazi da se ne može povući tangenta na fraktalnu liniju, odnosno fraktalna linija nije derivabilna.

Fraktalni oblici imaju svojstvo sebi-sličnosti – bez obzira na povećanje promatranog objekta, fraktalni oblici su slične strukture.

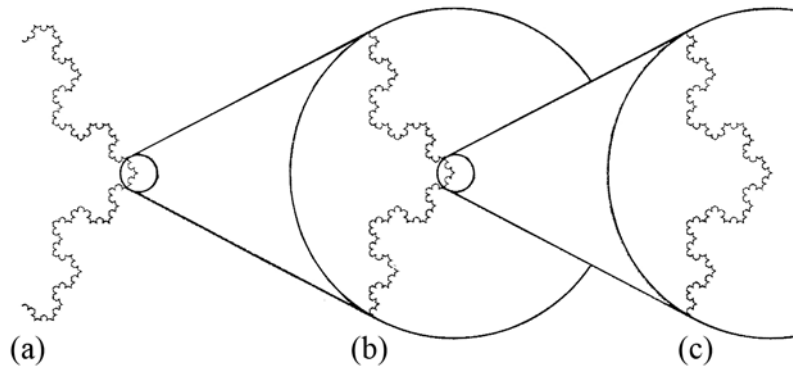
Fraktalni oblici imaju brojčanu vrijednost dimenzije koja nije cjelobrojna – veća je od odgovarajuće topološke dimenzije nefraktalnog objekta.

Jedan od najjednostavnijih primjera fraktalnog oblika je tzv. Von Kochova pahulja [60]. Ona predstavlja deterministički fraktal, a postupak njezina kreiranja prikazan je na slici 8.



Slika 8. Koraci izrade Von Kochove pahulje

Struktura Von Kochove krivulje formira se od početnog istostraničnog trokuta dimenzije 1, te se skalira se faktorom $r = 1/3$. Nastali manji istostranični trokuti smještaju se u sredinu svake stranice početnog kojim se dobije „Davidova zvijezda“ sa 12 stranica, svaka duljine $1/3$ u odnosu na početne. Taj se postupak beskonačno ponavlja i svakim korakom struktura se mijenja, ali se vizualni dojam promjene sve manje uočava. Za razliku od euklidskog oblika, ovaj objekt izgrađuju detalji na svim razinama. Povećanjem euklidskog oblika nastaju novi, drugačiji oblici. Povećanjem fraktalnog oblika nebrojeno puta, detalji su slični jedan drugome, drugim riječima, karakterizira ih svojstvo sebi-sličnosti (slika 9, [60]).



Slika 9. Von Kochova krivulja (a) bez povećanja; (b) povećano 9×; (c) povećano 81×

Vrijednosti fraktalne dimenzija moguće je povezati s različitim metodama mjerenja, kao mehaničkom i laserskom profilometrijom, SPM (*Scanning Probe Microscopy*) i SEM elektronskom mikroskopijom [62].

Za određivanje fraktalne dimenzije uzoraka tiskovnih formi u ovom su istraživanju korištene SEM snimke površina tiskovnih formi, a fraktalna dimenzija određena je pomoću metode prekrivanja (*cube-counting method*) [63]. Metoda je derivirana iz definicije *box-counting* metode određivanja fraktalne dimenzije uvođenjem treće dimenzije. Metoda se primjenjuje na slike fraktalnog objekta u sivoj skali (*gray scale*).

Algoritam izračuna fraktalne dimenzije sadrži sljedeće korake:

- slika se prekriva mrežom kocki konstantne veličine polja l na površinu proširenu u smjeru z-osi. Na površinu se može smjestiti $N(l)$ kocki
- dimenzija veličine brida kocke se smanjuje u koracima faktorom 2
- postupak se ponavlja dok l nije jednak udaljenosti između dva susjedna slikovna elementa (*pixel-a*)

Prema metodi prekrivanja, fraktalna dimenzija je u korelaciji s mjernom skalom dimenzije brida kocke i brojem kocki koji se mogu smjestiti na površinu slike prema jednadžbi:

$$N(l) = l^{-D} \quad (8)$$

gdje je l mjerna skala dimenzije duljine, $N(l)$ broj kvadrata smještenih na sliku, D fraktalna dimenzija.

Odnosno, iz (8) logaritmiranjem slijedi da je fraktalna dimenzija D nagib pripadajućeg pravca, iz jednadžbe:

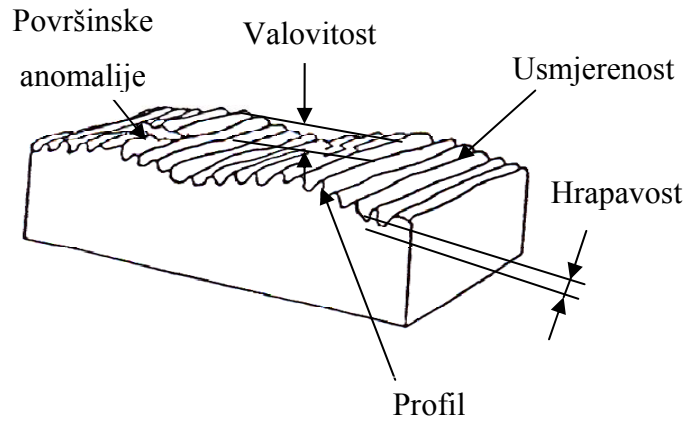
$$D = -\frac{\log N(l)}{\log(l)} \quad (9)$$

pri čemu $D = 2$ ukazuje na glatku površinu, a $D = 3$ na izrazito hrapavu površinu [64].

3.3.3 Analiza teksture tiskovnih formi

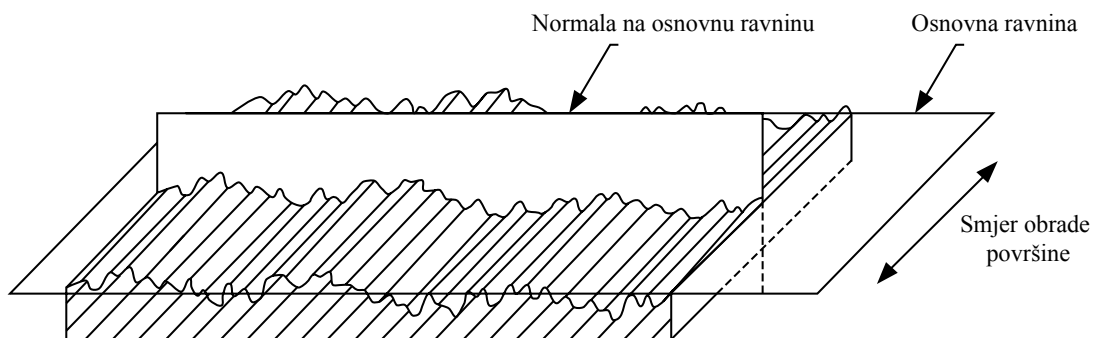
Vrlo rijetko je površina materijala savršeno glatka bez udubljenja ili izbočenja. Određivanje površinske hrapavosti je vrlo važno s obzirom na njen značajan utjecaj na uporabne karakteristike materijala koji se koriste u industrijskoj proizvodnji [22].

Na površini materijala postoji čitav niz nepravilnosti (slika 10.) koje se mogu svrstati u osnovne skupine: pogreška oblika (anomalija), hrapavost, valovitost, usmjerenost i oštećenja.



Slika 10. Odstupanja površine

Pojam hrapavosti definiran je kao odstupanje površine od idealnog oblika. Pod pojmom hrapavosti podrazumijevaju se sve nepravilnosti na površini materijala koje su posljedica specifične obrade materijala, ali koje ne uključuju valovitost, odstupanje od oblika i površinske pogreške. Obzirom da je hrapavost složen sustav raznih oblika koji je nemoguće jednoznačno opisati pomoću jedne mjerne jedinice, potrebno pojednostavljenje koje će omogućiti usporedivost površina dobivenih modificiranjem mehaničke ili kemijske obrade površine.



Slika 11. Dobivanje profila hrapavosti

Hrapavost površina stoga se ocjenjuje pomoću jednodimenzionalnih parametara izvedenih iz dvodimenzionalnog profila površine. Za istraživanje različitih površinskih struktura prvo se određuje profil površine, koji se dobije presijecanjem ravninom obično okomitom na smjer tragova obrade površine (slika 11). Izbor metoda profiliranja i parametara hrapavosti definiran je međunarodnim standardima (ISO 11562, DIN 4777).

Profil svake površine može biti sastavljen od niza komponenti različitih frekvencija. Komponente visoke frekvencije (kratki val) odgovaraju onima koje su primijećene kao hrapave i zbog toga su nazvane „hrapavost“. Komponente niske frekvencije (dugi val) odgovaraju postupnim promjenama profila i povezuju se s pojmom „valovitost“. Ako je za definiranje karakteristika površine potrebno izdvojiti određene komponente frekvencija profila površine treba provesti tzv. filtriranje. Postupak filtriranja za izdvajanje profila hrapavosti podrazumijeva propuštanje komponenti kratkih valnih duljina (visoke frekvencije) i primjenu profilnog filtra λ_c (ISO 11562).

Da bi se lakše razumjeli te pojasnili određeni parametri hrapavosti, definirani su relevantni nazivi geometrijskih parametara (preporuka norme ISO 4287-1997):

Parametar R – parametar izračunat iz profila hrapavosti;

Profilni filter (*cut off*), λ_c – određuje presjek između komponenti hrapavosti i valovitosti (ISO 11562);

Srednja linija – referentna linija u odnosu na koju se određuju parametri hrapavosti, a ima oblik geometrijski idealnog profila (ravnina odnosno pravac);

Duljina ocjenjivanja, l_m – duljina u smjeru X osi korištena za određivanje profila pod procjenom (ISO 4288);

Referentna duljina, l_e – duljina u smjeru X osi korištena za otkrivanje odstupanja karakterizirajući profil pod procjenom. Jedna duljina ocjenjivanja kod mjerenja hrapavosti sadrži nekoliko (najčešće pet) referentnih duljina;

Vrh profila – dio profila usmjeren prema vanjskoj strani materijala (od istraživane površine prema okolini) koji povezuje dvije susjedne točke presjeka profila sa X osi (srednjom odnosno referentnom linijom);

Dol profila – dio profila usmjeren prema unutarnjoj strani materijala (od okoline prema istraživanoj površini) koji povezuje dvije susjedne točke presjeka profila sa X osi (srednjom odnosno referentnom linijom);

Visina i/ili odabiranje razmaka – minimalna visina i minimalni razmak vrhova i dolova promatranog profila koje treba uzeti u obzir;

Element profila – vrh profila i susjedni dol profila (duljina segmenta X osi od početka vrha profila do završetka susjednog dola profila);

Visina vrha profila, Z_p – udaljenost između X osi i najviše točke vrha profila;

Dubina dola profila, Z_v – udaljenost između X osi i najniže točke dola profila;

Širina elementa profila, X_s – duljina segmenta X osi koja se presijeca s elementom profila.

3.3.3.1 Parametri hrapavosti

Hrapavost neke površine određuje ponašanje površine u interakciji s drugim fazama, definira osjetljivost površine, izgled, trošenje i podnošenje opterećenja. Da bi se topografski prikazi površina mogli i brojčano izraziti i međusobno usporediti definirani su 2D i 3D parametri hrapavosti koji omogućavaju pojašnjenje strukture površina tiskovnih formi te njihovu korelaciju s funkcionalnim svojstvima tiskovnih formi.

Mjerenje površinske teksture pomoću parametara hrapavosti danas je međunarodno standardizirano (ISO13565:1996), iako su često razvoj i primjena pojedinih parametara vezani isključivo uz namjenu odnosno karakteristike materijala koji se istražuju. Takav pristup je uzrokovao razvoj velikog broja parametara koji ne znače neminovno i njihovu zajedničku primjenu pri ocjenjivanju teksture površine [65-66]. Odabir parametra koji će se određivati i mjeriti ovisi isključivo željenoj karakteristici odnosno funkcionalnom svojstvu

koje se želi opisati ili numerički izraziti. U literaturi se navodi više od trideset parametara hrapavosti [67], a njihov izbor i broj ovisi o funkciji površine i procesu primjene. Neki parametri se rijetko susreću u praksi, jer nisu našli opću primjenu.

Ovisno o karakteristikama profila mjerene površine, parametri hrapavosti se mogu podijeliti u četiri osnovne skupine:

- a) Amplitudni parametri hrapavosti
- b) Uzdužni parametri hrapavosti
- c) Hibridni parametri hrapavosti
- d) Sekundarni parametri hrapavosti

a) *Amplitudni parametri hrapavosti* su mjere vertikalnih karakteristika odstupanja površine, odnosno, parametri koji su u potpunosti određeni visinama vrhova odnosno dubinama dolova ili oboje, neovisno o horizontalnim razmacima nepravilnosti površine [68]:

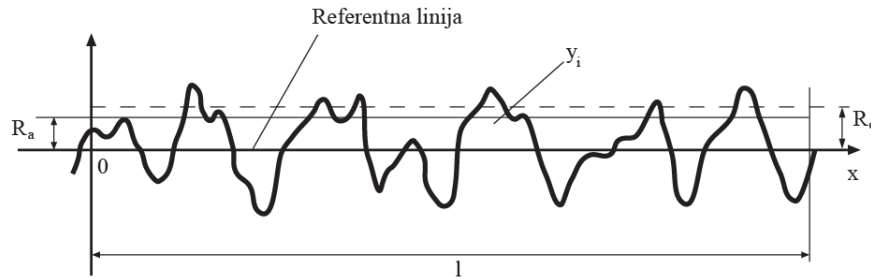
Srednje aritmetičko odstupanje profila, R_a – aritmetička sredina apsolutnih vrijednosti koordinata $Z(x)$ unutar referentne duljine (DIN 4768, ISO/DIS 4287-1);

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^1 |y(x)| dx \quad (10)$$

pri čemu je $y(x)$ funkcija koja opisuje vrijednost profila hrapavosti.

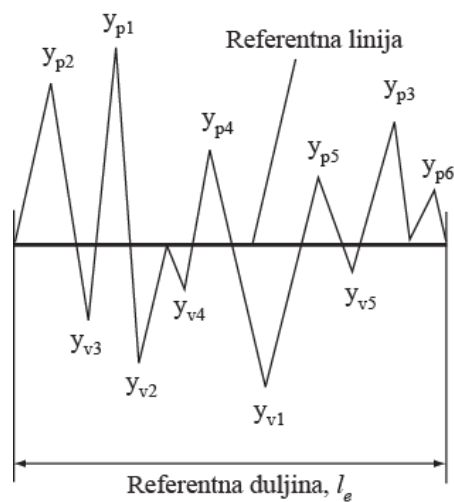
Srednje geometrijsko odstupanje profila, R_q (R_{ms}) – kvadratni korijen iz aritmetičke sredine kvadrata odstupanja svih točaka profila od referentne linije (DIN 4768, ISO/DIS 4287-1);

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l y^2(x) dx} \quad (11)$$



Srednja visina neravnina u deset točaka, R_z (ISO) – numerički je razlika srednje visine između pet najviših vrhova (*p-peak*) i pet najnižih dolova (*v-valley*) unutar referentne duljine, l_e (ISO 4287-1, DIN 4762), često se koristi pri nekontaktnim mjerenjima;

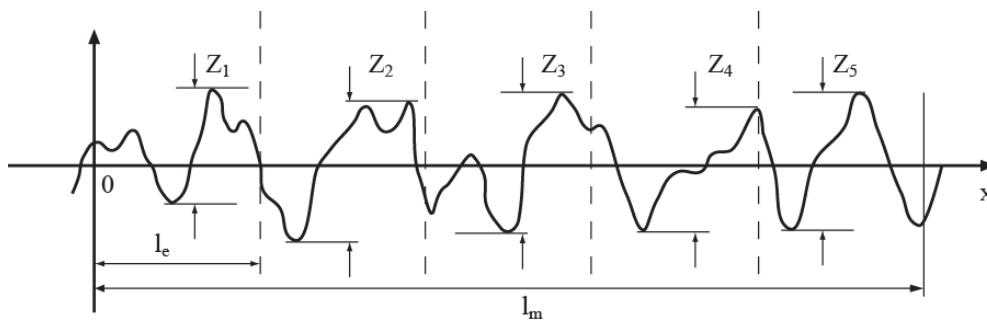
$$R_{zISO} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 y_{pi} + \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 y_{vi} \quad (12)$$



Srednja visina neravnina, R_z (DIN) – srednja vrijednost pojedinačnih dubina hrapavosti Z određenih na pet uzastopnih referentnih duljina, često se koristi prilikom kontaktnih mjerenja (DIN 4768);

$$R_{zDIN} = \frac{1}{n} (Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n) \quad (13)$$

Najveća visina neravnina, R_{max} – razmak između dva pravca koji su paralelni sa srednjom linijom, postavljeni tako da unutar referentne duljine dodiruju najvišu i najnižu točku profila (DIN 4768);

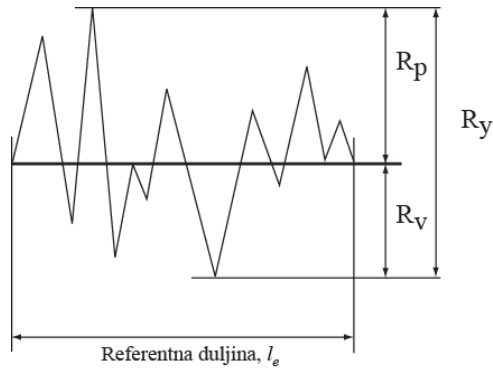


Najveća visina hrapavosti, R_y – suma visine najvećeg vrha profila R_p i dubine najvećeg dola profila R_v unutar referentne duljine (DIN 4768);

$$R_y = R_p + R_v \quad (14)$$

Najveća visina vrha profila, R_p – udaljenost između najveće visine vrha profila i srednje linije, tzv. razina dubine (DIN 4762);

Najveća dubina dola profila, R_v – udaljenost između najveće dubine dola profila i srednje linije;

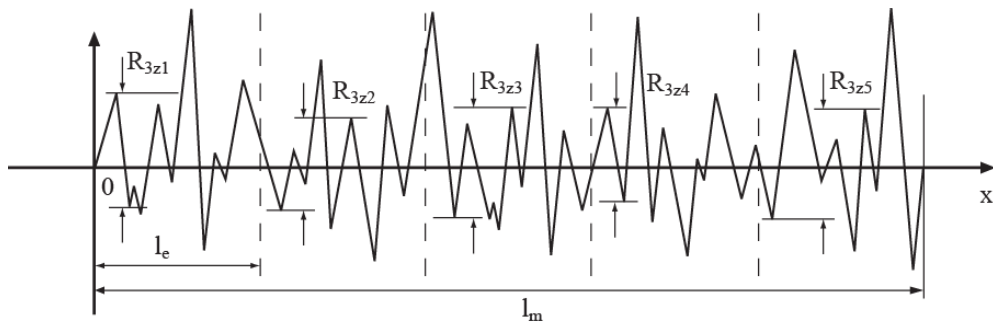


Najveća visina vrha profila, R_{pm} – prosječna vrijednost najvećeg R_p parametra na nekoliko referentnih duljina (DIN 4762). Daje detaljnu informaciju o obliku profila. Manje vrijednosti R_{pm} karakteriziraju površinu sa širokim vrhovima i uskim dolinama. Veće vrijednosti ukazuju na šiljastu, oštru površinu [69];

$$R_{pm} = \frac{R_{p/1} + R_{p/2} + R_{p/3} + R_{p/4} + R_{p/5}}{5} \quad (15)$$

Najveća dubina dola profila, R_m , R_v – udaljenost između najveće dubine dola profila i srednje linije (DIN 4762);

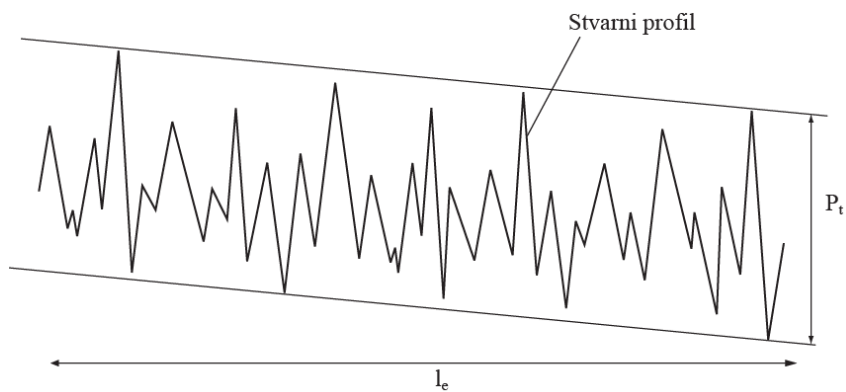
Srednja dubina hrapavosti, R_{3z} – vertikalna sredina od trećeg najvišeg vrha do trećeg najnižeg dola u referentnoj duljini (Daimler Benz N 31007) [70];



Najveća dubina hrapavosti, R_{3zm} – najveća vrijednost dubine hrapavosti izmjerena unutar referentne duljine, l_m ;

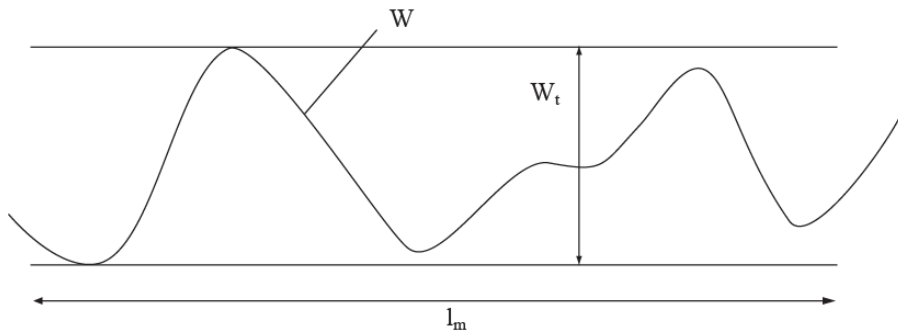
$$R_{3z} = \frac{1}{n} (R_{3z1} + R_{3z2} + R_{3z3} + R_{3z4} + R_{3z5}) \quad (16)$$

Ukupna visina profila, P_t – visina nefiltriranog profila (DIN 4771);



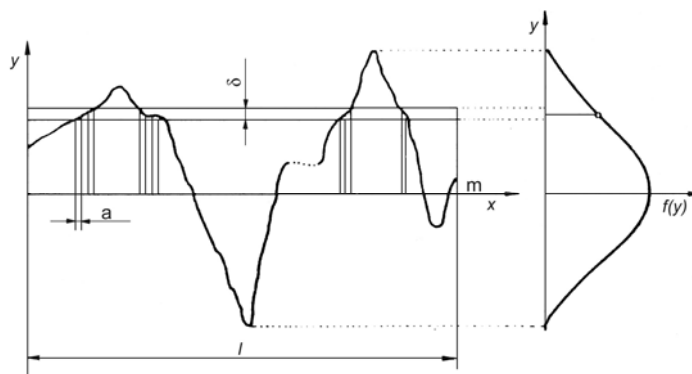
Gustoća, D – broj brazdi (DIN 4762, ISO/DIS 4287-1);

Dubina valovitosti, W_t – visina profila valovitosti (DIN 4774);



Srednja vrijednost (mean value) – aritmetička sredina svih izmjerenih vrijednosti;

Raspodjela odstupanja [68] – funkcija koja se izračunava na način da se broj odstupanja profila koji se javlja unutar jedne površine (mjenjenih na malim intervalima, a), u granicama referentne duljine l ograničene s dvije linije udaljenosti δ i paralelne sa srednjom linijom, prikaže u ovisnosti o srednjoj koordinati dviju paralelnih linija (DIN 4762). Prema raspodjeli odstupanja, kontinuirani profil se izražava u brojčanim vrijednostima na intervalu a , čime se dobiva histogram raspodjele koji se za $a, \delta \rightarrow 0$ može zamijeniti kontinuiranom krivuljom. Ako se ukupan broj pojedinih odstupanja iste veličine prikaže u postotku na referentnoj duljini l , dobiva se funkcija $x = f(y)$ koja se naziva funkcijom vjerojatnosti raspodjele odstupanja.

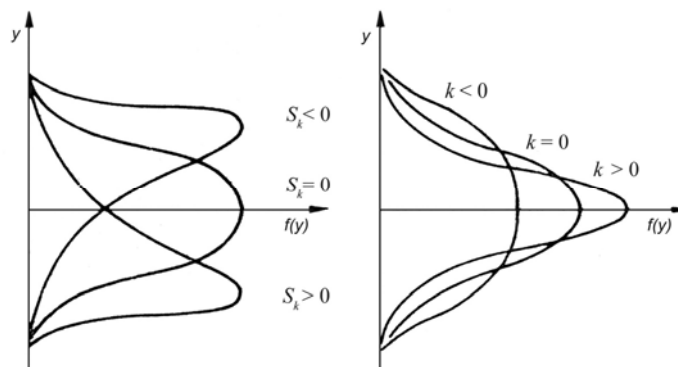


Koeficijent asimetrije, S_k – mjera asimetrije krivulje raspodjele (DIN 4762, ISO/DIS 4287-1). Što je vrijednost S_k veća, asimetrija je izraženija. Za simetričnu raspodjelu $S_k = 0$ [71];

$$S_k = \frac{1}{R_q^3} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^3 \quad (17)$$

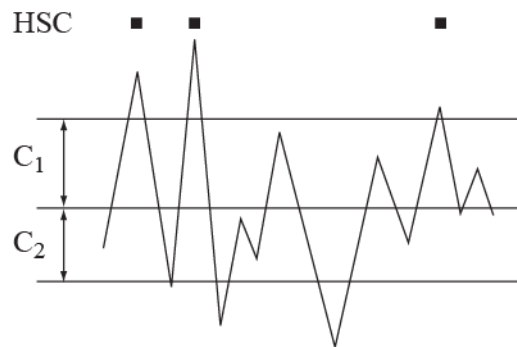
Koeficijent spljoštenosti, k – mjera spljoštenosti, odnosno izbočenosti krivulje raspodjele (DIN 4762). Raspodjela je normalno spljoštena ako je $k = 3$ [71];

$$k = \frac{1}{R_q^4} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^4 \quad (18)$$



b) *Uzdužni parametri hrapavosti* su parametri koji su potpuno određeni uzdužnim razmacima hrapavih nepravilnosti površine, neovisno o amplitudama vrhova i dolova:

Broj vrhova profila, S , HSC – suma istaknutih točaka, odnosno, broj svih vrhova profila unutar duljine procjene (10 mm) koje se nalaze iznad srednje linije ili iznad linije paralelne sa srednjom linijom (DIN 4762, ISO/DIS 4287-1).



c) *Hibridni parametri* hrapavosti su parametri koji ovise o amplitudama vrhova i dolova profila, te o horizontalnim razmacima, a ovise o obliku profila. Ovdje su izdvojeni parametri koji se najčešće koriste za specifičnu kontrolu trošenja određene površine.

Dubina jezgre hrapavosti profila, R_k – radna površina dugog vijeka koja će utjecati na kvalitetu i trajnost tiskovne forme (DIN 4776);

Reducirana visina vrhova profila, R_{pk} – glavni dio površine koji će u eksploataciji biti najbrže istrošen (DIN 4776);

Reducirana dubina dolova profila, R_{vk} – prosječna dubina dolova profila (DIN 4776);

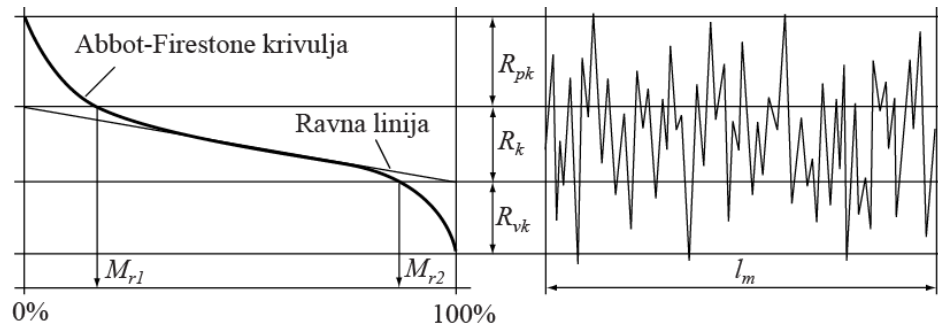
Udio materijala, M_r (bearing ratio, t_p) – udio materijala koji daje informaciju o poroznosti površine (DIN 4762, ISO 4287-1);

Udio materijala, M_{r1} – udio materijala koji odgovara gornjoj granici jezgre hrapavosti profila (udio materijala u vrhovima);

Udio materijala, M_{r2} – udio materijala koji odgovara donjoj granici jezgre hrapavosti profila (udio materijala u dolovima);

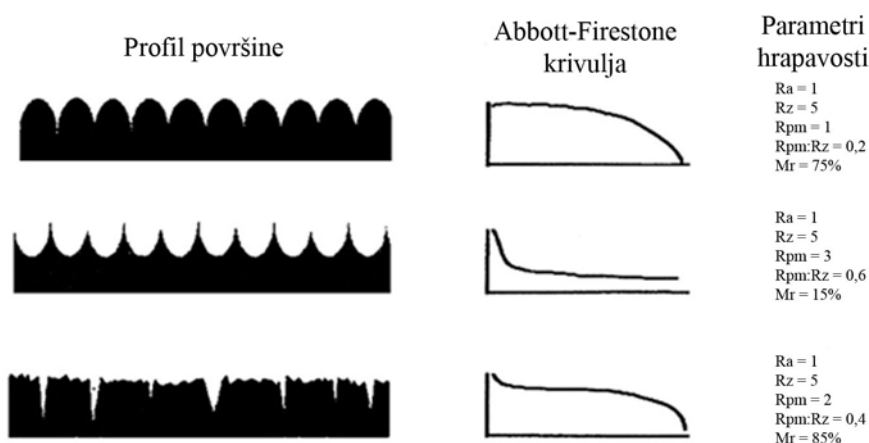
Navedeni hibridni parametri definirani su prema normi DIN 4776 na krivulji relativne nosive duljine profila, tzv. Abbott-Firestone krivulji (AFC) odnosno krivulja omjera materijal (*Material ratio curve*) [69, 72-73]. Abbottova krivulja daje relativni udio materijala kao

funkciju visine linije presjeka. Na slici 12. prikazana je Abbottova krivulja s naznačenim vrijednostima navedenih parametara za neki karakteristični profil unutar referentne duljine.



Slika 12. Abbott-Firestone krivulja

Pristup karakterizacijik površine mjerenjem parametara hrapavosti ovisi o materijalu i njegovoj namjeni, no prema primjerima iz literature [69, 74], Abbottova krivulja se ističe kao izrazito točan način za karakterizaciju različitih profila površine. Prema primjerima prikazanim na slici 13, površina s istim vrijednostima parametara hrapavosti R_a i R_z može imati potpuno različit profil te različitu Abbottovu krivulju [69].



Slika 13. Profili površine i Abbott-Firestone krivulje

Prema slici je vidljivo da Abbottova krivulja daje jednu od najznačajnijih informacija o profilu površine, naročito što su na ovom primjeru uzorci površina različiti, a imaju iste vrijednosti parametara hrapavosti R_a i R_z . Odnos između parametara $R_{pm}:R_z$ naznačen je kao jedan od značajnijih parametara koji će također dati detaljniju informaciju o profilu površine. Isto tako, parametar koji govori o udjelu materijala, M_r uzima se kao osnovni parametar koji govori o poroznosti materijala.

d) Sekundarni parametri hrapavosti:

Površina vrhova profila, A_1 – površina najviših vrhova materijala koja se najčešće prva oštećuje u periodu eksploatacije površine;

Površina dolova profila, A_2 – površina najdubljih dolova profila;

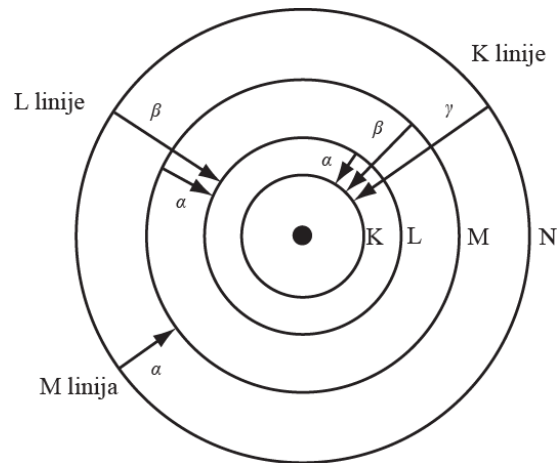
Duljina profila, L_0 ;

Odnos duljina profila, L_r .

3.3.4 Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)

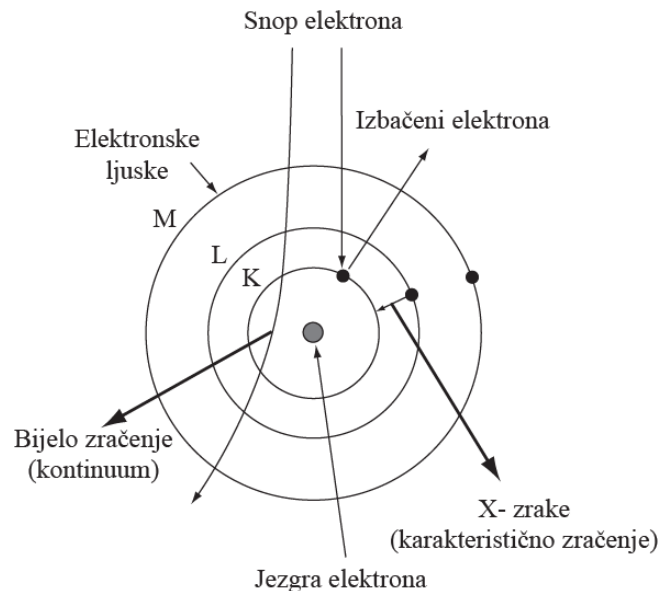
EDS omogućava lokalnu kemijsku analizu koristeći spektar X-zračenja koji nastaje emisijom iz krutog uzorka bombardiranog snopom elektronima. Analiza spektra omogućava detekciju atoma od atomskog broja 4 (berilij, Be) do 92 (uranij, U). EDS omogućava kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka [75].

Karakteristične X-zrake koji nastaju su rezultat prijelaza elektrona unutar unutrašnjih orbitala (slika 14).



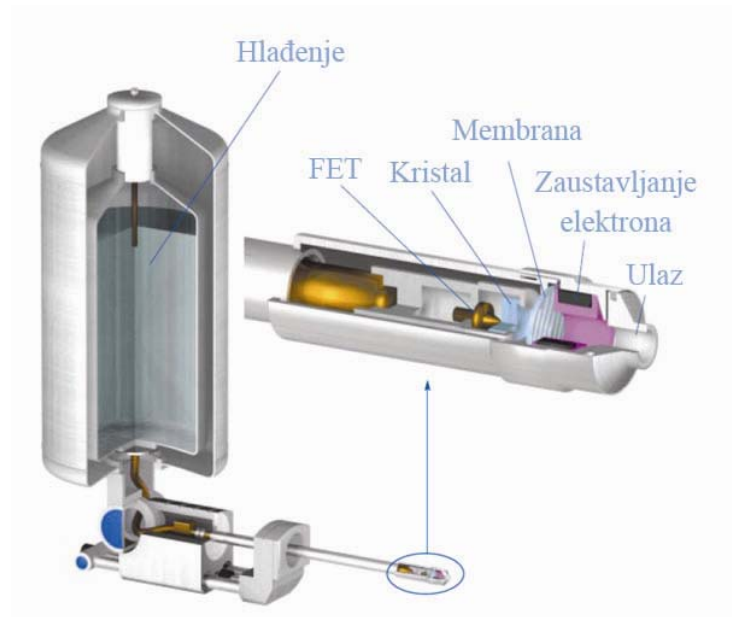
Slika 14. Model atoma s označenim orbitalama te mogućnostima prijelaza elektrona

No, da bi se omogućio prijelaz elektrona iz više u nižu orbitalu, snop elektrona kojim se bombardira uzorak mora izbaciti elektron iz orbitale (slika 15). Emitirane X-zrake označavaju se kombinacijom slova i brojki, gdje se rimskim slovom označava orbitala, grčkim slovima grupa, te brojkom intenzitet (npr. $K\alpha_1$ – zraka emitirana kod prelaska elektrona K - L3) .



Slika 15. Nastanak X-zračenja

Osnovni dio svakog EDS sustava je detektor X-zraka (slika 16). Detektor se sastoji od niza dijelova, od kojih kristal apsorbira X-zrake serijom ionizacija unutar poluvodiča. Kristal izrađen je od silicija i minimalno dopiran litijem, u kojem se stvaraju parovi elektron-šupljina. Jedan par elektron-šupljina stvara se za svakih 3,76 eV energije zračenja. Oslobođeni elektroni mogu se slobodno kretati u kristalu, te se sakupljaju u tranzistoru s efektom polja (FET) koji je prva stepenica u pojačanju naponskog signala [76].



Slika 16. Dijelovi detektora X-zraka [76]

Kvalitativna analiza EDS-om omogućena je snimanjem uzoraka poznatog sastava nakon čega se usporedbom dobiju kvalitativni podaci. Kao što je ranije opisano, generirani napon je proporcionalan energiji X-zračenja, a računalnom analizom omogućava kvantificiranje zastupljenih elemenata [76-77].

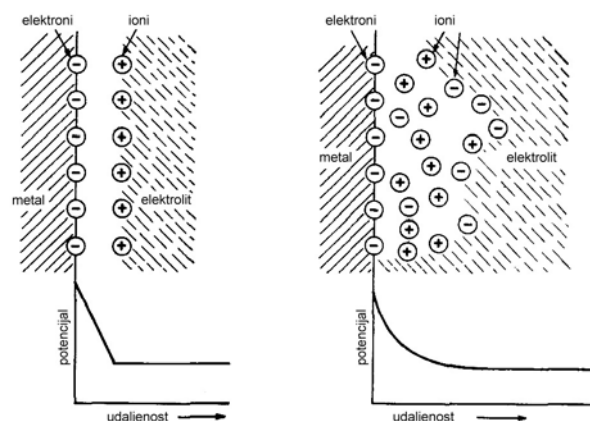
Zbog jednostavnosti analize, te relativno pouzdanih rezultata, EDS analiza naišla je na široku uporabu u raznim područjima istraživanja [78–80].

3.3.5 Impedancijska spektroskopija

Impedancijska spektroskopija je elektrokemijska analitička metoda koja je prikladna za mjerenje izolacijskih slojeva koji se nalaze na električki provodljivoj podlozi, kao što su lakovi, oksidne prevlake i sl. U ovim se istraživanjima impedancijska spektroskopija koristila kako bi se ispitala dielektrična svojstva oksidnog sloja na površini ofsetne tiskovne forme, obzirom da mjerna metoda može dati kvantitativnu ocjenu kapaciteta u slojevima kada su u kontaktu s elektrolitom, najčešće vodenim medijem [17, 81-82].

Prirodu sustava metal-elektrolit i raspodjelu naboja u graničnoj fazi objasnili su mnogi znanstvenici, no najjednostavnije objašnjenje ponudio je Helmholtz [27], koji je primijetio da se položaj potencijalne razlike između dvije faze prostire preko dva sloja naboja suprotnih predznaka, tzv. dvosloja.

Električni dvosloj predstavlja strukturu naboja koji se akumulira uz elektrodnu površinu kada se elektroda uroni u elektrolit. Suvišak naboja na elektrodnoj površini kompenzira se suviškom iona suprotnog naboja na strani otopine. Kako je količina naboja u funkcionalnoj ovisnosti u odnosu na elektrodni potencijal, električni dvosloj predstavlja kondenzator. Postoji nekoliko teorijskih modela koji opisuju strukturu dvosloja, a najčešće se spominju slijedeći: Helmholtzov, Gouy-Chapmanov i Gouy-Chapman-Sternov model.



Slika 17. Helmholtzov dvosloj i Gouy-Chapman difuzni dvosloj [17]

Na slici 17 prikazan je Helmholtzov dvosloj. Potencijal kroz graničnu površinu metal/elektrolit mijenja se linearno s udaljenošću. Prikazana struktura raspodjele naboja je analogna strukturi raspodjele naboja u kondenzatoru s paralelnim pločama, gdje će debljini dvosloja odgovarati razmak između dviju ploča kondenzatora. Kapacitet dvosloja prema tome se može izraziti:

$$C = \frac{\varepsilon}{4 \cdot \pi \cdot d} \quad (19)$$

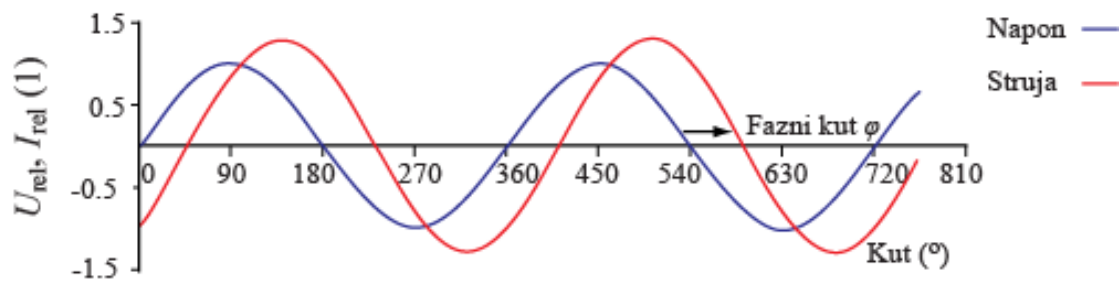
pri čemu je C - kapacitet električnog dvosloja (Fm^{-2}); ε - dielektrična konstanta medija unutar dvosloja ($\text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$); d - debljina električnog dvosloja (m).

Međutim, kapacitet sloja se mijenja s prirodom i koncentracijom elektrolita, te razlikom potencijala na granici metal/elektrolit. Pa iako su u jednadžbi (19) debljina sloja i dielektrična konstanta varijable koje se mogu mijenjati, da bi se pojasnila promjena kapaciteta, Gouy i Chapman su smatrali da će naboji istog predznaka u Helmholtzovu dvosloju na strani otopine privlačiti naboje protivnog predznaka. Takvim ponašanjem uzrokuju značajniji poremećaj u raspodjele naboja u otopini na granici faza nego što je to tvrdio Helmholtz. Stoga su Gouy i Chapman smatrali da dvosloj na strani otopine ima difuznu strukturu, te su ponudili svoje objašnjenje raspodjele naboja. Prema njima pad potencijala se ne opisuje linearnom funkcijom pri udaljavanju od granične ravnine. Raspodjela naboja i pad potencijala prikazani su na slici 17. [27], gdje je vidljivo da suvišak naboja jednog predznaka u ravnini s graničnom plohom opada ako se odabere ravnina udaljenija od granične površine.

Stern je shvatio ulogu dvosloja na graničnoj površini te predložio kombinaciju Helmholtzovog i difuznog modela dvosloja. Prema Sternu, ukupna gustoća naboja jednaka je zbroju naboja Helmholtzovog i difuznog dvosloja, pri čemu je Helmholtzovom dvosloju dana dvostruka struktura koja se sastoji od solvatiziranih i nesolvatiziranih iona. Prema tome modelu, kapacitet čitavog električnog dvosloja sastoji se od tri komponente u seriji.

Obzirom da se električni dvosloj ponaša kao kondenzator, moguće je ispitivati uzorke pri različitim frekvencijama te analizom izmjerenih spektara impedancije kvantificirati kapacitete odnosno prema tim podacima odrediti značajke istraživane površine [82].

Ispitivani uzorak se kod definiranog potencijala (najčešće kod mirujućeg potencijala) podvrgne djelovanju sinusoidalnog izmjeničnog napona (slika 18) male amplitude, što uzrokuje protok izmjenične struje koju registrira sustav. Kao i kod istosmjernog protoka struje, i kod izmjeničnog napona javlja se otpor protoku struje koji je ovisan o elementima strujnog kruga i karakteristikama naponskog izvora i naziva se impedancija.

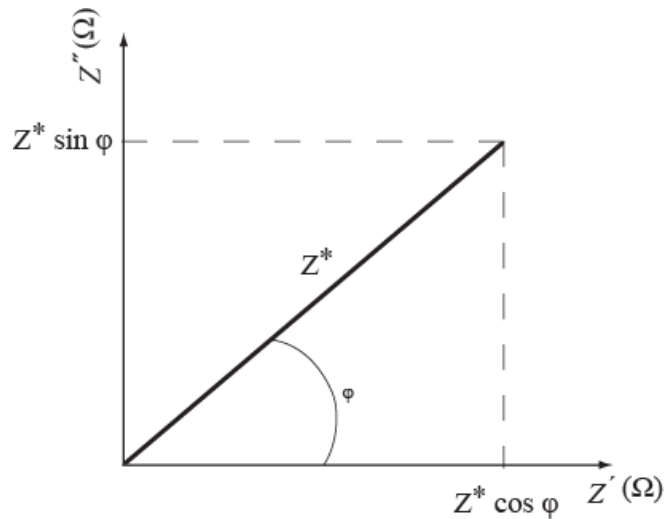


Slika 18. Sinusoidalni izmjenični napon i rezultirajuća struja u proizvoljnom stujnom krugu

Ukupna impedancija Z^* se sastoji od realne Z' i imaginarne Z'' komponente (slika 19) i vrijedi:

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (20)$$

gdje je $j = \sqrt{-1}$ [83].



Slika 19. Realni Z' i imaginarni Z'' dio impedancije

U strujnom krugu sa serijskim spojem elemenata se ukupna impedancija izračunava zbrajanjem impedancije pojedinog elementa:

$$Z^* = Z_R + Z_L + Z_C \quad (21)$$

gdje je Z_R omski otpor, Z_L iduktivni otpor (zavojnica), Z_C kapacitivni otpor (kondenzator) te vrijedi:

$$Z_L = j\omega L \quad (22)$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (23)$$

Iz jednadžbi (21), (22) i (23) vidljivo je da idealni omski otpor doprinosi samo realnoj komponenti impedancije, dok zavojnica i kondenzator doprinose imaginarnoj komponenti

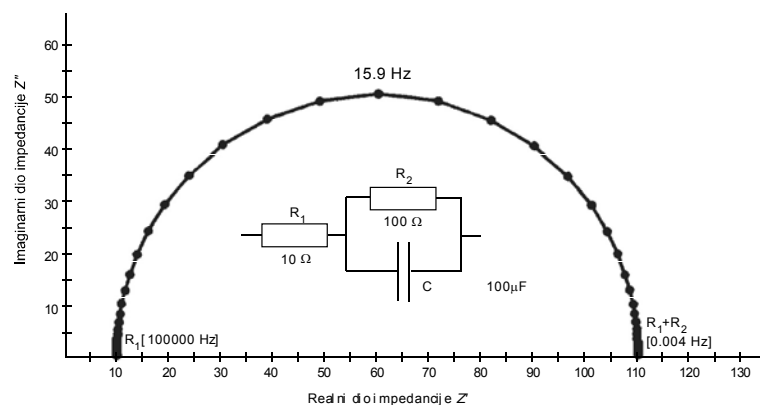
impedancije. Dodatno, veličina impedancije otpornika ne zavisi o kutnoj frekvenciji naponskog izvora. Vrijedi također da idealni kondenzator uzrokuje pomak napona u fazi za 90° ispred električne struje, dok idealna zavojnica pomiče napon za 90° iza električne struje [84]. Kod izmjeničnog otpora recipročna vrijednost ukupne impedancije jednaka je zbroju recipročnih vrijednosti pojedinog elementa:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_L} + \frac{1}{Z_C} \quad (24)$$

gdje je Z_R otpor otpornika, Z_L otpor induktiviteta (zavojnice), Z_C otpor kondenzatora.

Za grafički prikaz rezultata mjerenja impedancije koriste se različiti prikazi, a najčešće se koriste Nyquist dijagram, Bode dijagram i Bode fazni dijagram.

1. Nyquist dijagram - imaginarna impedancija Z'' grafički se nanosi kao funkcija realne impedancije Z' mjerene uz promjenu frekvencije sinusoidalnog naponskog izvora. Primjer Nyquist dijagrama za idealan slučaj strujnog kruga električnog dvosloja uz vrijednosti elemenata strujnog kruga (R_1 , R_2 i C) prikazan je na slici 20.



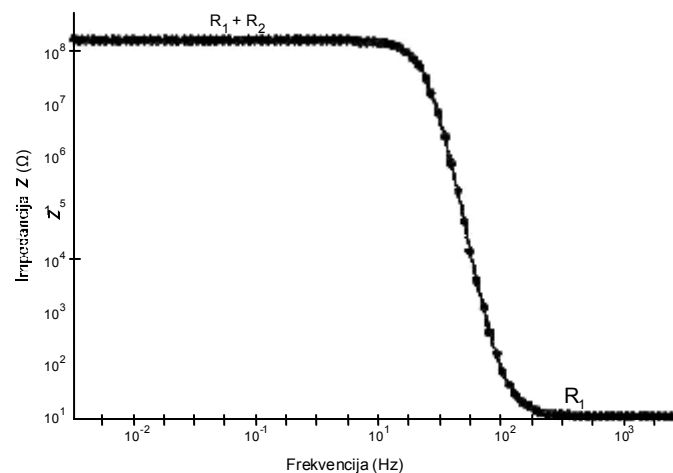
Slika 20. Nyquist - dijagram idealnog električnog dvosloja

Ovakvim prikazom R_1 odgovara nekompensiranom otporu otopine, a R_2 otporu procesima korozije metala. Visina krivulje određena je kapacitetom kondenzatora dvosloja. Navedeni prikaz je karakterističan za idealno glatke površine kod kojih centar kružnice leži na osi x (Z'). U slučaju nepravilnih, hrapavih površina, centar kružnice se spušta a oblik kružnice se može deformirati, što je rezultat ovisnosti (25) [85].

$$Z = \sigma (i\omega)^\alpha \quad (25)$$

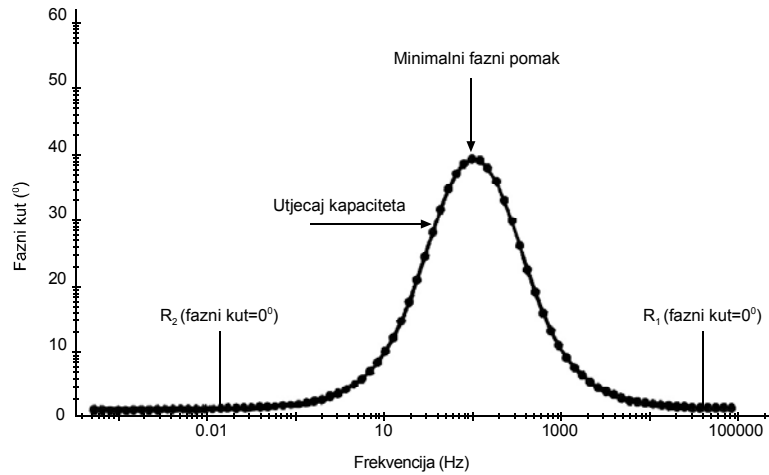
gdje je eksponent α definiran kao mjera hrapavosti površine, σ kao realna konstanta neovisna o frekvenciji, ω je kutna frekvencija naponskog izvora, a $i = \sqrt{-1}$.

2. Bode dijagram - grafički prikazuje ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije (Ω) o frekvenciji napona (Hz), izražene u logaritamskom mjerilu. Na slici 21 prikazan je Bode dijagram za idealan slučaj strujnog kruga električnog dvosloja.



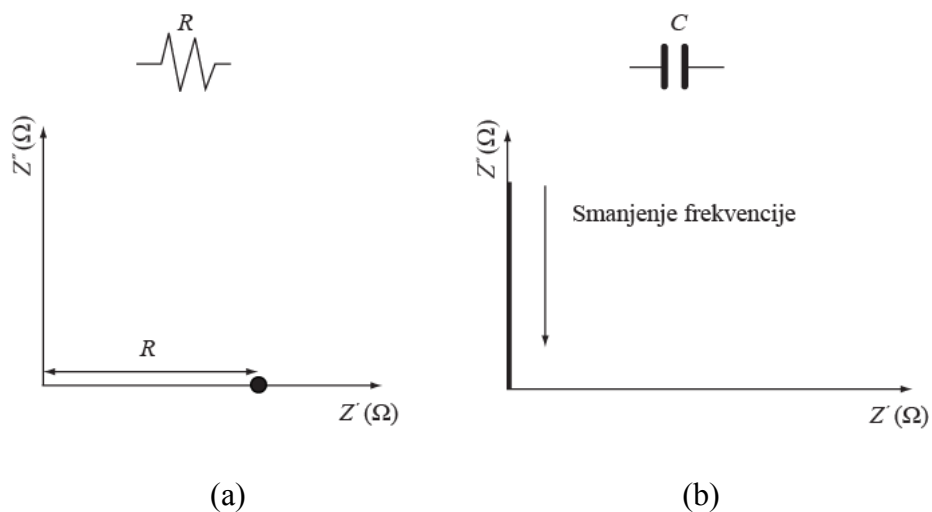
Slika 21. Bode dijagram idealnog električnog dvosloja

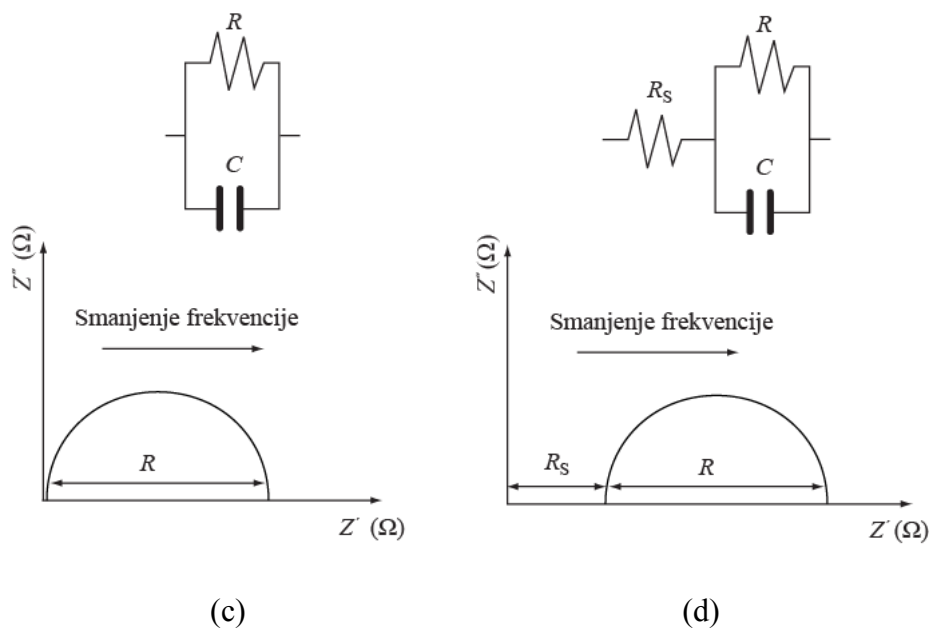
3. Bode fazni dijagram - grafički prikazuje ovisnost faznog kuta između struje i napona u ovisnosti o frekvenciji iniciranog naponskog izvora (slika 22).



Slika 22. Bode-fazni-dijagram idealnog električnog dvosloja

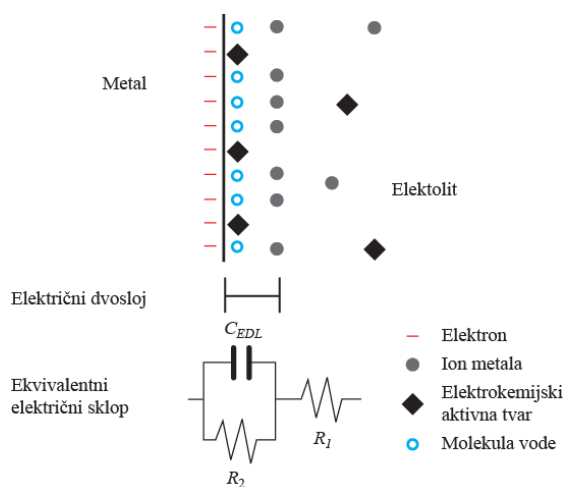
Na slici 23 prikazani su Nyquist dijagrami za nekoliko jednostavnih strujnih krugova sa idealnim elementima. Vidljivo je da otpornik ne ovisi o frekvenciji naponskog izvora, dok smanjenjem frekvencije opada otpor kondenzatora.





Slika 23. Nyquist dijagram za jednostavne strujne krugove

Ako se uzorak tiskovne forme uroni u otopinu elektrolita, on će s jedne, a elektrolit s druge strane predstavljati ploče kondenzatora, dok će oksidni sloj na površini tiskovne forme biti dielektrik (slika 24). Takav sustav predstavlja neidealni kondenzator, te je pogodan za istraživanja električnih i dielektričnih svojstava oksidnih prevlaka na aluminiju [86].



Slika 24. Električni dvosloj neoslojenog, neoksidiranog metala u elektrolitu

Na slici 24 R_2 predstavlja otpor elektrokemijskom otapanju metala (polarizacijski otpor), dok je R_1 omski otpor otopine u kojoj se vrši mjerenje, C_{EDL} je kapacitivna reakcija električnog dvosloja koja odgovara kondenzatoru.

Vrijednost impedancije za ekvivalentni strujni krug električnog dvosloja prikazan na slici 24. može se izračunati koristeći jednadžbe (21) – (24) [84, 87]:

$$Z = R_1 + \underbrace{\frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C)^2}}_{Z'} - j \underbrace{\frac{\omega R_2^2 C}{1 + (\omega R_2 C)^2}}_{Z''} \quad (26)$$

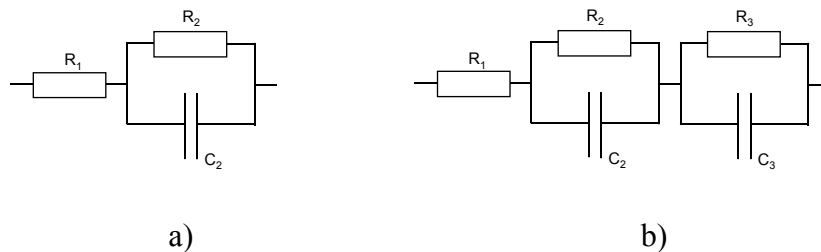
pri čemu su: Z - impedancija (kompleksni otpor), R_1 - otpor elektrolita, R_2 - otpor metala, C - kapacitet, ω - kružna frekvencija električnog signala koji prolazi strujnim krugom ($\omega = 2\pi f$).

Z' odgovara realnoj impedanciji, a Z'' imaginarnoj impedanciji (slika 19).

Određivanjem spektra elektrodnog potencijala i odgovarajućeg protoka električne struje, odnosno raspona frekvencije napona i odgovarajućih vrijednosti impedancije, moguće je odrediti razinu korozije metala i zaštitnih slojeva, kapacitet električnog dvosloja, otpor prema koroziji, kapacitet organskog sloja i otpor pora prema koroziji [88].

Stoga je rezultate mjerenja impedancijskog otpora u odnosu na promjenu frekvencije narinutog naponskog izvora moguće povezati sa vrijednostima otpora pojedinih elemenata strujnog kruga, te realne strujne krugove opisati pomoću strujnog kruga s idealnim elementima. Takve simulacije omogućavaju definiranje površinskih struktura metodom impedancije, te služe za provjeru modela ekvivalentnih strujnih krugova pomoću programa za simulaciju ekvivalentnog strujnog kruga. Dobivene električne vrijednosti (otpora i kapaciteta) omogućavaju dodatnu karakterizaciju površina tiskovnih formi.

Iskustvo Instituta Fogra s programom za simulaciju Equivalent Circuit (Universität Twente) [89] rezultiralo je modelima za simulaciju: ekvivalentni strujni krug (A), za anodizirani sloj (1 sloj) i ekvivalentni strujni krug (B), obrađeni anodizirani sloj (2 sloja), slika 25.



**Slika 25. Shematski prikaz ekvivalentnih krugova
a) strujni krug A, b) strujni krug B**

pri čemu su: R_1 - omski otpor elektrolita i osnovnog metala, R_2 - omski otpor anodiziranog aluminijevog oksidnog sloja [28], C_2 - element konstante faze [CPE] (*constant-phase-element*), netipičan kondenzator, određuje kapacitet anodnog sloja, R_3 - omski otpor obrađenog sloja, C_3 - element konstante faze koji određuje kapacitet obrađenog sloja.

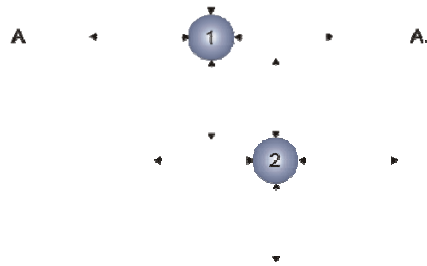
Dodatna ispitivanja ukazala su na mogućnost primjene novih ekvivalentnih krugova kojima se može bolje opisati ponašanje površine tiskovne forme u ovisnosti o njenoj obradi [90].

3.3.6 Površinske pojave

3.3.6.1 Slobodna površinska energija

Slobodna površinska energija se javlja kao posljedica privlačnih sila koje djeluju između atoma i molekula. Čestica koja se nalazi u masi tvari okružena je istovrsnim česticama, sile međusobnog djelovanja su jednake po iznosu ali suprotnog smjera, te se kompenziraju i

njihova rezultantna sila jednaka je nuli. Kod čestica koje se nalaze na granici faza sile međudjelovanja nisu kompenzirane ili su kompenzirane tek djelomično. Ako se promatra sustav tekućina-plin, čestice tekućine na granici faza nemaju kompenzirane privlačne sile obzirom da je s donje strane okružena istovrsnim molekulama tekućine, a s gornje strane česticama plina. Kako tekućine imaju jače privlačne međumolekularne sile, na čestice koje se nalaze na površini tekućine (slika 26. čestica 1) djeluje rezultantna sila uzrokovana razlikom iznosa privlačnih sila tekućine u odnosu na plin, čiji je smjer djelovanja usmjeren prema unutrašnjosti tekućine. Takve čestice stalno prelaze s površine tekućine u njenu unutrašnjost i obrnuto. Suvišak energije površinskog sloja tvari u usporedbi s energijom čestica u unutrašnjosti te iste tvari naziva se površinskom energijom [91].



Slika 26. Djelovanje privlačnih međumolekularnih sila na česticu u unutrašnjosti (2) i na površini tekućine (1)

Uslijed površinske energije javlja se sila koja djeluje paralelno s površinom i nastoji maksimalno smanjiti njenu veličinu koja se naziva napetost površine (σ). Površinska energija neke tvari uz konstantnu temperaturu jednaka je:

$$E = \sigma A \text{ [J]} \quad (27)$$

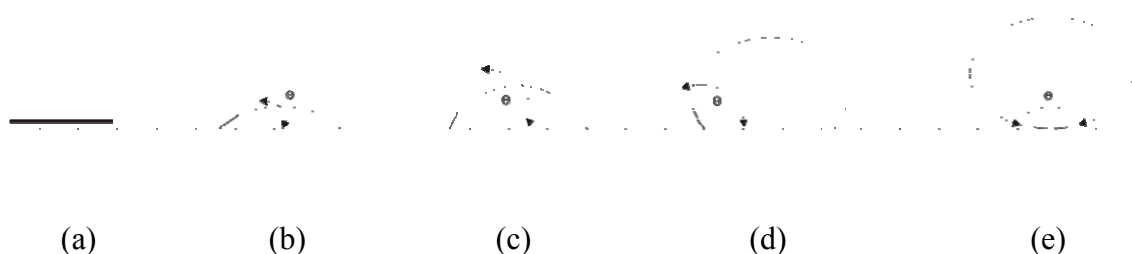
gdje je σ [Nm^{-1}] napetost površine, A [m^2] površina tvari.

3.3.6.2 Interakcija krute tvari i tekućine

Ako se u kontakt dovedu čvrsta tvar i tekućina doći će do pojave kvašenja (močenja). Obzirom da se u prirodi odvijaju samo oni procesi pri kojima se smanjuje slobodna površinska energija sustava, tekućina će močiti čvrsto tijelo samo u slučaju ako mu se pri tom smanjuje površinska napetost, odnosno kada je površinska napetost tekućine manja od površinske napetosti čvrste površine s kojom je u kontaktu. Što se površinska napetost više smanjuje, to se tijelo bolje moči tom tekućinom. U slučaju dvaju tekućina različite površinske napetosti, čvrsta tvar će se bolje močiti tekućinom manje površinske napetosti. Zbog toga otopina za vlaženje uvijek sadrži određen postotak alkohola ili neke druge površinski aktivne tvari koja joj smanjuje površinsku napetost kako bi se pospješilo močenje tiskovne forme na mjestima slobodnih površina.

U većini slučajeva, tekućina će močiti čvrsto tijelo, jer je njezina površinska napetost uglavnom manja. Iznimka je živa, jer ona ima vrlo jake privlačne međumolekularne sile te posljedično vrlo visoku površinsku energiju, odnosno površinsku napetost. Zato živa ne moči gotovo nijednu čvrstu površinu, već će na njoj stvarati kapljice u obliku kugle. Voda, kao vrlo polarna tekućina, ne moči čvrste nepolarne tvari kao što su parafin, stearin i masti.

Po obliku koji kapljice tekućine stvaraju na površini čvrstog tijela može se zaključiti o stupnju močenja površine tom tekućinom (slika 27). Kontaktni kut θ je kut koji zatvaraju tangenta povučena na površinu čvrste tvari i tangenta povučena na rub kapi tekućine u trojnoj točki (točka u kojoj se dodiruju čvrsta, tekuća i plinovita faza) [91-92].



Slika 27. Kontaktni kutovi za različiti stupanj močenja površine,

(a) potpuno močenje, (e) potpuno nemočenje

U ekstremnim slučajevima, kada je kontaktni kut jednak 0, tekućina će potpuno močiti površinu čvrste tvari ($\cos \Theta = +1$), a suprotno tome, kada je kut jednak 180° , tekućina ne moći površinu čvrste tvari ($\cos \Theta = -1$). Naravno, pri praktičnom razmatranju raznih veličina kuta močenja treba isključiti ekstremne vrijednosti Θ od 0° i 180° , jer kap na površini, zbog djelovanja raznih faktora, ne može postići oblik i položaj koji bi odgovarao tim vrijednostima.

Na veličinu kontaktnog kuta utjecat će slobodna površinska energija triju faza, a njihova međuzavisnost prikazuje se Laplace- Youngovom jednadžbom:

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta \quad (28)$$

gdje su σ_s površinska napetost čvrste tvari, γ_{sl} međufazna napetost između čvrste tvari i tekućine, σ_l površinska napetost tekućine, Θ kontaktni kut.

Diskontinuirane površine, odnosno ohrapvljene površine, poput površina tiskovnih formi, ponašaju se na granici faza čvrsto-tekuće nešto drugačije nego sitnozrnate ili glatke površine. Kod njih se kut močenja definira kao:

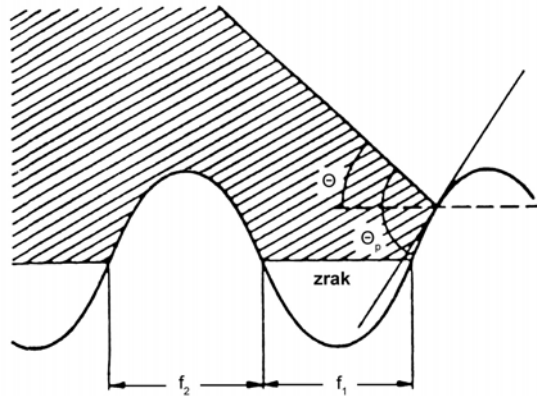
$$\cos \Theta_r = r \cos \Theta \quad (29)$$

gdje je r omjer stvarne i geometrijske površine [93-94].

Međutim, na površinama čiji je diskontinuitet jače izražen može se pojaviti tzv. "zračna zamka" (slika 28). Tekuća faza u takvoj situaciji ne penetrira u pore na površini čvrste faze, već se oslanja na mjehuriće zraka u udubljenim dijelovima profila površine. Time se uspostavlja sasvim drugačiji raspored pojedinih faza, koje tada uzrokuju prividno veći kut močenja između čvrste faze i tekućine. Prividni kut močenja (Θ_p), slika 28, može se u takvim slučajevima odrediti kao:

$$\cos \Theta_p = r f_1 \cos \Theta_1 - f_2 \quad (30)$$

gdje je Θ_p prividni kut močenja, r odnos između stvarne i geometrijske površine, f_1 dio površine prekrivene zrakom, Θ_1 stvarni kut močenja, f_2 dio površine materijala.



Slika 28. Mogući model močenja uz "zračnu zamku" [17]

Takva situacija ovisit će i o karakteru tekućine, napetosti površine tekućine i tlaka zraka u porama površine.

3.3.6.3 Određivanje slobodne površinske energije

Određivanje slobodne površinske energije, odnosno njenog polarnog i disperznog dijela provodi se indirektno mjerenjem kontaktnog kuta između tekućine poznate slobodne površinske energije i ispitivanog čvrstog tijela. Postoje razne metode izračuna površinske napetosti, a baziraju se Laplace-Youngovoj jednadžbi (28). Za ispitivanja površina koje su slične površini tiskovne forme preporuča se korištenje metode po Owens, Wendt, Rabel i Kaibleu (OWRK metoda) [95].

Površinska napetost σ svake faze se može rastaviti na polarnu σ^P i disperznu σ^D komponentu površinske napetosti:

$$\sigma = \sigma^P + \sigma^D \quad (31)$$

Owens i Wendt upotrebljavaju jednadžbu za površinsku napetost i uvrštavaju je u Laplace-Youngovu jednadžbu uz jednakost:

$$\gamma_{LS} = \sigma_l + \sigma_s - 2\sqrt{\sigma_l^D * \sigma_s^D} - 2\sqrt{\sigma_l^P * \sigma_s^P} \quad (32)$$

gdje je γ_{LS} međufazna napetost sustava čvrsto-tekuće, σ_l površinska napetost tekuće faze, σ_s površinska napetost krute faze, σ^D disperzna faza, a σ^P polarna faza površinske napetosti [96].

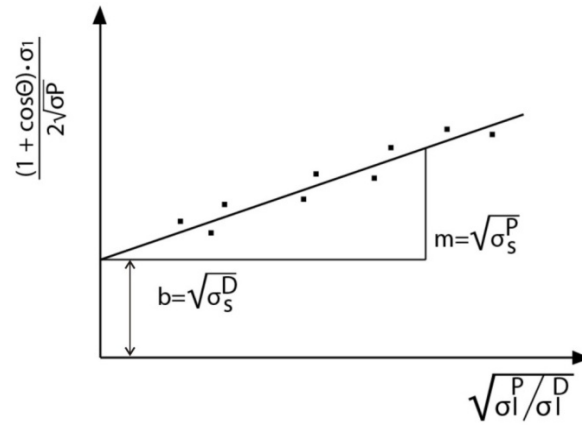
Uključujući jednadžbe (31) i (32) u jednadžbu (28) dobiva se izraz za izračunavanje kontaktnog kuta poznatih sustava površina. Kaeble je jednadžbu riješio kombinirajući dvije tekućine te računajući srednje vrijednosti dobivenih vrijednosti površinske napetosti.

Rabel računa polarni i disperzni dio površinske napetosti:

$$\frac{(1+\cos \theta)*\sigma_s}{2\sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D} \quad (33)$$

gdje je σ_s površinska napetost krute faze, σ_l površinska napetost tekuće faze, , a σ_i^D disperzna faza površinske napetosti, σ_i^P polarna faza površinske napetosti ($i= s$ (kruta faza), l (tekuća faza)).

Izraz (33) je zapravo linearna funkcija, $y = mx + b$ te se površinska energija može izračunati iscrtavanjem grafa te funkcije (slika 29).



Slika 29. Određivanje disperznog i polarnog dijela površinske napetosti krutine

3.4 Korišteni materijali i mjerni uređaji

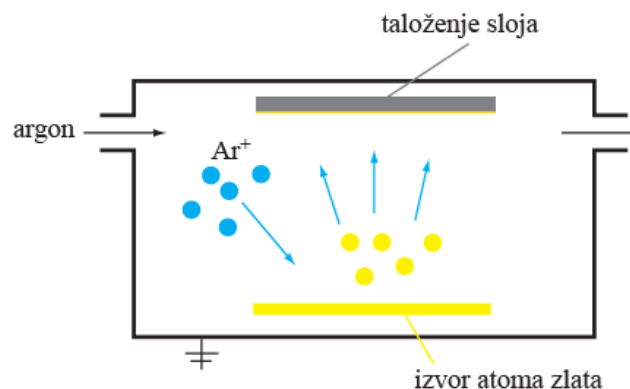
3.4.1 Korišteni mjerni uređaji

1. Pretražni elektronski mikroskop(SEM) JEOL JSM-6460

JEOL JSM-6460 je nisko vakuumski uređaj (1 - 270 Pa) sa tungsten izvorom elektrona. Omogućava rezoluciju do maksimalno 3 nm sa maksimalnim ubrzanjem od 30 kV. SEM posjeduje veliku komoru za uzorke omogućavajući ispitivanje većih uzoraka. Omogućava povećanja od minimalno 5 puta pružajući mogućnost ispitivanja uzoraka sa grubljom strukturom pa sve do 300 000 puta.

Uređaj je opremljen sa *Energy Dispersive Spectrometer* što omogućava kemijsku analizu površine snimajući spektre X-zraka. Zajedno sa programskom podrškom omogućeno je detektiranje i kvantificiranje elemenata od ugljika do uranija.

Obzirom da ispitivana površina nije električki provodljiva, na uzorke se prije snimanja naparava zlato. Za naparavanje je korišten uređaj Baltec SCD 005. Princip rada uređaja prikazan je na slici 30.



Slika 30. Naparavanje zlata

Uređaj je opremljen vakuumskim sustavom kojim se može postići vakuum od oko 10^{-2} mbar, stolića za uzorke, radne udaljenosti između uzorka i izvora atoma zlata od 22 do 78 mm. Omogućava napaćavanje do maksimalno 0,2 mm uz mogućnost odabira vremena napaćavanja od 0 – 999 s.

2. Mehanički uređaj za mjerenje hrapavosti Time Group Inc. TR200

Mehanički uređaj za mjerenje hrapavosti opremljen je mjernim ticalom promjera 2 μm . Omogućava određivanje niza parametara hrapavosti; R_a , R_z , R_y , R_q , R_t , R_p , R_{max} , R_m , R_{3z} , S , S_m , S_k , t_p , kao i određivanje Abbott-Firestone krivulje i hibridnih parametara hrapavosti. Uređaj ima točnost mjerenja do 10^{-3} μm . Upravljanje uređajem moguće je ručno ili pomoću računalnog programa kojim je omogućena i digitalizacija rezultata.

3. Dataphysics' OCA30 goniometar

Uređaj za mjerenje kontaktnog kuta u sustavu tekuće čvrsto, Goniometar, je sastavljen od stolića za uzorke automatski upravljanoć za pomak uzorka u smjeru y i z osi dok se u smjeru x osi pomiće ručno pomoću vijka, optičkog mjernog sustava s CCD kamerom, te jedinicom za automatsko doziranje tekućina.

Programska podrška za navedeni uređaj je SCA20. Preko radnog sućelja uređaj se upravlja računalom, te je omogućeno pozicioniranje uzorka s toćnošću od 0,01 mm, i doziranje volumena tekućine od 0,001 mm³. Pomoću CCD kamere omogućeno je digitaliziranje slike te snimanje kontakta između ispitivanog uzorka i tekućine do 25 slika u sekundi.

Određivanje kontaktnog kuta je potpuno automatizirano te je omogućeno korištenje raznih oblika prilagodbe pomoću krućnice (*Circle fitting*), elipse (*Ellipse fitting*), tangente (*Tangent fitting*), te korištenjem Laplace-Youngove jednadžbe (*Laplace-Young fitting*). Uz definiranu bazu podataka o napetosti površina tekućina moguće je izračunati slobodnu površinsku energiju.

4. Potenciostat Princeton Applied Research VersaSTAT3

Potenciostat Princeton Applied Research VersaSTAT3 omogućava elektrokemijska ispitivanja uz stalnu struju (*galvanomode*) ili uz stalni napon (*potenciomode*). Upravljanje uređajem provodi kroz programsku podršku VersaStudio. Omogućena su razna korozivna ispitivanja, ciklička voltametrijska mjerenja te mjerenje impedancijskih spektara. Mjerenja napona su s maksimalnom točnošću od 6 μV uz mjerno područje od $\pm 10\text{V}$. Mjerenja struje su uz točnost od 6 pA (uz raspon do 200 nA). Spektar impedancije je moguće mjeriti u rasponu od 10 μHz do 1 MHz. Uređaj je s računalom spojen preko USB sučelja.

Za elektrokemijska mjerenja korištena je standardna troelektrodna elektrolitska ćelija. Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda, i grafitne protuelektrode.

3.4.2 Priprema tiskovne forme

Istraživanja su provedena na monometalnim ofsetnim tiskovnim formama oslojenim diazo pozitivskim fotoaktivnim slojem. Ovaj tip tiskovnih formi je najčešći u konvencionalnom postupku izrade tiskovnih formi, ali se u posljednje vrijeme zbog ekonomskih razloga vrlo često koristi i u digitalnom sustavu (CtCP) izrade tiskovnih formi.

Tiskovna forma se izrađuje obradom aluminijske folije, te naknadno procesima osvjjetljavanja i razvijanja. Obrada aluminijske folije uključuje:

1. proces odmaščivanja – da se uklone sve organske nečistoće
2. dekapiranje u kiseloj otopini za uklanjanje kemijskih nečistoća
3. ispiranje u demineraliziranoj vodi
4. elektrokemijsko zrnčanje – provodi se u kloridnoj kiselini (0.5 mol dm^{-3}), izmjenična struja gustoće 23 Adm^{-2} , grafitne protuelektrode
5. obrada otopinom fosfatne kiseline (H_3PO_4) – uklanjanje nataloženih metala, kloridnih iona

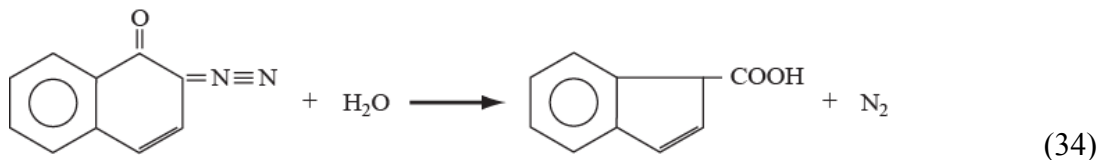
6. anodizacija – provodi se u dva stupnja

- a. aluminijska folija je katoda, anoda je od legure titana i iridija, folija prolazi iznad anode na kojoj se razvija kisik koji difuzijom kroz elektrolit dolazi u kontakt s aluminijskom folijom stvarajući sloj oksida
- b. aluminijska folija je anoda, provodi se kroz elektrolit sastava: sulfatne kiseline i aluminijevog sulfata ($80 \text{ gdm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$; $10 \text{ gdm}^{-3} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$) na temperaturi od 20°C uz gustoću struje od 7 Adm^{-2}

7. naknadna obrada – provodi se kod povišene temperature (70°C) u otopini natrijevog fosfata (Na_3PO_4) pH vrijednosti 5 uz dodatak fluorida u trajanju od jedne minute.

Cijeli proces se provodi kontinuirano uz brzinu prolaska aluminijske folije od 8 mmin^{-1} . Obradena aluminijska folija se oslojava fotoaktivnim slojem u debljini od cca. $2 \mu\text{m}$, te reže na željeni format.

Diazo pozitivski fotoaktivni slojevi su osjetljivi na ljubičasto plavi dio spektra (maksimalna osjetljivost kod 380 nm), osvjetljavaju se u konvencionalnom postupku metal-halogenidnom lampom, dok se kod CtCP postupka osvjetljavaju u *UV platesetterima* s argon ionskim laserom koji emitira elektromagnetsko zračenje valne duljine od 405 nm . Procesom osvjetljavanja, osvjetljeni dijelovi fotoaktivnog sloja postaju topljivi u visoko lužnatim otopinama.



Diazo pozitivske tiskovne forme razvijaju se u jako lužnatim otopinama s obzirom da je produkt fotokemijske reakcije organska kiselina, a proces razvijanja je proces neutralizacije [8].

Istraživanja drugih autora [17] te preliminarna istraživanja su ukazala na značaj procesnih uvjeta na funkcionalna svojstva tiskovne forme [97-100], te su stoga uzorci obrađeni u jednakim uvjetima uz promjenu odabranih parametara: množinske koncentracije otopine razvijača i vremena razvijanja.

Uzorci tiskovne forme veličine 15×200 mm osvjetljeni su pomoću metal-halogenidne lampe u trajanju od 60 impulsa, te nakon toga razvijani u otopini natrijeve lužine različite molarne koncentracije ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,45 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,7 \text{ mol dm}^{-3}$). Razvijač je pripreman otapanjem NaOH p.a. (*Kemika*) u destiliranoj vodi (*INA, ISO 9001, ISO 14001, OHSAS 18001*). Da bi se isključio utjecaj temperature i zasićenja otopine razvijača [17, 90, 101]. Uzorci su razvijani pri konstantnoj temperaturi od 25 ± 0.1 °C u svježe pripremljenom razvijaču volumena 90 ml u vremenskom intervalu od 5 – 29 sekundi sukcesivno povećavajući vrijeme razvijanja za 4 sekunde. Uzorci su nakon razvijanja isprani u destiliranoj vodi. Pripremljeni uzorci su označeni kao što je navedeno u Tablici 2.

Tablica 2. Oznake izrađenih uzoraka.

		Vrijeme (s)						
Molarna koncentracija (mol dm^{-3})		5	9	13	17	21	25	29
S ₁	0,2	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅	S ₁₆	S ₁₇
S ₂	0,45	S ₂₁	S ₂₂	S ₂₃	S ₂₄	S ₂₅	S ₂₆	S ₂₇
S ₃	0,7	S ₃₁	S ₃₂	S ₃₃	S ₃₄	S ₃₅	S ₃₆	S ₃₇

3.4.3 Izvedba mjerenja

1. Snimanje uzoraka SEM-om

Uzorci tiskovne forme su nakon čišćenja dušikom pod pritiskom od 200 atm pomoću provodljive srebrne paste pričvršćeni na držač uzoraka. Da bi se osigurala uniformnost električnih svojstava i izbjeglo nabijanje/izbijanje površina aluminijskog oksida uzorci su prekriveni tankim slojem zlata (15 nm).

Snimanje je provedeno pod upadnim kutem od 90° uz napon ubrzanja od 20 kV i udaljenosti izvora snopa elektrona od 15 mm.

2. Određivanje fraktalne dimenzije

Određivanje fraktalne dimenzije uzoraka provedeno je analizom snimaka dobivenih pretražnim elektronskim mikroskopom. Analiza je provedena na snimcima kod povećanja od 2000 puta obzirom da su prijašnja istraživanja ukazala da fraktalna dimenzija nije zavisna o povećanju [82]. Za analizu je korišten računalni program *Gwyddion* koji omogućava korekcije i analizu slika [102]. Fraktalna dimenzija je određena linearnom ekstrapolacijom grafičkog prikaza $\log N(l)$ u zavisnosti o $\log(l)$. SEM snimci nisu obrađivani prije slikovne analize.

3. Mjerenje parametara hrapavosti

Za izvedbu mjerenja parametara hrapavosti uzorci nisu bili dodatno obrađivani nakon ranije opisane pripreme.

Mjerenje je provedeno pod sljedećim zadanim parametrima: duljina uzorkovanja 8 mm, brzina prolaska ticala $0,5 \text{ mms}^{-1}$. Provedeno je po 5 mjerenja na svakom uzorku.

4. Određivanje slobodne površinske energije te kontaktnog kuta primjenom otopine za vlaženje

Prema ranije navedenoj proceduri pripremljeni uzorci su prije određivanja kontaktnog kuta isprani su u destiliranoj vodi i očišćeni u ultrazvučnoj kadi tijekom 3 minute pri temperaturi od 25°C, te nakon toga sušeni toplim zrakom.

Za određivanje kontaktnog kuta korištene su tri referencijske tekućine (Tablica 3). Mjerenja su ponavljana 15 puta nakon čega je izračunata srednja vrijednost kontaktnog kuta, te korištenjem računalnog programa Dataphysics' SCA30 izračunata slobodna površinska energija ispitivanog uzorka.

Tablica 3. Površinska napetost nekih tekućina

Tekućina	Površinska napetost (uk.) (mN/m)	Površinska napetost disperzne faze (mN/m)	Površinska napetost polarne faze (mN/m)	Autori vrijednosti površinske napetosti
Redestilirana voda $\gamma = 2.0 \mu\text{Scm}^{-1}$	72,8	21,8	51	<i>Ström et al.</i>
Glicerol Čistoće 99.5 %	64	34	30	<i>Van Oss et al.</i>
Dijodometan Čistoće 99.0 %	58,8	50,8	0	<i>Ström et al.</i>

Kontaktni kut je određivan metodom viseće kapi (*Sessile drop method*) sa prilagođavanjem pomoću elipse te *Laplace-Young* prilagodbom. Za izračunavanje srednje vrijednosti korišteni su rezultati kod kojih je greška prilagodbe bila manja.

Za ispitivanje funkcionalnosti slobodnih površina u ovisnosti o procesnim uvjetima korištena je komercijalna bezalkoholna otopina za vlaženje. Otopina je pripremljena razrjeđivanjem dodataka u demineraliziranoj vodi. Demineralizirana voda se koristi kako bi se umanjio

negativni utjecaj kalcijevog karbonata koji se može taložiti tijekom procesa vlaženja [103]. U otopinu se dodaje sredstvo za povišenje električne provodljivosti, te koncentrat u kojem je sadržan pufer za stabilizaciju pH vrijednosti, sredstvo za smanjenje površinske napetosti, sredstva za podmazivanje, biocidi i dr.

5. Mjerenje impedancijskih spektara

Za mjerenja impedancijskih spektara uzorci tiskovnih formi izrezani su u krug promjera 16 mm kako bi se kao elektroda ugradili u za to predviđeni nosač. Uzorci su prije ugrađivanja u nosač radne elektrode očišćeni u ultrazvučnoj kadi 3 minute na 25°C te sušeni na zraku (temperature 25 °C, relativne vlažnosti 55 – 65 %). Korištena je standardna troelektrodna elektrolitska ćelija. Kao elektrolit je korištena 0,2 mol dm^{-3} otopina kalijevog sulfata [104]. Mjerenja su vršena na temperaturi od 25°C.

Impedancijska mjerenja su provedena 15 minuta od uranjanja u otopinu elektrolita kod izmjenog mirujućeg potencijala (*Open circuit potential*, OCP) uz dozvoljenu varijaciju amplitude napona ± 10 mV, u rasponu od 10 mHZ do 100 kHz [90].

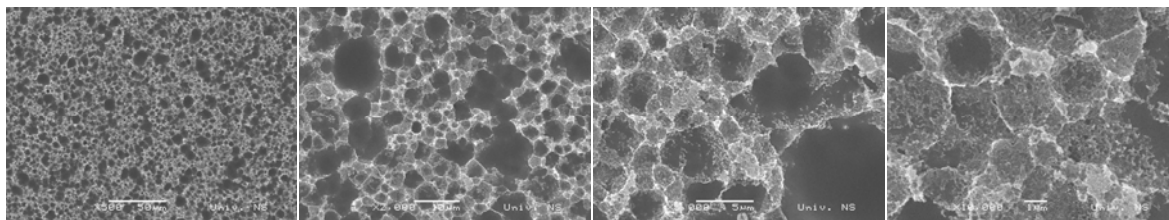
4 REZULTATI

4.1 Rezultati analize SEM snimaka

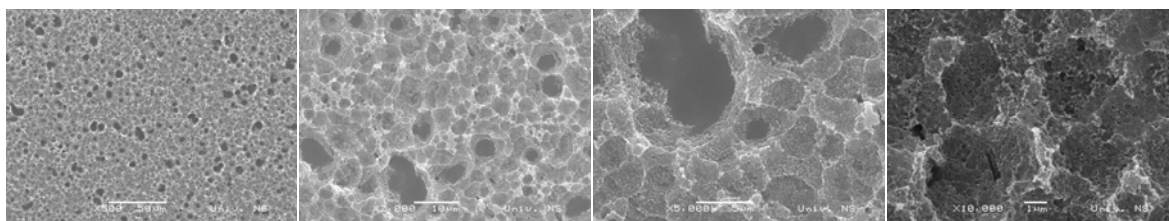
Tekstura slobodnih površina tiskovne forme za ofsetni tisak ima značajnu ulogu u definiranju njihovih funkcionalnih svojstava u procesu tiska. Površina materijala lako se može prikazati snimanjem uzoraka pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM-om).

Na slici 31 su prikazani snimci površine uzoraka obrađenih u otopini NaOH koncentracije $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ (S_1).

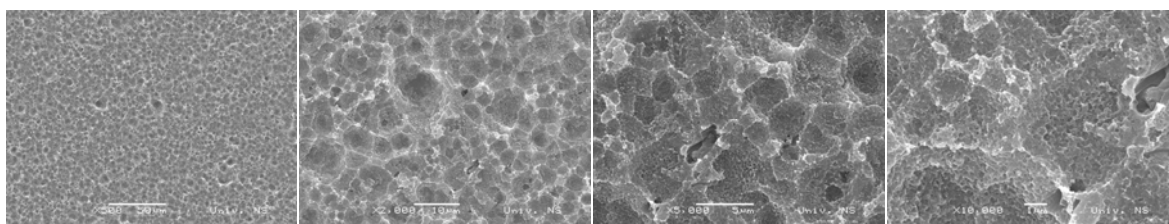
a)



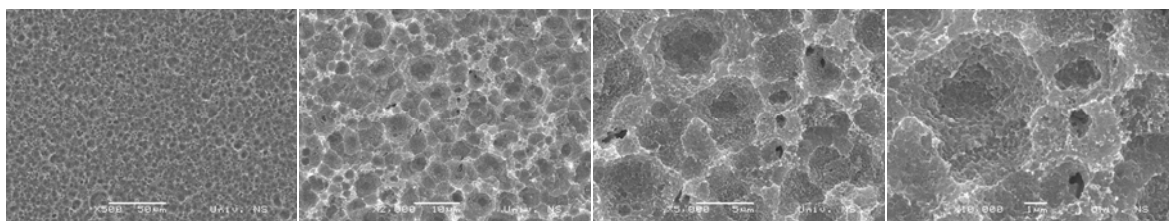
b)



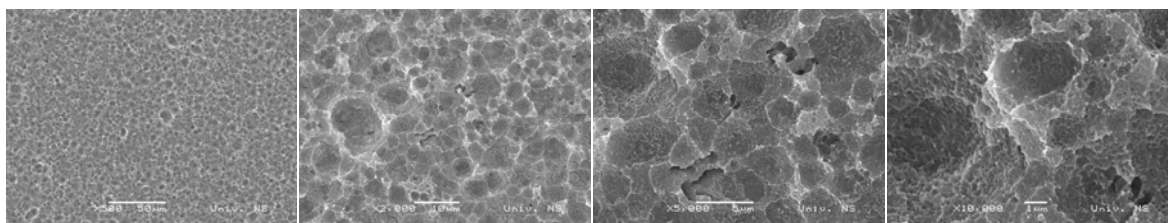
c)



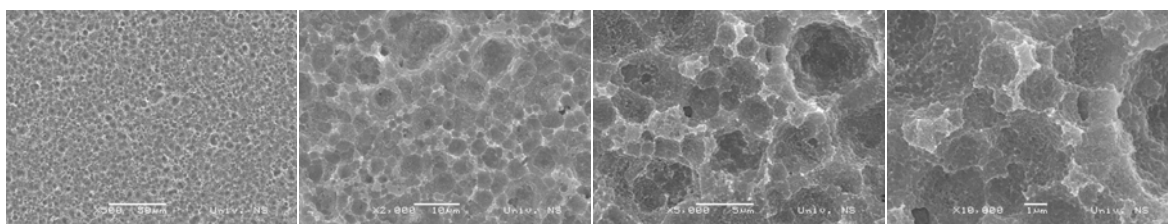
d)



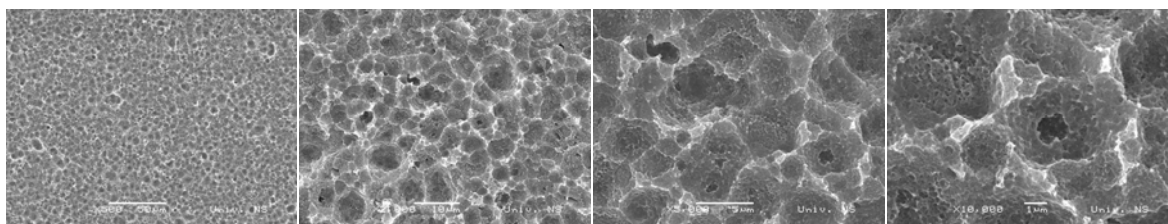
e)



f)



g)



Slika 31. SEM snimke uzoraka S₁ pri povećanju od 500×, 2000×, 5000× i 10000×,

a) S₁₁, b) S₁₂, c) S₁₃, d) S₁₄, e) S₁₅, f) S₁₆ g) S₁₇

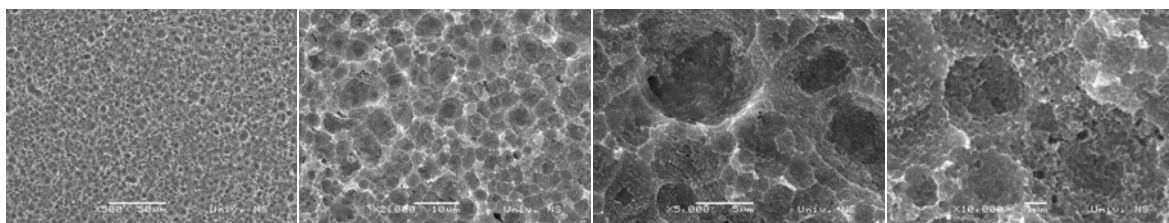
Na slici 31a može se uočiti struktura površine aluminijevog oksida. Vidljiva je prisutnost značajne količine zaostalog fotoaktivnog sloja koji je trebao biti u potpunosti uklonjen procesom razvijanja. Površina aluminijevog oksida je karakterizirana nizom dolova i vrhova stvarajući strukture različitih veličina. Pri najvećem povećanju (10000×) vide se vrlo uski vrhovi koji okružuju veće pore u kojima se nalaze manja zrna.

Na slikama 31b i 31c se još uvijek uočavaju ostaci fotoaktivnog sloja koji prekrivaju dio površine aluminijevog oksida. Može se primjetiti da se smanjuje pokrivenost površina fotoaktivnim slojem s produženjem vremena razvijanja (S₁₁ – S₁₃). Površina aluminijevog oksida je slična prethodnoj sa vrlo uskim i visokim vrhovima koji okružuju najveće vidljive strukture, koje su različitih veličina i dubina.

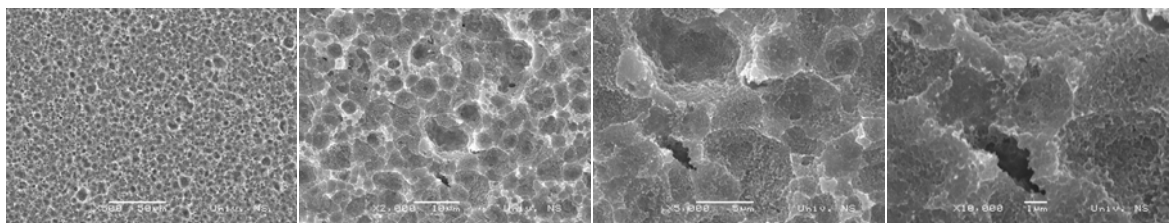
Na slikama 31d - 31g se ne primjećuje zaostali fotoaktivni sloj u strukturama aluminijevog oksida. Nadalje može se primijetiti da nema visokih uskih vrhova koji su vidljivi na slikama 31a - 31c. Na snimkama uzoraka (slika 31a – 31g) mogu se primijetiti neobične strukture čija unutrašnjost nema vidljivih bez manjih pora koje karakteriziraju površinu aluminijevog oksida.

Na slici 32 su prikazane snimke uzoraka obrađenih u otopini NaOH koncentracije $0,45 \text{ mol dm}^{-3}$ (S_2).

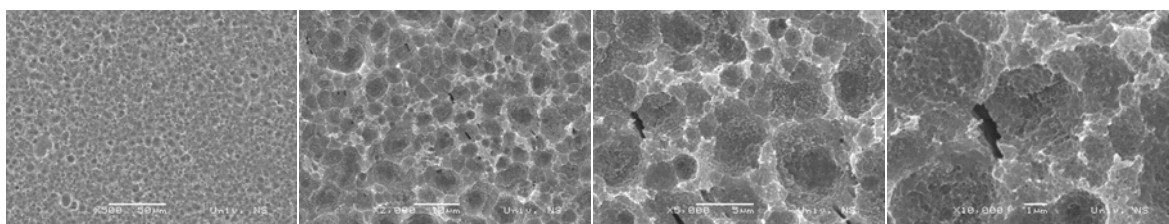
a)



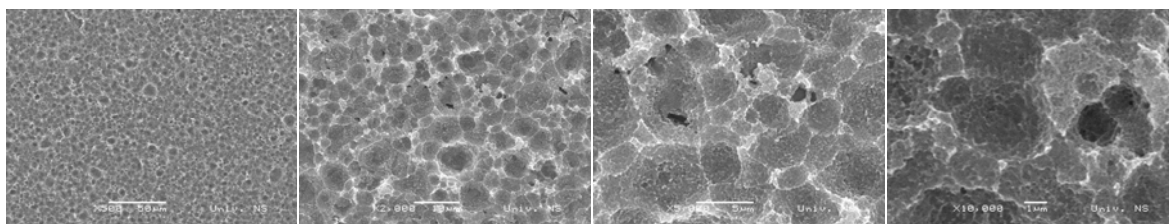
b)



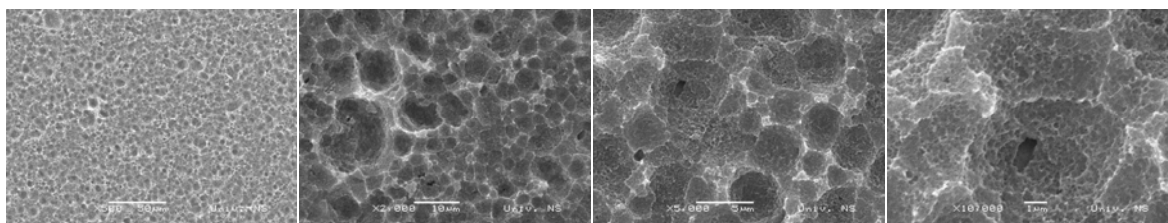
c)



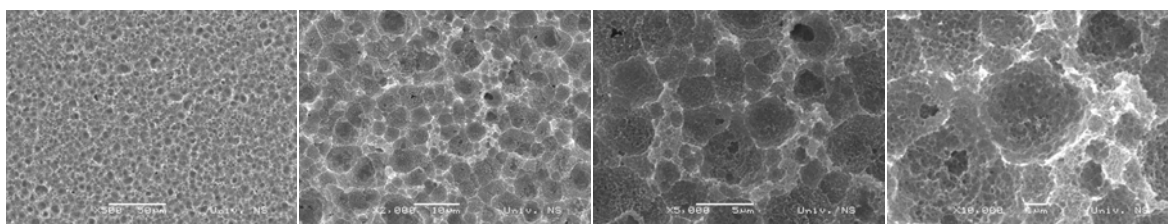
d)



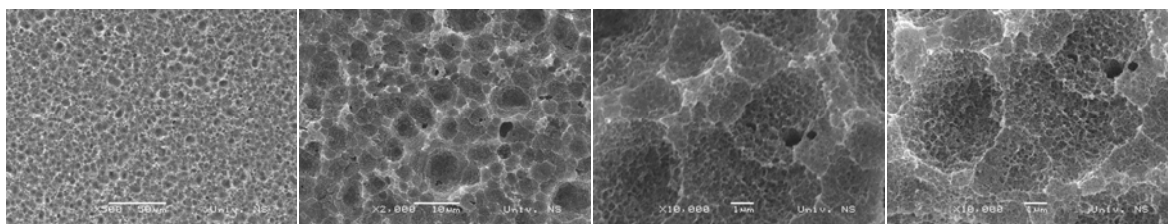
e)



f)



g)



Slika 32. SEM snimke uzoraka S₂ pri povećanju od 500×, 2000×, 5000× i 10000×,

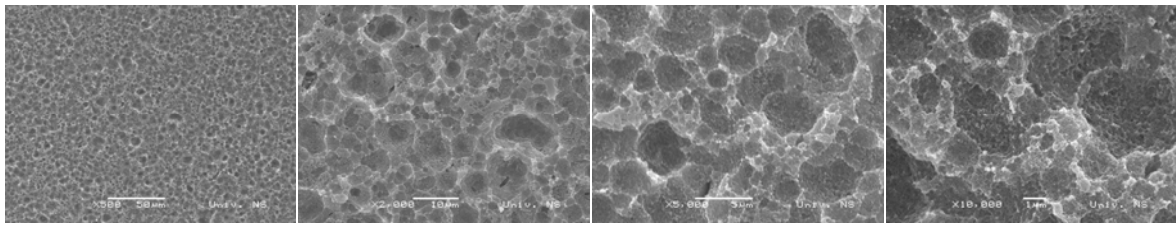
a) S₂₁, b) S₂₂, c) S₂₃, d) S₂₄, e) S₂₅, f) S₂₆ g) S₂₇

Na snimkama se ne vide zaostali fotoaktivni sloja niti pri najkraćem vremenu razvijanja (slika 32a). Površina aluminijevog oksida je karakterizirana strukturama različitih veličina. Primjećuju se uski vrhovi koji okružuju pore većih dimenzija unutar kojih se naziru manje pore slične građe. Nadalje, mogu se primijetiti zaravnjenja površine aluminijevog oksida koja stvaraju šire platoe između pojedinih većih pora.

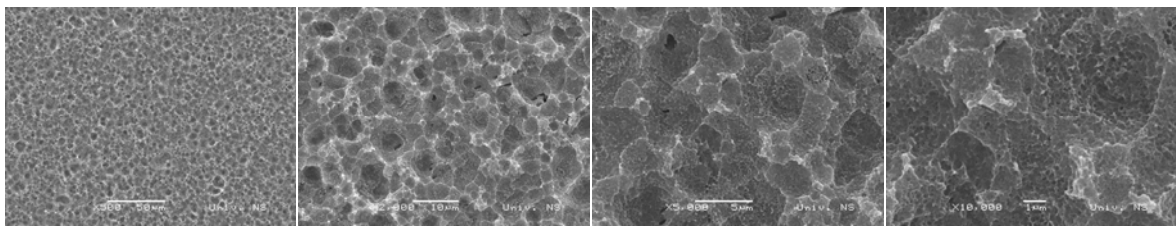
Na slikama se mogu primijetiti udubljenja koja nemaju karakterističnu građu, odnosno veće pore nisu ispunjene manjim porama slične građe, već izgledaju kao otvori u poroznom sloju aluminijevog oksida (slika 32c), tj. ne posjeduju svojstvo samosličnosti.

Snimci slobodnih površina tiskovnih formi obrađenih u otopini NaOH koncentracije 0,7 mol³dm⁻³ (S₃) mogu se vidjeti na slici 33.

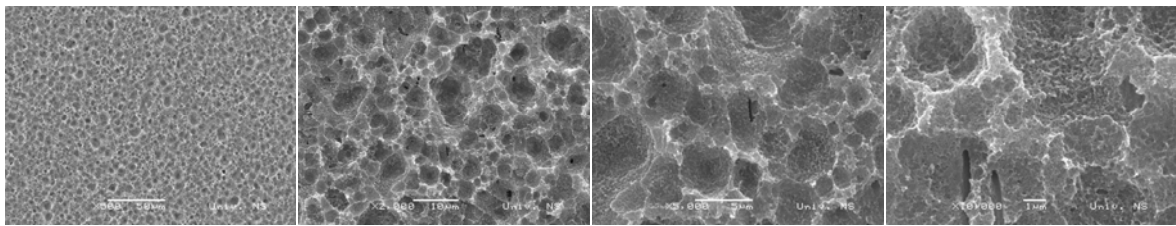
a)



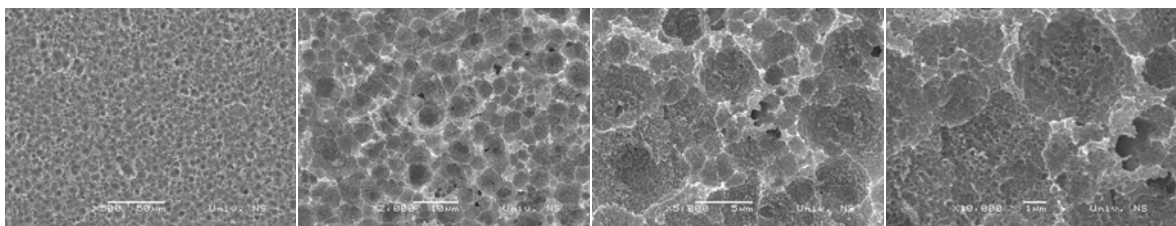
b)



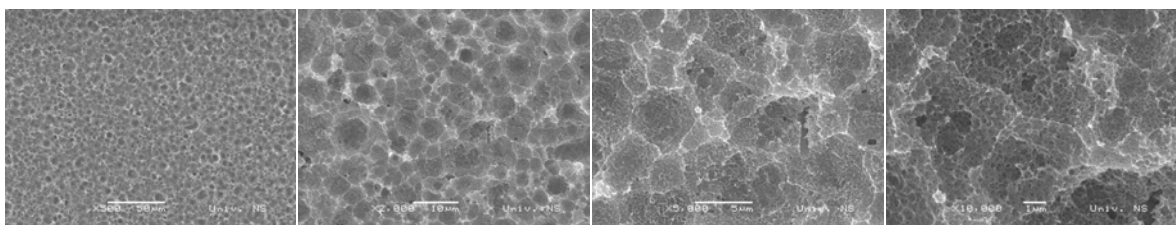
c)



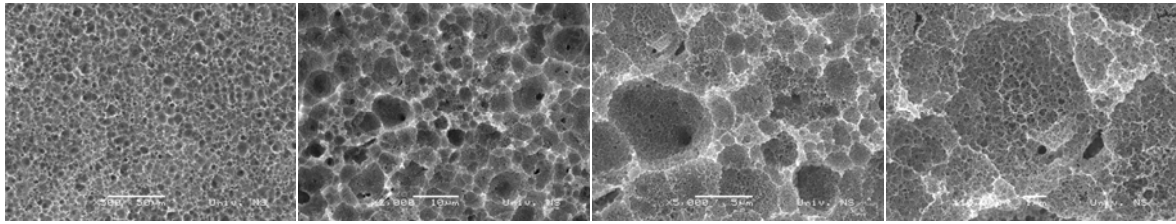
d)



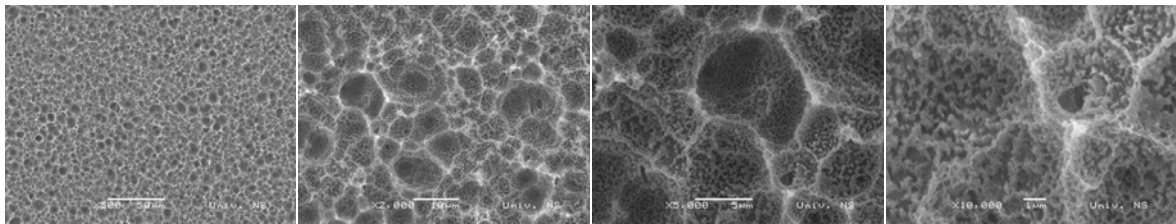
e)



f)



g)

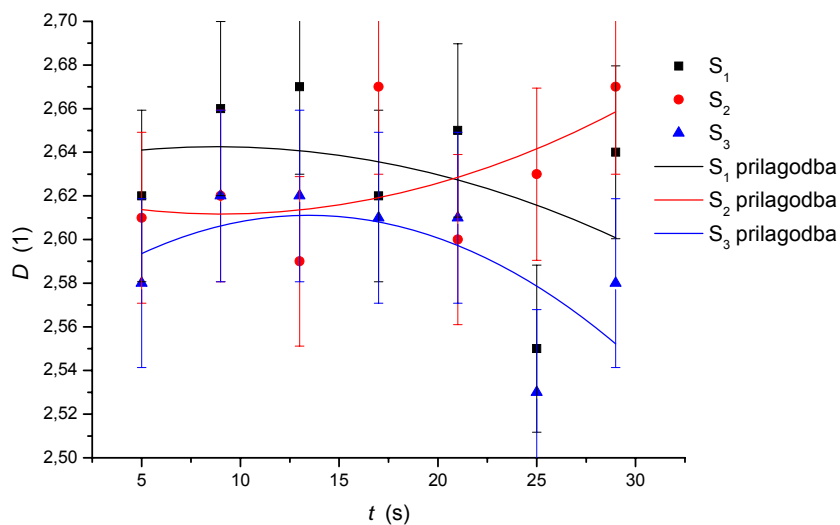


Slika 33. SEM snimke uzoraka S₃ pri povećanju od 500×, 2000×, 5000× i 10000×, a) S₃₁, b) S₃₂, c) S₃₃, d) S₃₄, e) S₃₅, f) S₃₆ g) S₃₇

Na snimkama (slika 33a – 33d) može se primijetiti veći udio udubljenja bez karakterističnog svojstva samosličnosti u odnosu na uzorke S₁ te S₂. Na slici 33f primjećuju se vrlo uske stijenke između pora aluminijevog oksida uz izostanak većih ravnijih dijelova. Struktura aluminijevog oksida vidljiva na slici 33g (povećanje 10000×) posve je različita u odnosu na strukture ostalih uzoraka.

4.2 Rezultati određivanja fraktalne dimenzije

Analiza objekta nepravilne strukture kao što su slobodne površine tiskovne forme nije moguća primjenom euklidske geometrije. Analiza takvih površina moguća je pomoću fraktalne geometrije, gdje fraktalna dimenzija predstavlja odnos između veličine objekta kojim mjerimo ispitivanu površinu, te broja takvih elemenata koji se smještaju na površini.



Slika 34. Fraktalna dimenzija ispitivanih uzoraka u zavisnosti o vremenu razvijanja

Na slici 34 prikazana je fraktalna dimenzija u zavisnosti o vremenu razvijanja uzoraka S₁, S₂ i S₃. Točke prikazanom dijagramu označavaju mjerne podatke dok su linijom označene krivulje prilagođene prema matematičkom izračunu i prezentiraju trend mjerenih vrijednosti.

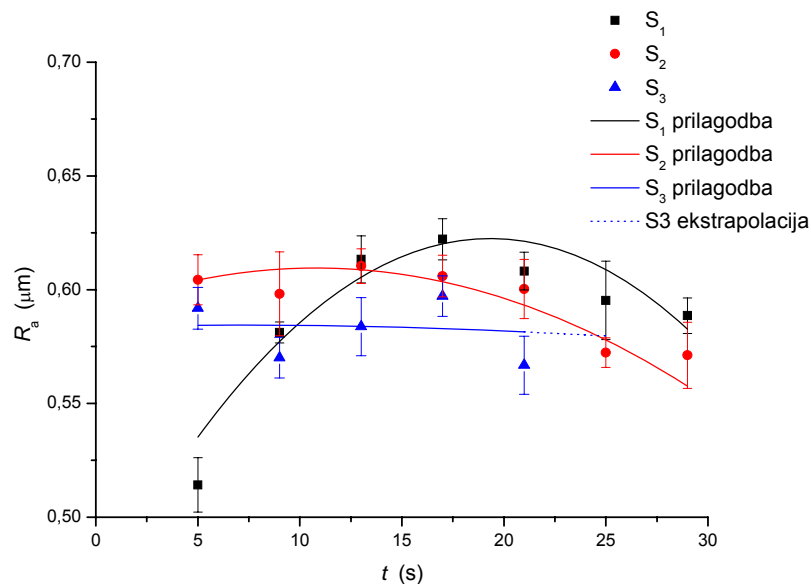
Iz prikazanih rezultata vidljivo je da fraktalna dimenzija uzoraka S₁ i S₂ ima sličan trend, vrijednosti se povećavaju do maksimuma, a daljnjim povećanjem vremena razvijanja se smanjuju. Naprotiv, kod uzoraka S₃ vrijednost fraktalne dimenzije smanjuje se povećanjem vremena razvijanja do minimuma, a daljnjim produženjem razvijanja vrijednost fraktalne dimenzije se povećava, a krivulje su unutar pogreške prilagodbe od 1,5 %.

4.3 Rezultati mjerenja hrapavosti površine

Topografija površine je vrlo značajna za definiranje svojstava i ponašanje materijala u procesu eksploatacije, te je stoga nužno mjeriti i pratiti parametre hrapavosti prilikom obrade tiskovnih formi kako bi se uočile moguće promjene.

Na slikama 35. do 39. prikazani su rezultati mjerenja parametara hrapavosti. Na dijagramima rezultati mjerenja označeni su točkama s pripadajućim izračunatim standardnim devijacijama, pune linije prikazuju odgovarajuće trendove kretanja vrijednosti. Obzirom da se tijekom mjerenja primijetilo da kod uzoraka S_{36} i S_{37} prolaskom ticala mjernog uređaja oštećuje površina ispitivanih uzoraka, te točke nisu prikazane, već je crtkanom linijom prikazan ekstrapolirani tijek.

Od velikog broja raznih parametara hrapavosti opisanih u poglavlju 3.3.1.1 prikazane su izmjerene vrijednosti parametara R_a , R_q , R_p , R_v i R_y . Navedeni parametri su odabrani obzirom da se očekuje da će oni biti najosjetljiviji na promjene za koje se pretpostavlja da nastaju obradom uzoraka.



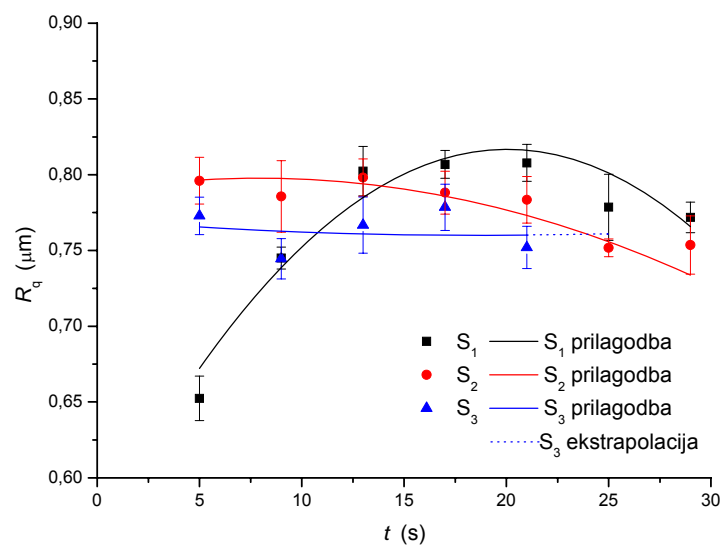
Slika 35. Vrijednost parametra R_a u zavisnosti o vremenu razvijanja

Uzorak obrađen u otopini najniže koncentracije NaOH (S_1) pokazuje lagani porast parametra, R_a do vremena razvijanja od 17 sekundi, nakon kojeg se može uočiti pad njegove vrijednosti. Vrijednosti parametra R_a rastu od uzorka razvijanog 5 sekundi do uzorka razvijanog 17 (oko 20 %) da bi nakon toga uslijedio pad vrijednosti nakon vremena razvijanja od 17 sekundi.

Kod uzorka obrađenog sa $0,45 \text{ mol dm}^{-3}$ otopinom NaOH (S_2) uočava se smanjenje vrijednosti parametra R_a do vremena razvijanja od 13 sekundi, nakon kojeg slijedi pad vrijednosti kao kod uzorka S_1 . Vrijednost R_a kod uzorka S_2 je nakon vremena razvijanja od 13 s manja u odnosu na vrijednosti izmjerenih kod uzorka S_1 .

Vrijednost R_a kod uzorka S_3 je gotovo konstantna do vremena razvijanja od 21 sekunde. Iako minimalno, promatranjem trenda vidljivo je smanjenje R_a vrijednosti nakon uzorka S_{33} .

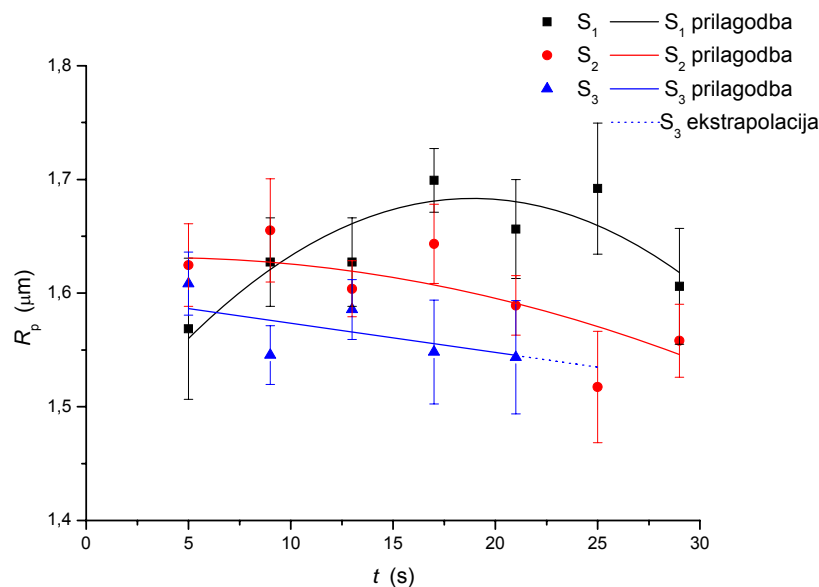
Vrijednosti parametra R_q prikazane na slici 36 su nešto više u odnosu na R_a , no ponašanje pojedinih uzoraka je vrlo slično. Vidljiva je razlika kod uzorka S_3 kod kojeg se je vidljivo da krivulja trenda pokazuje smanjenje vrijednosti povećanjem vremena razvijanja s minimumom pri vremenu razvijanja od 17sekundi. Promatrajući izmjerene vrijednosti parametra R_q vidi se da je najniža vrijednost izmjerena je na uzorku S_{11} , a najviša na uzorku S_{15} .



Slika 36. Vrijednost parametra R_q u zavisnosti o vremenu razvijanja

Kao što je ranije navedeno, parametar hrapavosti R_p daje informaciju o vrhovima ispitivanog uzorka. Rezultati mjerenja parametra R_p mogu se vidjeti na slici 37.

Vrijednosti parametra R_p izmjerene na uzorku S_1 rastu s produženjem vremena razvijanja, a maksimalne vrijednosti izmjerene su na uzorku S_{14} (vrijeme razvijanja 17 s), nakon čega je vrijednost gotovo konstantna do uzorka S_{16} da bi kod uzorka S_{17} poprimala nižu vrijednost.



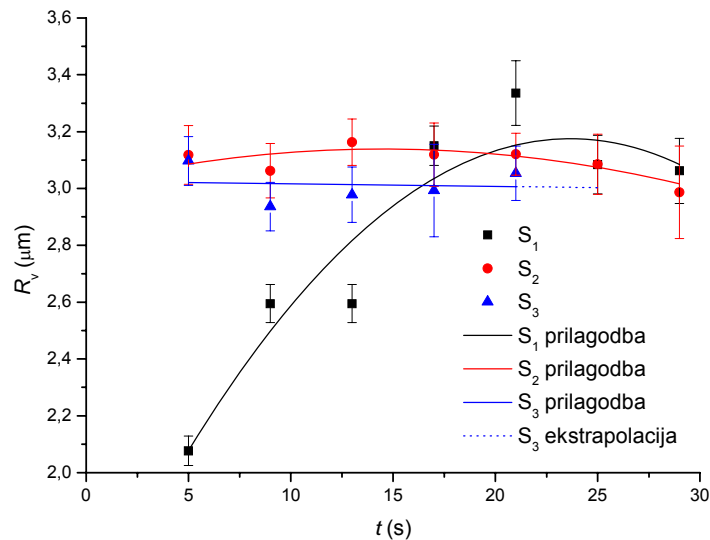
Slika 37. Vrijednost parametra R_p u zavisnosti o vremenu razvijanja

Kod uzorka S_2 vrijednost parametra R_p je približno konstantna do uzorka S_{24} nakon čega značajnije opada. Nadalje može se primijetiti da je do uzorka S_{22} vrijednost parametra R_p viša u odnosu na S_1 no daljnjim povećanjem vremena razvijanja vrijednost se smanjuje i ostaje manja u odnosu na uzorak S_1 .

Kod uzorka S_3 je najviša vrijednost parametra R_p izmjerena na uzorku S_{31} . Vrijednost parametra R_p je niža u odnosu na vrijednosti izmjerene kod uzorka S_2 i stalno opada s produljenjem vremena razvijanja.

Izračunavanjem trenda kretanja vrijednosti može se primijetiti da se uzorci S_1 i S_2 slično ponašaju, s time da je na uzorku S_2 najviša vrijednost postignuta već na početku promatranog intervala vremena razvijanja (5 s, uzorak S_{21}), a tijekom kretanja vrijednosti manje oscilira.

Dubina pora na ispitivanim uzorcima opisana je mjerenjem parametra R_v čiji su rezultati prikazani na slici 38. Najveću promjenu vrijednosti R_v izmjerena je na uzorku S_1 gdje razlika između vrijednosti na uzorku S_{11} i uzorku S_{15} iznosi preko $1\mu\text{m}$. Nakon postizanja maksimalne vrijednosti kod uzorka S_{15} , vrijednost parametra R_v se smanjuje (S_{16} , S_{17}).



Slika 38. Vrijednost parametra R_v u zavisnosti o vremenu razvijanja

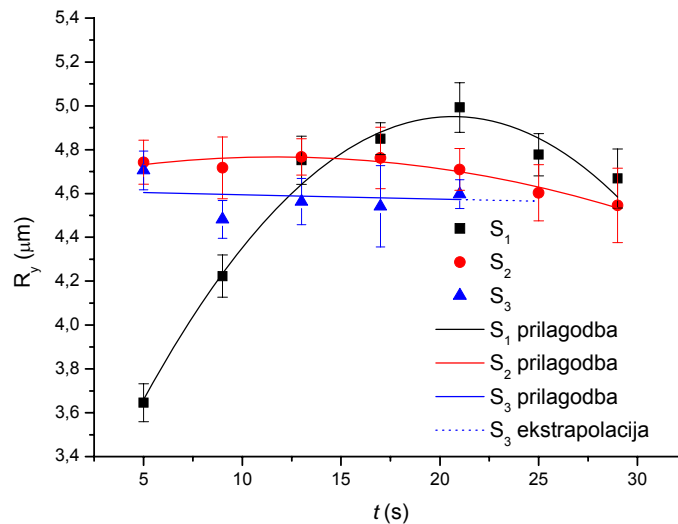
Promatrajući krivulje zavisnosti parametra R_v o vremenu razvijanja za uzorke S_2 primjećuje se gotovo konstantna vrijednost na svim uzorcima (unutar $0,15\mu\text{m}$), od uzorka S_{21} do uzorka S_{23} je primjetljiv porast vrijednosti R_v , nakon kojeg slijedi njegov pad.

Kod uzoraka S_3 može se vidjeti da se vrijednost R_v smanjuje kod drugog promatranog uzorka (S_{32}) u odnosu na S_{31} nakon kojeg slijedi umjeren porast vrijednosti. Na slici 38 također se može primijetiti da parametar R_v pokazuje najveća odstupanja u odnosu na ostale promatrane parametre hrapavosti.

Promatranjem krivulja zavisnosti parametra R_v o vremenu razvijanja može se uočiti slična funkcionalna zavisnost kao i kod parametra R_p s pomakom maksimuma funkcije prema dužem vremenu razvijanja. Na uzorku S_1 primjećuju se veće oscilacije vrijednosti, dok na

uzorcima S_2 i S_3 oscilacije su manje u odnosu na parametar R_p . Nadalje, na uzorku S_1 može se primijetiti najveće odstupanje izmjerenih vrijednosti u odnosu na krivulju trenda, najviše na uzorku S_{13} .

Na slici 39 prikazani su rezultati mjerenja parametra R_y . Iz rezultata se može primijetiti da se maksimalna vrijednost parametra na uzorcima S_1 izmjerena na uzorku S_{15} , dok na uzorcima S_2 na uzorku S_{23} , te na uzorcima S_3 na uzorku S_{31} .



Slika 39. Vrijednost parametra R_y u zavisnosti o vremenu razvijanja

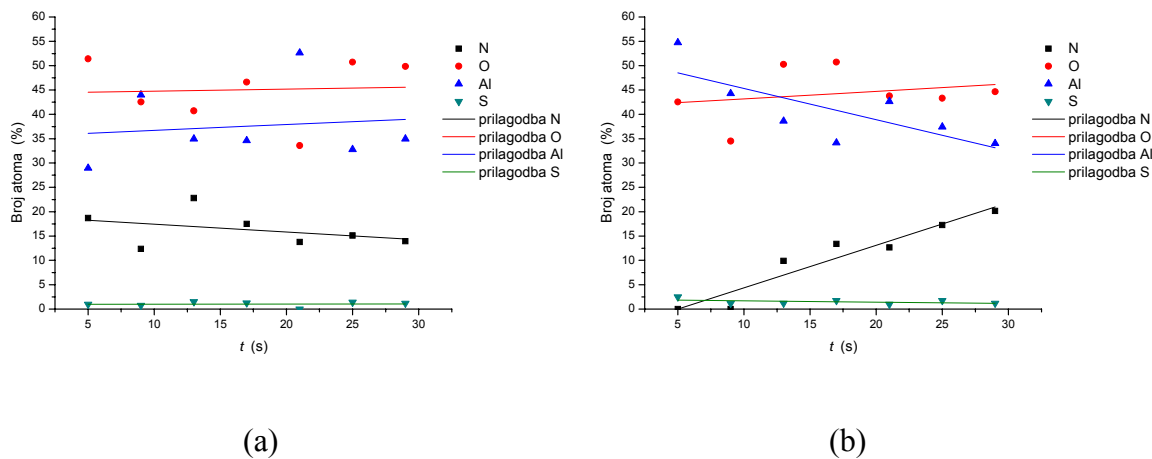
Nadalje, uzorci S_1 i S_2 pokazuju sličan trend ponašanja vrijednosti R_y , povećanjem vremena razvijanja rastu i njegove vrijednosti do maksimuma, nakon kojeg se smanjuju. Kod uzorka S_3 ne može se primijetiti takav trend obzirom da je već pri najkraćem vremenu izmjerena najveća vrijednost.

4.4 Rezultati određivanja EDS-a

Na ispitivanim uzorcima učinjena je *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* (EDS) tj. snimljeni su spektri X-zraka dobiveni bombardiranjem uzorka snopom elektrona. Navedenom metodom može se odrediti kvalitativni i kvantitativni sastav ispitivane površine. Snimanje spektara provedeno je na vrhu i u dolu površine.

Na slikama 40 – 42 su prikazani udjeli pojedinih elemenata u ispitivanim uzorcima zavisno o vremenu razvijanja. Na slikama su izmjerene vrijednosti prikazane točkama, a izračunati tokovi krivulja prikazani su punom linijom.

Na slici 40. prikazani su rezultati analize spektara snimljenih na uzorcima S_1 . EDS analizom određeni su sljedeći elementi: aluminij (Al), kisik (O), dušik (N), te sumpor (S) u tragovima. Osim navedenih elemenata vrlo je vjerojatno da ima i vodika (H), no navedenom metodom nije moguće detektirati elemente do atomskog broja 4.

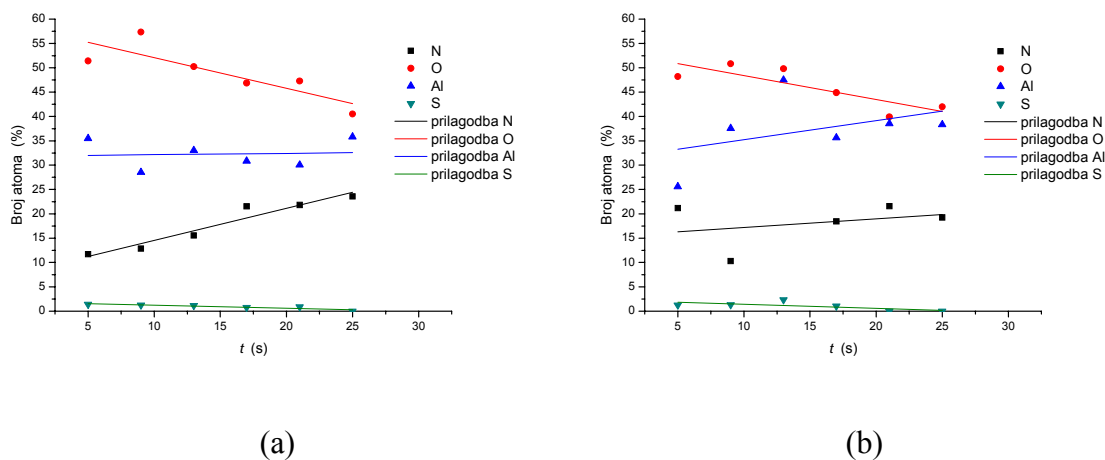


Slika 40. Zastupljenost elemenata u uzorcima S_1 određenog EDS-om, a) vrh ispitivanog uzorka, b) dol ispitivanog uzorka

Iz rezultata je vidljivo da sumpora ima u tragovima, dok je količina dušika na vrhovima relativno konstantna. U porama se povećava s produženjem vremena razvijanja, te poprira

najvišu vrijednost na uzorku S₁₇. Količina kisika na vrhovima i u dolovima je gotovo jednaka, no vrijednosti u ovisnosti o vremenu razvijanja pokazuju različito ponašanje. Na vrhovima (slika 40a) količina kisika opada do uzorka S₁₃, nakon čega raste, dok u dolovima (slika 40b) vrijednost raste do maksimalne vrijednosti na uzorku S₁₄ nakon čega se smanjuje, te održava stalnu vrijednost na posljednja tri uzorka (S₁₅, S₁₆ i S₁₇). Količina aluminija je kod vrhova gotovo konstantna uz povišenu vrijednost kod S₁₂ i S₁₅. Kod dolova (slika 40b) količina aluminija pada povećanjem vremena razvijanja. Može se primijetiti značajan pad od oko 15 % zastupljenosti atoma do uzorka S₁₃ nakon čega se vrijednost stabilizira. Na slici 40 također se može primijetiti da je količina kisika i aluminija obrnuto proporcionalna.

Promatranjem krivulja (slika 40.) može se primijetiti da je kod vrhova stalan porast vrijednosti postotnog udjela aluminija i kisika, a istovremeno se smanjuje udio dušika. Suprotno tome, u dolovima je stalan porast udjela dušika i kisika uz opadanje udjela aluminija.



Slika 41. Količina elemenata u uzorcima S₂ određenog EDS-om, a) vrh ispitivanog uzorka, b) dol ispitivanog uzorka

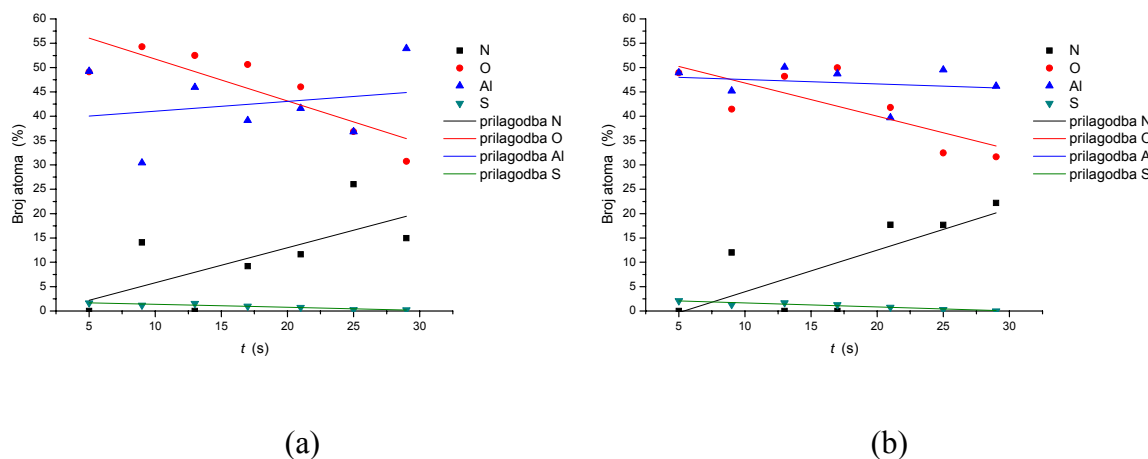
Kod uzoraka S₂ su također određeni sumpor, dušik, kisik te aluminij (slika 41). Količina sumpora nije značajna (unutar 2 %), no može se primijetiti pad vrijednosti s produženjem vremena razvijanja. Nadalje, vidljivo je da u dolovima gotovo stalna količina dušika (slika 41a), dok se na vrhovima količina dušika povećava s produženjem vremena razvijanja, te dostiže maksimalnu vrijednost na uzorku S₂₇ jednaku vrijednosti kao i u dolovima.

Kod vrha ispitivanog uzorka (slika 41a) može se primijetiti gotovo konstantna količina aluminija, dok se u dolovima primjećuje porast do uzorka S_{23} nakon koje slijedi pad na razinu uzorka S_{22} . Na vrhovima i u dolovima je primjetljiv pad količine kisika s produženjem vremena razvijanja.

Promatranjem krivulja koje prikazuju promjenu količine pojedinih elemenata na ispitivanim uzorcima s porastom vremena razvijanja, može se primijetiti da je vrijednost udjela aluminija stalna na vrhovima, a u dolovima se primjećuje tendencija stalnog rasta.

Udio kisika na vrhovima i u dolovima stalno se smanjuje uz povećanje vremena razvijanja.

Udio dušika na vrhovima i u dolovima povećava se s produženjem vremena razvijanja, no na vrhovima povećanje je brže, te se na uzorku S_{26} izjednačavaju.



Slika 42. Zastupljenost elemenata u uzorcima S_3 određenog EDS-om, a) vrh ispitivanog uzorka, b) dol ispitivanog uzorka

Iz rezultata analize EDS spektara prikazanih na slici 42 može se primijetiti da je kvalitativni sastav površine uzorka S_3 jednak sastavu ranije prikazanih, S_1 i S_2 . Može se primijetiti da je na vrhovima i u dolovima količina dušika i sumpora ujednačena i pokazuju slične zavisnosti, količina sumpora opada s produženjem vremena razvijanja i od uzorka S_{35} nestaje, dok se zastupljenost dušika povećava.

Količina kisika smanjuje se produženjem razvijanja što je posebno izraženo na uzorku S₃₆ te uzorku S₃₇ kod kojeg je na vrhu izmjerena najniža vrijednost od svih ispitivanih uzoraka (ispod 35 %).

Količina aluminijske razlikuje se u ovisnosti o mjestu mjerenja. Na vrhovima uzoraka (slika 42a) količina aluminijske je niža od kisika i uglavnom stalna oko 40 %, odnosno povišena kod najkraćeg i najdužeg vremena razvijanja (uzorci S₃₁ i S₃₇). U dolovima (slika 42b) količina aluminijske je viša u odnosu na kisik, te također stalna (oko 50 %).

Promatrajući trendove vrijednosti udjela pojedinih elemenata na površini ispitivanih uzoraka može se vidjeti da je količina aluminijske u dolovima konstantna i osim na uzorku S₃₁ veći od udjela kisika. Na vrhovima udio atoma aluminijske je niži, ali u stalnom porastu produženjem vremena razvijanja, te na uzorku S₃₇ dostiže vrijednosti kao i u dolovima.

Udio kisika je u stalnom padu i na vrhovima i u dolovima, no na vrhovima je koeficijent opadanja veći. Vrijednost udjela kisika opada ispod vrijednosti udjela aluminijske na uzorku S₃₅ na vrhovima odnosno S₃₂ u dolovima.

Udio dušika je na vrhovima i u dolovima u stalnom porastu sa približno istim koeficijentom rasta i vrijednostima te na uzorku S₃₇ postižu maksimum od 20 %.

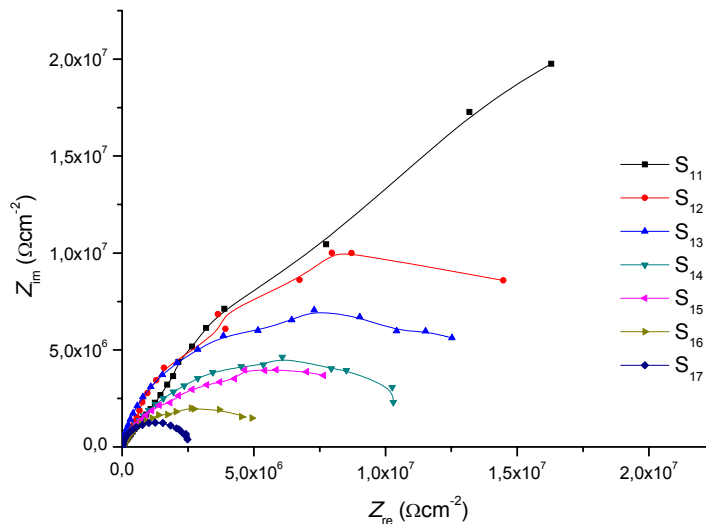
Udio sumpora je vrlo nizak i u stalnom padu s produženjem vremena razvijanja te se nakon vremena razvijanja od 21 sekunde (uzorak S₃₅) potpuno nestaje.

4.5 Rezultati određivanja spektara impedancije

Impedancijska spektroskopija korištena je kako bi se odredila dielektrična svojstva oksidnog sloja na površini tiskovne forme, obzirom da može dati kvantitativnu ocjenu kapaciteta u slojevima koji su u kontaktu s vodenim medijem. Rezultati mjerenja impedancijskih spektara mogu se prikazati na različite načine koji pokazuju odnos realne i imaginarnе komponente ukupne impedancije (Nyquist dijagram), vrijednost ukupnog iznosa impedancija (Bode dijagram) i faznog pomaka struje (Bode-fazni dijagram) u ovisnosti o frekvenciji. Na svim dijagramima točke prikazuju izmjerene vrijednosti, a krivulje odgovarajuću prilagodbu (*fit*) na izmjerene vrijednosti.

4.5.1 Nyquist dijagram

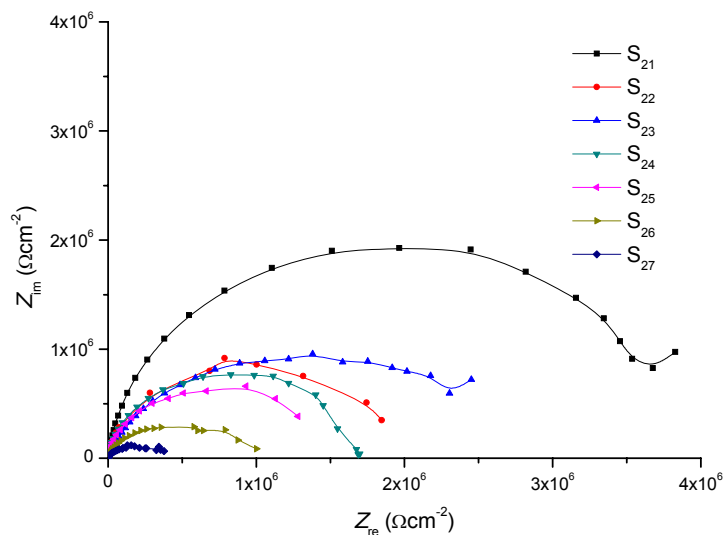
Nyquist dijagram prikazuje zavisnost imaginarnе komponente o realnoj komponenti impedancije pri različitim frekvencijama naponskog izvora.



Slika 43. Nyquist dijagram uzoraka S_1

Na slici 43 je prikazan Nyquist dijagram za uzorke S_1 . Iz prikaza je vidljivo da se produženjem vremena razvijanja smanjuju obje komponente impedancije. Najveće vrijednosti primijećene su na uzorku S_{11} pri najnižoj frekvenciji naponskog izvora. Na uzorku S_{11} ne primjećuje se smanjenje imaginarne komponente impedancije smanjenjem frekvencije naponskog izvora, dok se kod ostalih ispitivanih uzoraka imaginarna komponenta smanjuje sa smanjenjem frekvencije naponskog izvora. Nadalje može se primijetiti da se pri promjeni frekvencije postižu više vrijednosti realne komponente impedancije u odnosu na imaginarnu komponentu, što rezultira sa krivuljama u obliku izduženog polukruga.

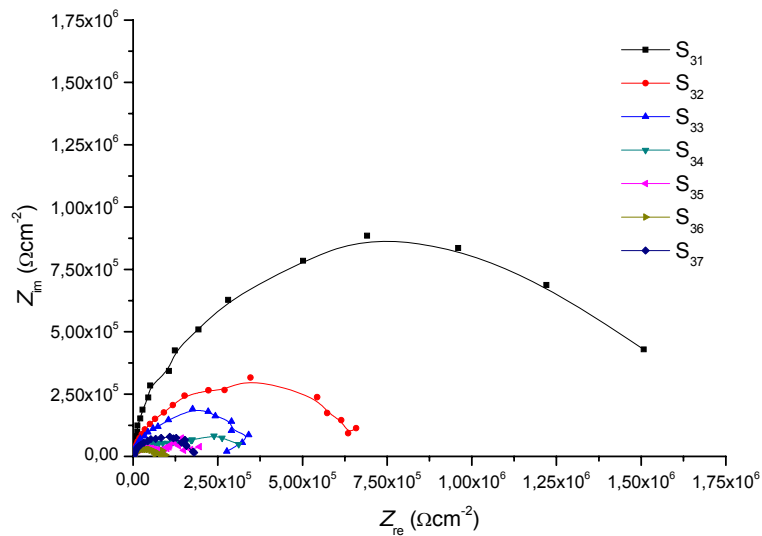
Slika 44 prikazuje Nyquist dijagram uzoraka S_2 . Odnos između realne i imaginarne komponente impedancije sličan je onome primijećenom kod uzoraka S_1 , realna komponenta je veća za oko dva puta u odnosu na imaginarnu komponentu impedancije. Nadalje, vidljivo je da se produženjem vremena razvijanja smanjuju vrijednosti impedancije, na uzorku S_{21} izmjerene su maksimalne vrijednosti, dok na uzorku S_{27} najmanje. Jedino odstupanje od navedenog ponašanja izmjereno je na uzorku S_{22} , gdje se smanjenjem frekvencije smanjuju vrijednosti realne i imaginarne u odnosu na uzorak S_{23} .



Slika 44. Nyquist dijagram uzoraka S_2

Promatrajući izmjerene vrijednosti realne i imaginarne komponente impedancije na uzorcima S_3 (slika 45) može se primijetiti da produženje vremena razvijanja uzrokuje smanjenje obje

komponente. Iznimka od navedenog ponašanja je uzorak S_{37} na kojem su izmjerene vrijednosti imaginarne komponente impedancije više od uzoraka S_{34} , S_{35} i S_{36} . Za razliku od uzoraka S_1 i S_2 (slika 43 i 44) vidljiva je vrlo velika razlika između uzorka S_{31} i sljedećeg u nizu, uzorka S_{32} .



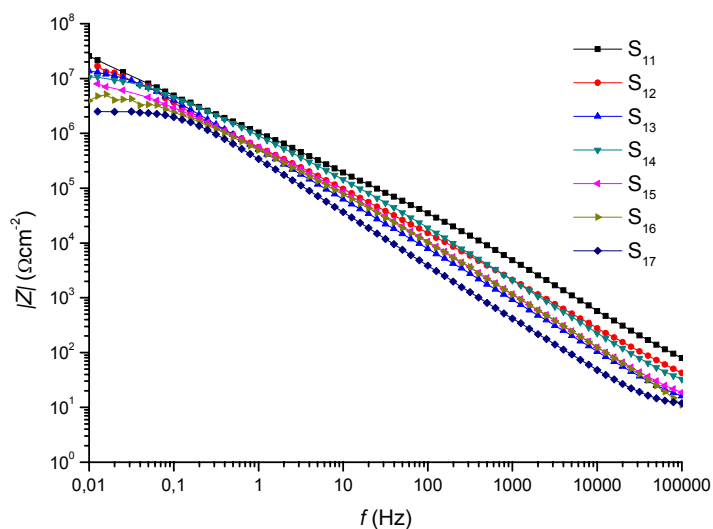
Slika 45. Nyquist dijagram uzoraka S_3

4.5.2 Bode dijagram

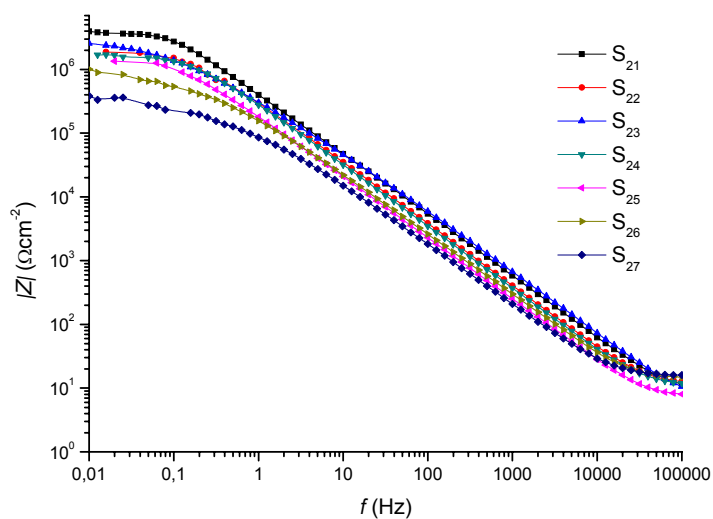
Bode dijagram prikazuje ovisnost ukupne impedancije o frekvenciji naponskog izvora gdje su obje veličine prikazane u logaritamskoj skali.

Na slici 46 je prikazana zavisnost ukupne impedancije o frekvenciji naponskog izvora na uzorku S_1 . Vidljivo je da se impedancija povećava smanjenjem frekvencije. Najviša vrijednost impedancije u čitavom ispitivanom području frekvencija izmjerena je na uzorku S_{11} , a najniža na uzorku S_{17} . Kod uzoraka S_{11} i S_{12} zavisnost je linearna, dok se kod ostalih primjećuje smanjenje prirasta pri vrlo niskim frekvencijama ($< 0,2$ Hz), odnosno na uzorku

S_{17} vrijednost je gotovo stalna. Za razliku od ostalih uzoraka, na uzorku S_{17} može se primijetiti nelinearan porast impedancije pri visokim frekvencijama do oko 10 kHz.



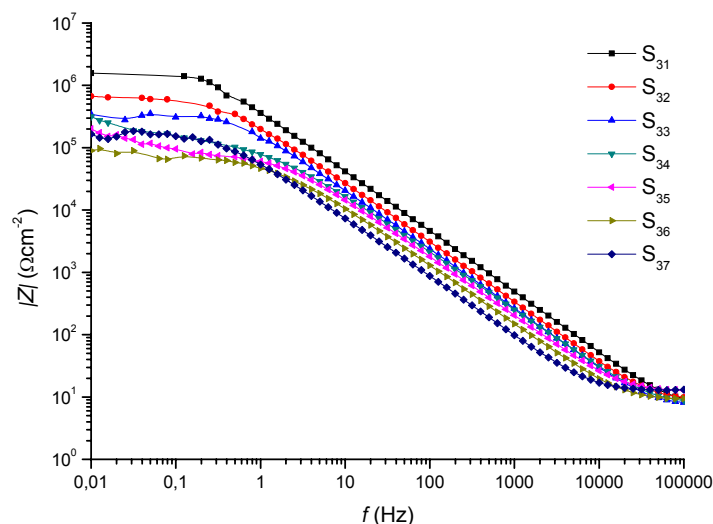
Slika 46. Bode dijagram uzoraka S_1



Slika 47. Bode dijagram uzoraka S_2

Ukupna impedancija izmjerena na uzorcima S_2 (slika 47) pokazuje slično ponašanje kao i na uzorku S_1 . Najviša vrijednost impedancije je izmjerena pri niskim frekvencijama naponskog izvora na uzorku S_{21} . Vrijednosti ukupne impedancije pokazuju linearan porast vrijednosti sa smanjenjem frekvencije u području između 1 mHz i 10 kHz. Nadalje, može se primijetiti da se produženjem vremena razvijanja skraćuje područje linearne zavisnosti ukupne impedancije o frekvenciji naponskog izvora, kao kod uzorka S_{21} linearna zavisnost je u području od 20 mHz do 100 kHz, dok je na uzorku S_{27} područje linearne zavisnosti između 1 mHz i 60 kHz. Razlike u vrijednosti ukupne impedancije unutar linearnog područja su manje u odnosu na vrijednosti na uzorku S_1 (slika 46).

Slika 48 prikazuje vrijednosti ukupne impedancije na uzorcima S_3 . Vrijednosti ukupne impedancije u zavisnosti o frekvenciji naponskog izvora pokazuju slično ponašanje kao i na uzorku S_2 , no sa nižim vrijednostima. Zavisnost je linearna u području frekvencija od 5 Hz do 60 kHz. U linearnom području vidi se da se produženjem vremena razvijanja smanjuje vrijednost ukupne impedancije, te su na uzorku S_{31} izmjerene najviše vrijednosti, a na uzorku S_{37} najniže vrijednosti ukupne impedancije. U području vrlo visokih frekvencija (10 – 100 kHz) uzorak S_{37} pokazuje konstantnu vrijednost ukupne impedancije dok na ostalim uzorcima primjećuje nelinearan porast. Kod niskih frekvencija (10 – 50 mHz) se na svim uzorcima primjećuje gotovo konstantna vrijednost ukupne impedancije. Za razliku od linearnog područja zavisnosti ukupne impedancije o frekvenciji naponskog izvora, na uzorku S_{37} kod niskih frekvencija izmjerene su više vrijednosti od onih na uzorku S_{36} i S_{35} .

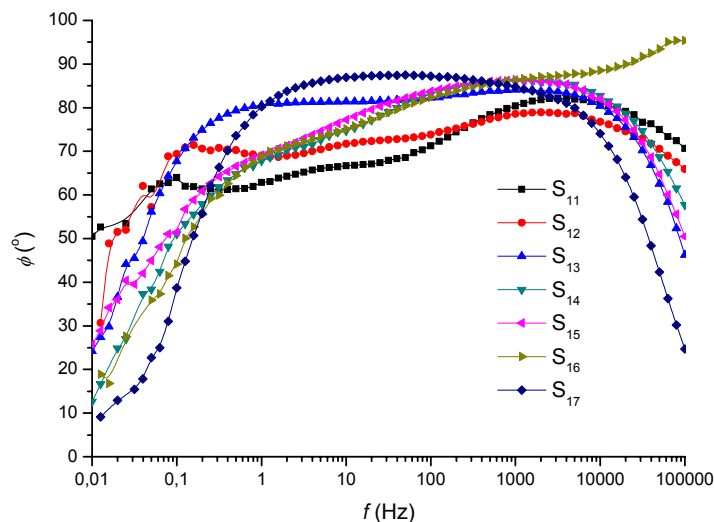


Slika 48. Bode dijagram uzoraka S_3

4.5.3 Bode fazni dijagram

Kao što je ranije navedeno, Bode fazni dijagram pokazuje zavisnost kutnog pomaka (faze) strujnog odziva na narinuti napon. Kako ispitivana površina anodno oksidiranog aluminijsa djeluje kao električni dvosloj koji se opisuje kao paralelni spoj otpornika i kondenzatora (slika 22) u mjerenjima se očekuje pomak u fazi svojstven kondenzatoru (napon prethodi strujnom signalu).

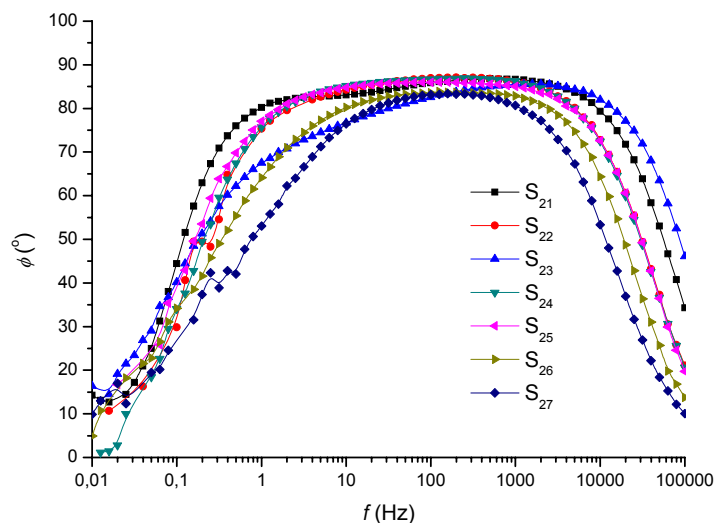
Na slici 49 prikazan je Bode fazni dijagram uzoraka S_1 . Svi ispitivani uzorci imaju sličan slijed vrijednosti faznog pomaka koji raste s porastom frekvencije do maksimalne vrijednosti nakon koje slijedi smanjenje. Izuzetak od takvog ponašanja je uzorak S_{16} kod kojeg vrijednost raste u cijelom ispitivanom području. Na uzorku S_{11} vidljiva su tri lokalna maksimuma koji se nalaze na 10 mHz, 5 Hz, te 5 kHz. Na uzorku S_{17} maksimalna vrijednost faznog pomaka postiže se na oko 20 Hz, na uzorku S_{16} na 100 kHz, a na ostalim uzorcima u području od 1 – 5 kHz. Na svim uzorcima osim S_{16} maksimalna vrijednost faznog pomaka manja je od 90° .



Slika 49. Bode fazni dijagram uzoraka S_1

Vrijednost faznog pomaka na uzorku S_2 raste s povećanjem frekvencije naponskog izvora do postizanja maksimalne vrijednosti, nakon čega slijedi pad vrijednosti (slika 50).

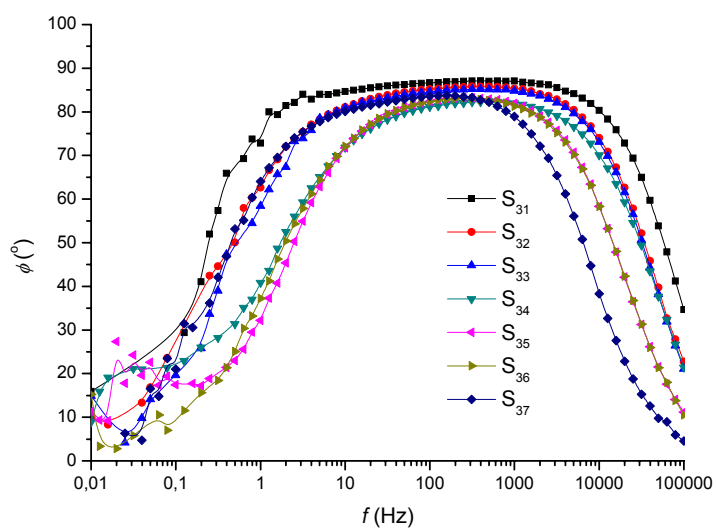
Na uzorku S_{21} vidljiva su dva lokalna maksimuma, pri frekvenciji od 1 Hz, te pri frekvenciji od 1 kHz, dodatno kod istog uzorka najširi je spektar frekvencija pri kojem je fazni pomak iznad 80° . Uzorci S_{24} i S_{25} imaju gotovo identične vrijednosti faznog pomaka od 1 Hz naviše. Kod uzorka S_{27} može se primijetiti najniža vrijednost maksimuma faznog pomaka, te najmanji interval frekvencija u kojem se zadržava vrijednost bliska maksimalnoj.



Slika 50. Bode fazni dijagram uzoraka S_2

Na slici 51 prikazan je fazni pomak izmjeren na uzorku S_3 . Fazni pomak je slične zavisnosti o frekvenciji naponskog izvora kao i na uzorcima S_1 (slika 49) i S_2 (slika 50) tj. porastom frekvencije fazni pomak raste do maksimuma nakon kojeg se daljnjim povećanjem frekvencije smanjuje.

Najviša vrijednost faznog pomaka izmjerena je na uzorku S_{31} , gdje se ta vrijednost postiže pri najnižoj frekvenciji i zadržava najduže pri povećanju frekvencije naponskog izvora. Na uzorku S_{37} fazni pomak se nakon postignute najviše vrijednosti počinje se smanjivati već kod 200 Hz. Vrijednosti faznog pomaka su na uzorcima S_{35} i S_{36} gotovo identične nakon frekvencije od 10 Hz. Na slici 51 može se primijetiti da produženje razvijanja uzrokuje smanjenje najviše izmjerene vrijednosti faznog pomaka.



Slika 51. Bode fazni dijagram uzoraka S_3

4.6 Rezultati mjerenja kontaktnog kuta i određivanja slobodne površinske energije

4.6.1 Rezultati mjerenja kontaktnog kuta referencijskih tekućina

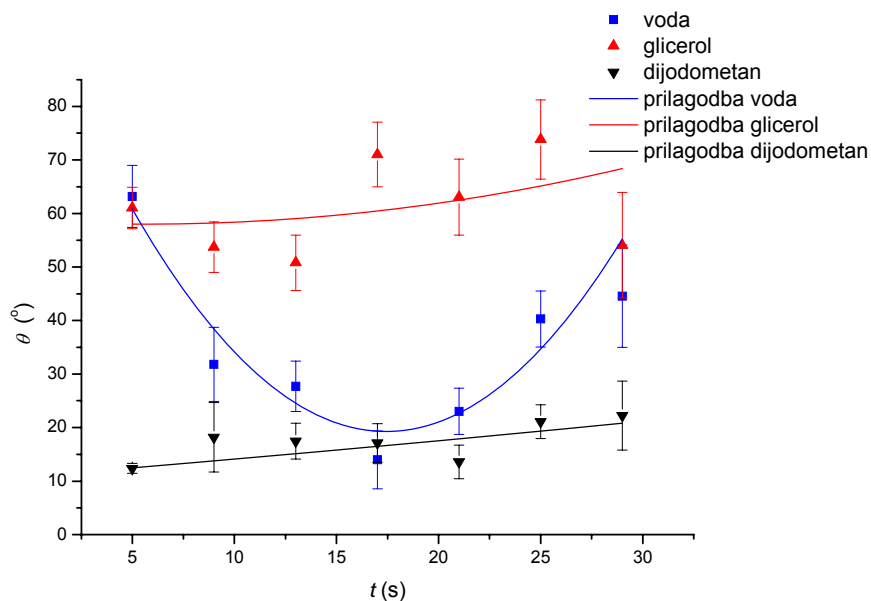
Da bi se odredila slobodna površinska energija istraživanih uzoraka tiskovnih formi provedeno je mjerenje kontaktnog kuta referencijskih tekućina, redestilirane vode, glicerola te dijudometana. Mjerenje kontaktnog kuta ponavljano je 15 puta za svaki uzorak. Kontakt između tekućine i uzorka je snimljen te je kasnijom obradom video snimaka izvršeno mjerenje kontaktnog kuta. Mjerenja su provedena koristeći metodu elipse i Laplace-Young prilagodbe. Za izračun srednje vrijednosti korištena je vrijednost s manjom pogreškom dobivenom prilagodbom.

Na slikama 52 – 54 su prikazane vrijednosti srednjih vrijednosti kontaktnog kuta na ispitivanim uzorcima S_1 , S_2 i S_3 , gdje su vrijednosti mjerenja prikazane točkama, standardna devijacija mjerenja naznačena je linijama pogreške, a linije prezentiraju krivulje prilagodbe izmjerenih vrijednosti.

Na slici 52 prikazane su vrijednosti kontaktnog kuta izmjerene između referencijskih tekućina i slobodnih površina na uzorcima S_1 . Vidljivo je da se vrijednost kontaktnog kuta dijudometana povećava s produženjem vremena razvijanja, te poprima najvišu vrijednost kod uzorka S_{17} . Kontaktni kut dijudometana je kod svih uzoraka između 10 i 20°.

Kontaktni kut vode se smanjuje produženjem vremena razvijanja do minimalne vrijednosti na uzorku S_{14} , a daljnje produženje vremena razvijanja uzrokuje porast kontaktnog kuta. Raspon vrijednosti kod vode su značajno veće u odnosu na dijudometan, poprimajući maksimalnu vrijednost kod uzorka S_{11} od 63°, a minimalna vrijednost na uzorku S_{14} iznosi 14°.

Kontaktni kut glicerola smanjuje se povećanjem vremena razvijanja do uzorka S_{13} na kojem poprima najnižu vrijednost, a nakon toga slijedi povećanje vrijednosti da bi se na uzorku S_{17} vrijednost kontaktnog kuta glicerola smanjila.



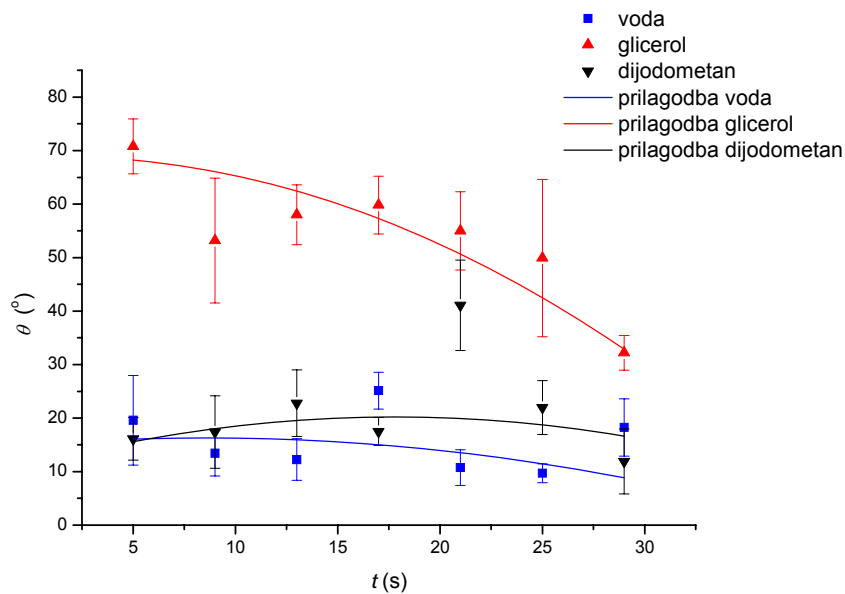
Slika 52. Kontaktne kut referencijskih tekućina u zavisnosti o vremenu razvijanja za uzorak S₁

Na uzorku S₂ (slika 53) kontaktne kut glicerola se smanjuje s produženjem vremena razvijanja. Vrijednost kontaktnog kuta na uzorku S₂₁ iznosi 71°, dok na uzorku S₁₇ iznosi 32°.

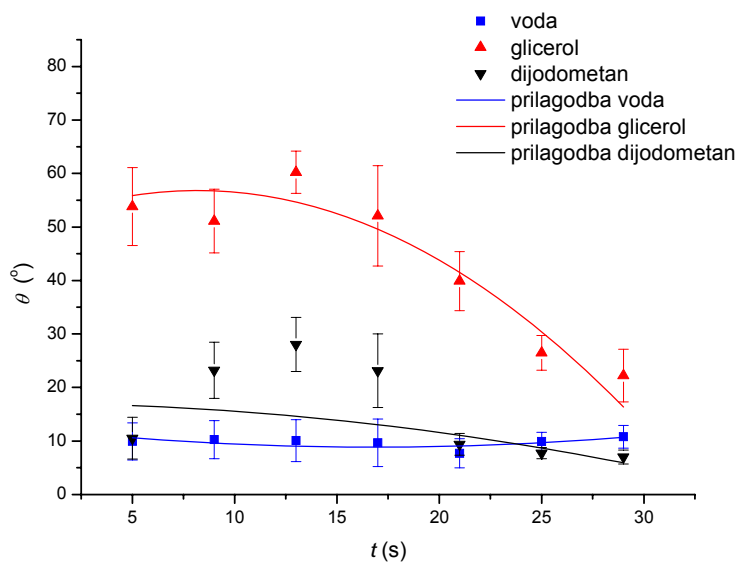
Kontaktne kut vode na uzorku S₂ smanjuje se produženjem vremena razvijanja, uz iznimku vrijednosti na uzorku S₂₄, do uzorka S₂₆ te je na uzorku S₂₇ vidljiv porast vrijednosti. Vrijednosti kontaktnog kuta vode kod svih uzoraka nalaze se u intervalu između 10 i 20° uz iznimku uzorka S₂₄ kod kojeg je izmjerena vrijednost kontaktnog kuta 25°.

Kontaktne kut diiodometana povećava se produženjem razvijanja uz vidljiv pad vrijednosti na uzorku S₂₆. Na uzorku S₂₅ uočava se vrlo visoka vrijednost koja je značajno viša od trenda koji pokazuju vrijednosti izmjerene na uzorcima S₂₁ – S₂₄. Vrijednosti kontaktnog kuta diiodometana su u intervalu od 12 – 25° s iznimkom uzorka S₂₅ kod kojeg je izmjerena vrijednost kontaktnog kuta od 41°.

Promatranjem dobivenih rezultata može se primijetiti da su na uzorku S₂ vrijednosti bitno ujednačenije s predviđenim trendovima u odnosu na uzorak S₁ sa značajnim odstupanjem kontaktnog kuta diiodometana na uzorku S₂₅.



Slika 53. Kontaktni kut referencijskih tekućina u zavisnosti o vremenu razvijanja za uzorak S₂



Slika 54. Kontaktni kut referencijskih tekućina u zavisnosti o vremenu razvijanja za uzorak S₃

Slika 54 prikazuje zavisnost kontaktnog kuta referencijskih tekućina o vremenu razvijanja na uzorku S₃.

Kontaktni kut vode je gotovo jednake vrijednosti na uzorcima S₃₁ – S₃₄ nakon čega slijedi mali pad vrijednosti na uzorku S₃₅ te naknadni porast vrijednosti na uzorcima S₃₆ i S₃₇. Najviša vrijednost kontaktnog kuta izmjerena je na uzorku S₃₇, no primjećuje se da sve su vrijednosti kontaktnog kuta u uskom intervalu od 8 do 11°.

Kontaktni kut glicerola raste s produženjem vremena razvijanja poprimajući najvišu vrijednost na uzorku S₃₃ nakon kojeg slijedi nagli pad s ukupnim smanjenjem za 38° rezultirajući s najnižom vrijednosti od 22° na uzorku S₃₇.

Vrijednost kontaktnog kuta dijodometana raste s produženjem vremena razvijanja te na uzorku S₃₃ poprima najvišu vrijednost od 28°. Nakon maksimalne vrijednosti kontaktni kut se smanjuje daljnjim produženjem vremena razvijanja te je na uzorku S₃₇ izmjerene najniža vrijednost od 7°.

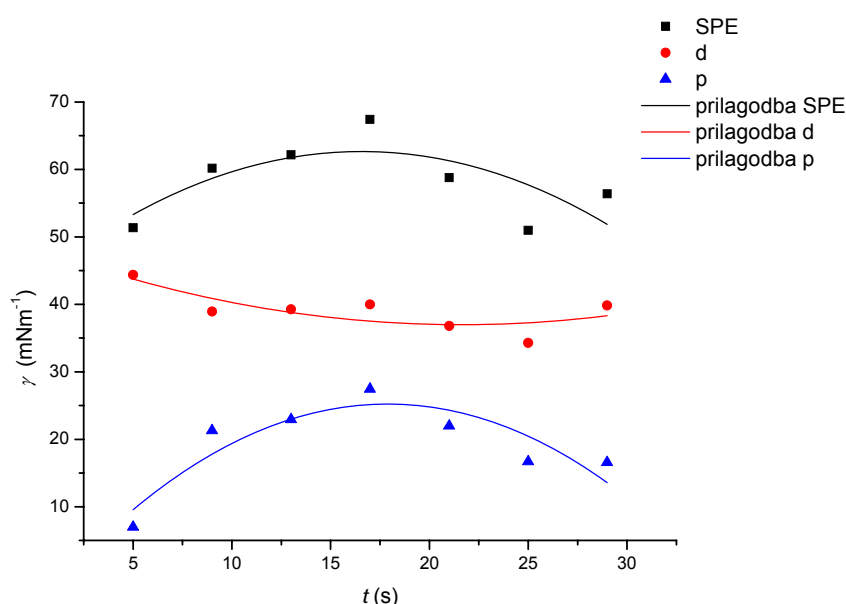
4.6.2 Rezultati izračuna slobodne površinske energije, njene polarne i disperzne komponente

Za ispitivane uzorke tiskovnih formi iz srednjih vrijednosti izmjerenog kontaktnog kuta referencijskih tekućina korištenjem OWRK metode (opisana u poglavlju 3.3.6.3) izračunata je vrijednost slobodne površinske energije te njena polarna i disperzna komponenta.

Grafički prikazi zavisnosti slobodne površinske energije, njene disperzne i polarne komponente o vremenu razvijanja dani su na slikama 55 – 57. Na dijagramima slobodna površinske energija označena je kao „SPE“, disperzna komponenta „d“ te polarna komponenta „p“. Na dijagramima točkama su označeni rezultati izračuna, dok su linijama prikazane krivulje prilagodbe koje ukazuju na trend promjena vrijednosti.

Slobodna površinska energija uzoraka S_1 prikazana je na slici 55. Iz slike je vidljivo da ukupna slobodna površinska energija raste s produženjem vremena razvijanja do postizanja najviše vrijednosti na uzorku S_{14} nakon koje se njena vrijednost smanjuje. Na uzorku S_{16} izmjerena je najniža vrijednost slobodne površinske energije.

Polarna komponenta slobodne površinske energije ima slično ponašanje kao i ukupna površinska energija ispitivanih uzoraka, raste od uzorka S_{11} do uzorka S_{14} nakon kojeg slijedi pad vrijednosti. Razlika između najmanje i najviše vrijednosti polarne komponente slobodne površinske energije iznosi gotovo 20 mNm^{-1} .

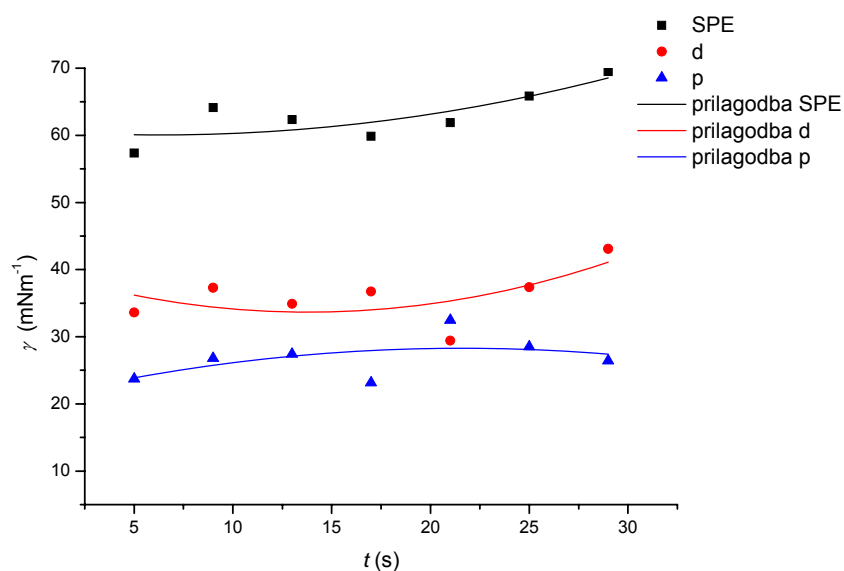


Slika 55. Slobodna površinska energija u zavisnosti o vremenu razvijanja za uzorke S_1

Disperzna komponenta slobodne površinske energije opada s produženjem vremena razvijanja od uzorka S_{11} do uzorka S_{16} nakon čega je vidljiv porast vrijednosti na uzorku S_{17} . Vrijednosti disperzne komponente slobodne površinske energije nalaze se u užem području u odnosu na polarnu komponentu ($34 - 44 \text{ mNm}^{-1}$).

Na slici 56 je prikazana zavisnost slobodne površinske energije, njene polarne i disperzne komponente o vremenu razvijanja kod uzorka S_2 .

Slobodna površinska energija uzorka S_{22} viša je od one za uzorak S_{21} , no ona se smanjuje do uzorka S_{24} , a daljnje produženje vremena razvijanja uzrokuje njen porast. Najniža vrijednost slobodne površinske energije je kod uzorka S_{21} i iznosi 57 mNm^{-1} , a najviša dobivena je na uzorku S_{27} i iznosi 69.5 mNm^{-1} .



Slika 56. Slobodna površinska energija u zavisnosti o vremenu razvijanja za uzorke S_2

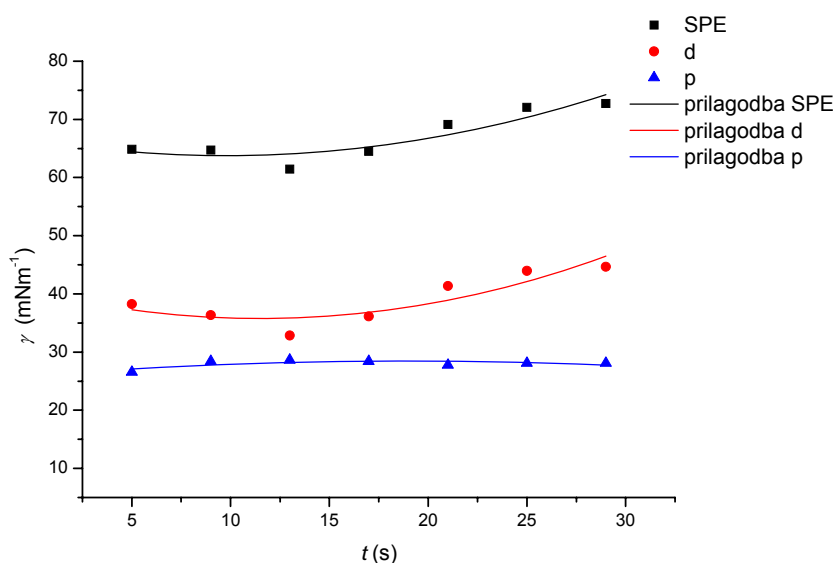
Uz iznimku uzorka S_{24} , polarna komponenta slobodne površinske energije uzorka S_2 raste s produženjem vremena razvijanja od uzorka S_{21} do uzorka S_{25} nakon kojeg produženje razvijanja uzrokuje smanjenje vrijednosti polarne komponente. Najviša vrijednost polarne komponente iznosi $32,5 \text{ mNm}^{-1}$.

Disperzna komponenta slobodne površinske energije ima suprotno ponašanje u odnosu na polarnu komponentu, nakon malog porasta na uzorku S_{22} u odnosu na uzorak S_{21} vrijednost se smanjuje do minimuma na uzorku S_{25} . Nakon uzorka S_{25} slijedi porast vrijednosti do najviše vrijednosti na uzorku S_{27} koja iznosi 43 mNm^{-1} .

Promatranjem krivulja na slici 56 može se primijetiti da je ponašanje polarne i disperzne komponente suprotno s time da disperzna komponenta ima veće oscilacije.

Kod uzoraka S_3 slobodna površinska energija se smanjuje produljenjem vremena razvijanja do postizanja najniže vrijednosti kod uzorka S_{33} daljnje produljenje vremena razvijanja uzrokuje porast slobodne površinske energije (slika 57).

Za uzorke S_3 slobodna površinska energija se smanjuje produženjem vremena razvijanja do najniže vrijednosti na uzorku S_{33} . Daljnje produženje vremena razvijanja uzrokuje porast slobodne površinske energije (slika 57).



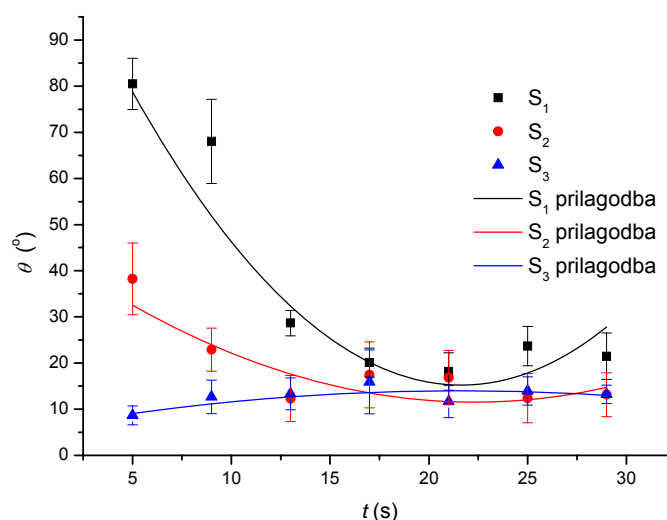
Slika 57. Slobodna površinska energija u zavisnosti o vremenu razvijanja za uzorke S_3

Vrijednosti polarne komponente slobodne površinske energije su u suprotnom trendu u odnosu na ukupnu slobodnu površinsku energiju, tj. vrijednost se smanjuje do uzorka S_{33} nakon kojeg slijedi smanjenje vrijednosti. Promjena polarne komponente slobodne površinske energije nije značajna, razlika između najniže i najviše vrijednosti iznosi 2 mNm^{-1} .

Disperzna komponenta slobodne površinske energije ponaša se sukladno vrijednostima slobodne površinske energije. Disperzna komponenta slobodne površinske energije smanjuje se produženjem vremena razvijanja do uzorka S_{33} nakon kojeg se vrijednost povećava postižući maksimum na uzorku S_{37} .

4.6.3 Rezultati mjerenja kontaktnog kuta otopine za vlaženje

Na pripremljenim uzorcima mjeren je kontaktni kut komercijalne otopine za vlaženje. Rezultati mjerenja su prikazani na slici 58.



Slika 58. Kontaktni kut otopine za vlaženje na ispitivanim uzorcima

Promatranjem zavisnosti kontaktnog kuta o vremenu razvijanja vidljivo je da se na uzorcima S₁ kontaktni kut otopine za vlaženje naglo smanjuje do najniže vrijednosti na uzorku S₁₅ nakon kojeg se vrijednost kontaktnog kuta povećava. Razlika između kontaktnog kuta izmjenjenog na uzorku S₁₁ te najniže vrijednosti izmjerene na uzorku S₁₅ iznosi 62°.

Na uzorcima S₂ primjećuje se slično kretanje vrijednosti kontaktnog kuta kao na uzorcima S₁. Kontaktni kut se produženjem vremena razvijanja smanjuje do uzorka S₂₃ nakon kojeg raste na sljedeća dva uzorka (S₂₄ i S₂₅) da bi na uzorcima S₂₆ i S₂₇ vrijednost kontaktnog kuta bila približno jednaka kao na uzorku S₂₃. Najniža vrijednost kontaktnog kuta je izmjerena na uzorku S₂₃ i iznosi 12.3°.

Za razliku od prijašnjih uzoraka, na uzorcima S_3 kontaktni kut raste produženjem vremena razvijanja do uzorka S_{34} nakon kojeg se smanjuje. Najniža vrijednost kontaktnog kuta izmjerena je na uzorku S_{31} iznosi $8,7^\circ$, a najviša vrijednost na uzorku S_{34} iznosi $15,9^\circ$.

Vrijednosti izmjerenog kontaktnog kuta pri vremenu razvijanja od 21 sekunde imaju najmanju razliku između uzoraka S_1 , S_2 i S_3 dok se najveća razlika primjećuje pri vremenu razvijanja od 5 sekundi.

Promatranjem krivulja prilagodbe može se primijetiti da uzorak S_3 ima suprotan trend vrijednosti u odnosu na uzorke S_1 i S_2 .

5 RASPRAVA

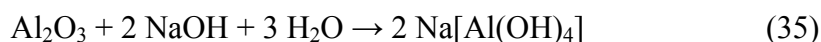
5.1 Analiza snimaka slobodnih površina tiskovne forme dobivenih pretražnim elektronskim mikroskopom

Da bi bila primjenjiva za izradu tiskovne forme površina aluminijske folije se mehanički, kemijski i elektrokemijski obrađuje [18-26]. Nastali sloj aluminijevog oksida ima specifičnu strukturu koja je vidljiva na mikroskopskim snimkama prikazanim na slikama 31 – 33.

Ispitivane tiskovne forme oslojene su diazo pozitivskim fotoaktivnim slojem koji se djelovanjem elektromagnetskog zračenja kemijski mijenja (34) i postaje topljiv u otopinama jakih lužina.

Na slikama 31a i 31b (S_{11} , S_{12}) vidljivo je da u dolovima strukture aluminijevog oksida zaostaje fotoaktivni sloj a te se ne uočava porozna struktura. Produženje procesa razvijanja omogućava potpuno uklanjanje fotoaktivnog sloja iz pora aluminijevog oksida što se primjećuje već na slici 31c (S_{13}).

Kako aluminijev oksid ima amfoteran karakter topljiv je u lužinama i kiselinama [12], te reagira s otopinom razvijача (NaOH). U reakciji aluminijevog oksida i natrijevog hidroksida (35) kao produkt nastaje natrijev tetrahidroksialuminat [105]:



Kemijska reakcija se odvija nakon uklanjanja fotoaktivnog sloja sa površine što uzrokuje otapanje uskih vrhova stjenke aluminijevog oksida između susjednih pora ($S_{14} - S_{17}$, slika 31d – 31g).

Utjecaj koncentracije razvijача vidljiv je usporedbom snimaka na slikama 31 – 33. Uzorci obrađeni u otopinama veće koncentracije NaOH ne sadrže zaostali fotoaktivni sloj u porama aluminijevog oksida. Na slici 32b (S_{22}) vide se defekti površine koji su vrlo duboke pore. Ti defekti su vjerojatno nastali kao posljedica lakšeg otapanja nečistoća koje su se ugradile u sloj aluminijevog oksida tijekom njegova nastajanja.

Proces anodizacije aluminijske folije na uzorcima izvodi se u dva stupnja. U prvom stupnju aluminijska folija je katoda koja prolazi iznad anode na kojoj se razvija kisik. Procesom

difuzije kroz elektrolit kisik dolazi u kontakt s aluminijskom folijom i stvara aluminijev oksid. Drugi stupanj anodizacije, kada je aluminijska folija anoda, provodi se u elektrolitu sastava: sulfatna kiselina (80 gdm^{-3}) i aluminijev sulfat (10 gdm^{-3}). Tijekom procesa moguća je ugradnja aluminijevog sulfata u sastav nastalog sloja aluminijevog oksida.

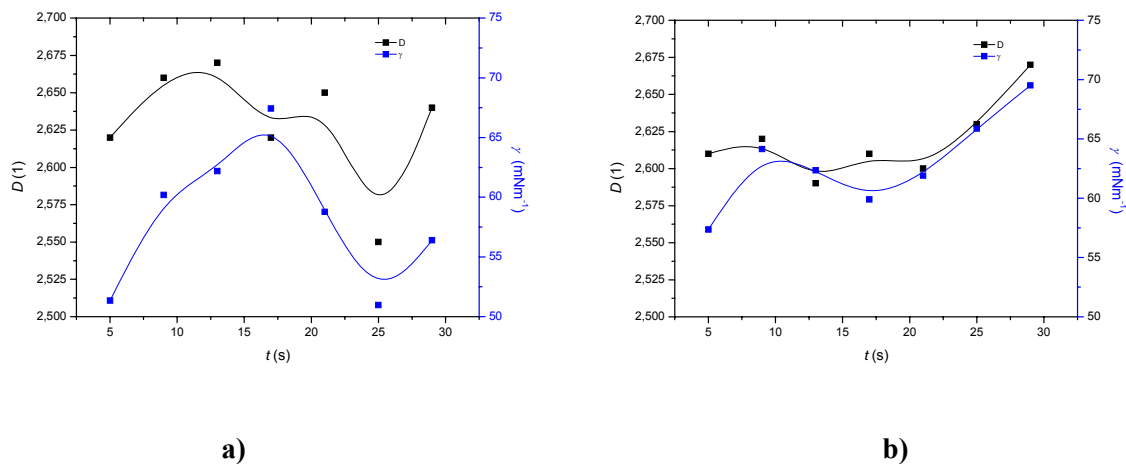
Povećanje koncentracije NaOH na $0,7 \text{ moldm}^{-3}$ uzrokuje slične vizualne promjene kao i razvijanje u otopinama niže koncentracije NaOH ($0,45$). No, na slici 33f (uzorak S_{36}) pri povećanju $10000\times$ vidi se drugačija struktura karakterizirana uskim sjenkama između manjih pora, da bi daljnje produženje vremena razvijanja (S_{37} , slika 33g) uzrokovalo promjenu struktura aluminijevog oksida koja poprimita znatno drugačiji izgled gdje su spojene najmanje vidljive pore.

Ta promjena strukture aluminijevog oksida vidljiva je tek pri većim povećanjima ($5000\times$ i $10000\times$), dok pri manjim povećanjima površina izgleda vrlo slično uz iznimku na snimcima prikazanih na slici 31a i 31b kod kojih se pri svim povećanjima jasno vidi zaostali fotoaktivni sloj.

5.2 Analiza rezultata fraktalne dimenzije

Fraktalna dimenzija je osnovni analitički parametar za opisivanje struktura koje imaju svojstvo sebi-sličnosti, koje se očituju u tome da je objekt sebi-sličan neovisno o skali promatranja (povećanju) kao što je ilustrirano na slici 9. Dosadašnja istraživanja [57, 62, 106] ukazuju na fraktalnu dimenziju kao značajan parametra u detektiranju promjena površinskih struktura.

Na slici 59 prikazan je odnos između fraktalne dimenzije i slobodne površinske energije na uzorcima S_1 (slika 59a) i S_2 (slika 59b). Koeficijenti korelacija slobodne površinske energije i fraktalne dimenzije su izračunati prema *Pearsonu* te iznose na uzorku S_1 0,544, uzorku S_2 0,776, te na uzorku S_3 -0,697. Koeficijenti korelacije ukazuju na proporcionalan odnos fraktalne dimenzije i slobodne površinske energije na uzorcima S_1 i S_2 odnosno obrnuto proporcionalan odnos na uzorku S_3 . Takvo ponašanje uzorku S_3 se može pripisati značajnoj promjeni osnovne strukture aluminijevog oksida na uzorcima S_{36} i S_{37} vidljivo na mikroskopskim snimkama.



Slika 59. Zavisnost fraktalne dimenzije i slobodne površinske energije o vremenu razvijanja na a) uzorak S_1 , b) uzorak S_2

Značajnu ulogu u korelaciji fraktalne dimenzije i slobodne površinske energije igra i prostorno razlučivanje. Naime, prostorna razlučivost pri određivanju fraktalne dimenzije

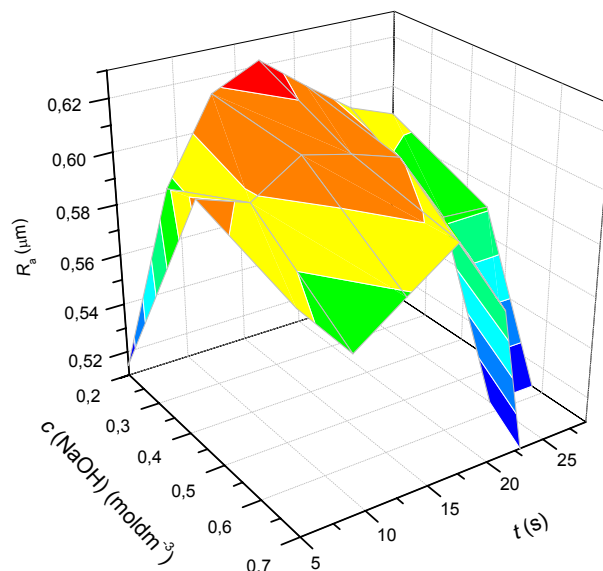
površine je reda veličine dimenzije jednog piksela (mikrometarske veličine) i daleko je veća od prostorne rezolucije pri određivanju slobodne površinske energije, obzirom da je veličina kapi koja se nanosi na površinu tiskovne forme u svrhu određivanja slobodne površinske energije milimetarskih dimenzija.

Iz dijagrama je vidljiva slična zavisnost fraktalne dimenzije i slobodne površinske energije o vremenu razvijanja. Na uzorku S_{16} (slika 59a) je vidljiv pad obaju vrijednosti što ukazuje na zatvaranje površine što je potvrđeno SEM mikroskopskim snimkama (slika 31f). Navedeno ponašanje je vjerojatna posljedica taloženja materijala nastalog otapanjem fotaktivnog sloja ili Al_2O_3 koje se daljnjim produženjem vremena razvijanja uklanja, uzrokujući povećanje vrijednosti fraktalne dimenzije kao i slobodne površinske energije. Takvo ponašanje u manjem obimu primjećuje se na uzroku S_2 (slika 56b) gdje se vrijednosti obaju parametara smanjuju, te nakon postizanja najniže vrijednosti na uzroku S_{24} daljnjim produženjem vremena razvijanja rastu.

5.3 Analiza rezultata određivanja parametara hrapavosti

Tijekom procesa tiska vrlo je važno osigurati potpuno prekrivanje slobodnih površina otopinom za vlaženje. Kao je već ranije navedeno, površina aluminijske folije obrađuje se tako da bi se dobilo potrebna svojstva. Pri tome značajan parametar koji utječe na funkcionalna svojstva tiskovne forme je hrapavost površine [106], pa je stoga provedeno mjerenje parametara hrapavosti.

Promatranjem dobivenih vrijednosti parametra hrapavosti R_a može se primijetiti da se utjecaj vremena razvijanja na parametre hrapavosti smanjuje povećanjem koncentracije NaOH (slika 60).



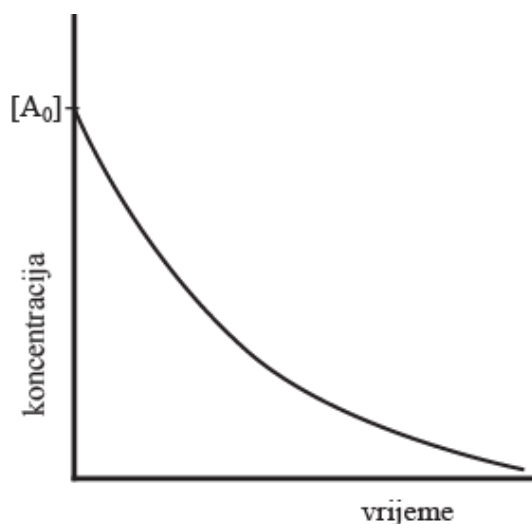
Slika 60. Zavisnost parametra R_a o koncentraciji NaOH i vremenu razvijanja

Kao što se vidi na mikroskopskim snimkama, uzorci S_{36} i S_{37} imaju različitu strukturu u odnosu na ostale. Takvo vizualno odstupanje potvrđeno je mjerenjem parametara hrapavosti, gdje je metalno ticalo uređaja za mjerenje oštetilo strukturu aluminijevog oksida. Na navedenim uzorcima je vjerojatno došlo do značajnih promjena strukturi što je uzrokovalo znatno smanjenje površinske otpornosti na prodiranje. Najviša vrijednost parametra R_a izmjerena je na uzorku S_{14} . Pretpostavljajući kemijsko otapanje površine aluminijevog oksida

u lužnatom mediju [105] vjerojatno je na uzorku S₁₄ najmanje otapanje vrhova strukture aluminijevog oksida (slika 62) između promatranih uzoraka zbog najkraćeg vremena djelovanja. Nadalje, obzirom tijekom otapanja fotoaktivnog sloja opada koncentracija NaOH posljedica je smanjenje brzine kemijske reakcije (jednadžba (36), slika 61).

$$v = k [A] = \frac{d[A]}{dt} \quad (36)$$

gdje je v brzina kemijske reakcije nultog reda, k konstanta brzine reakcije, $[A]$ koncentracija reaktanta A, a t vrijeme.



Slika 61. Zavisnost Koncentracije reaktanata vremenu kemijske reakcije, $[A_0]$ – koncentracija reaktanta A u $t = 0$

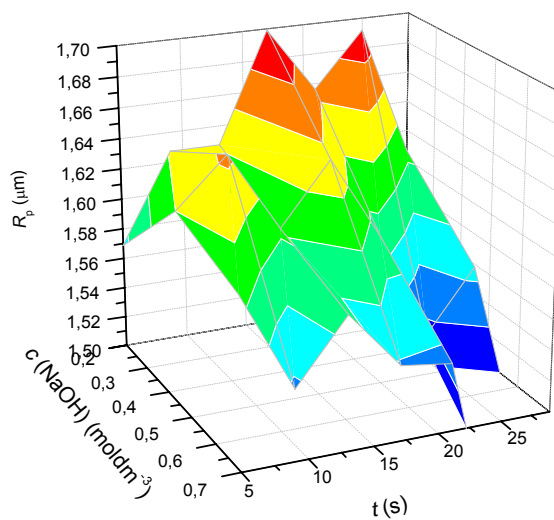
Ako se promatra otapanje aluminijevog oksida kao reakcija prvog reda, brzina otapanja se smanjuje obzirom da se smanjuje i koncentracija NaOH. Brzina kemijske reakcije prvog reda može se prikazati jednadžbom (37):

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) \quad (37)$$

gdje a označava početnu koncentraciju reaktanta, x koncentraciju reakcijskog produkta poslije proteklog vremena t , a $(a - x)$ koncentraciju preostalog reaktanta nakon proteklog vremena t .

Parametar R_q pokazuje slično ponašanje kao i parametar R_a pa se pretpostavlja da je mehanizam koji uzrokuje ponašanje obaju parametra isti.

Promatrajući sliku 62 može se uočiti da povišenje koncentracije NaOH uzrokuje smanjenje vrijednosti parametra R_p u cijelom vremenskom intervalu razvijanja. Najviša vrijednost izmjerena je na uzorku S₁₄. Uzrok toga mogla bi biti zavisnost brzine kemijske reakcije otapanja aluminijskog oksida prikazane jednadžbom (35) o koncentraciji NaOH te vremenu u kojem je aluminijski oksid u kontaktu s razvijanjem.

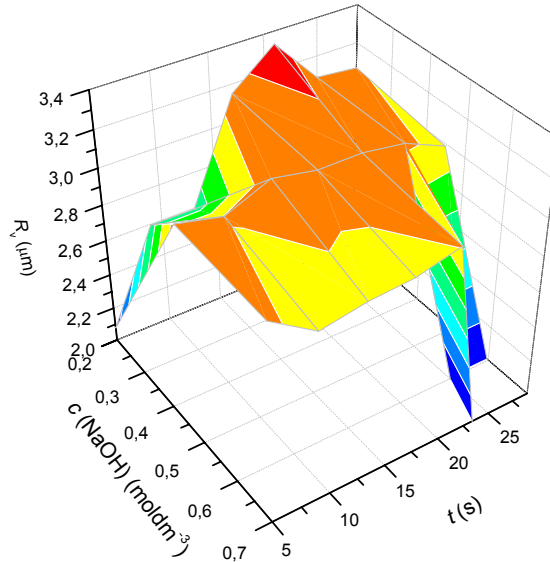


c

Slika 62. Zavisnost parametra R_p o koncentraciji NaOH i vremenu razvijanja

Za razliku od vrhova, u porama najviša vrijednost je izmjerena na uzorku S₁₅ (slika 63). Nadalje može se primijetiti da dubina pora ne zavisi značajno o vremenu razvijanja na

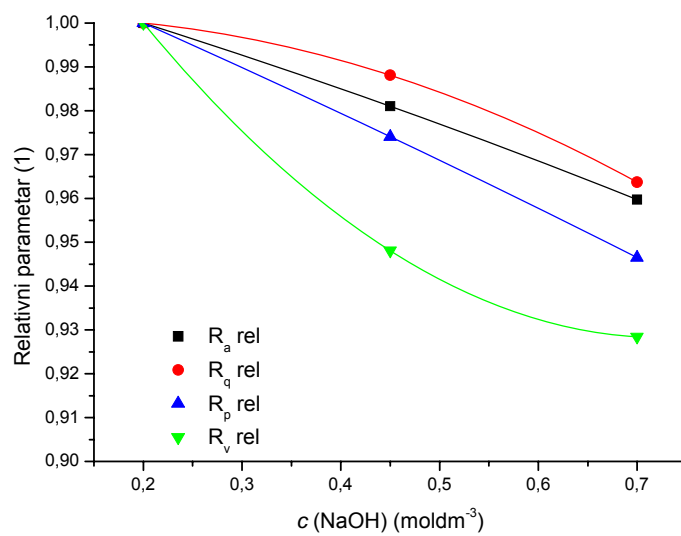
uzorcima S_2 i S_3 za razliku od uzorka S_1 . Posljedica takvih rezultata je zaostali fotoaktivni sloj primijećen na mikroskopskim snimkama u porama uzoraka S_{11} i S_{12} .



Slika 63. Zavisnost parametra R_q o koncentraciji NaOH i vremenu razvijanja

Na slici 64 su prikazani odnosi najviših vrijednosti parametara R_a , R_q , R_p i R_v u zavisnosti o koncentraciji NaOH. Vrijednosti $R_{a,rel}$, $R_{q,rel}$, $R_{p,rel}$, $R_{v,rel}$ dobivene su dijeljenjem najviše vrijednosti parametara na uzorku S_i , $i=1, 2, 3$ najvišom vrijednošću parametara na uzorku S_1 .

Iz dijagrama je vidljivo da je najviša izmjerena vrijednost na uzorku S_1 , no različit je utjecaj povećanja koncentracije NaOH na parametre hrapavosti. R_a i R_p imaju sličnu zavisnost, dok R_q u prvom koraku (S_1 prema S_2) ima manji pad vrijednosti nego kod drugog koraka (S_2 prema S_3), a R_v pokazuje obratni tijek kretanja vrijednosti, veće smanjenje vrijednosti S_1 prema S_2 u odnosu S_2 prema S_3 . Takvo ponašanje ukazuje na pomak referentne linije pri određivanju parametara hrapavosti najvjerojatnije zbog većeg smanjenja visine vrhova uslijed otapanja aluminijskog oksida u razvijaju.



Slika 64. Zavisnost najviših vrijednosti parametra R_a , R_q , R_p , R_v o koncentraciji NaOH

5.4 Analiza rezultata određivanja kemijskog sastava određenog EDS-om

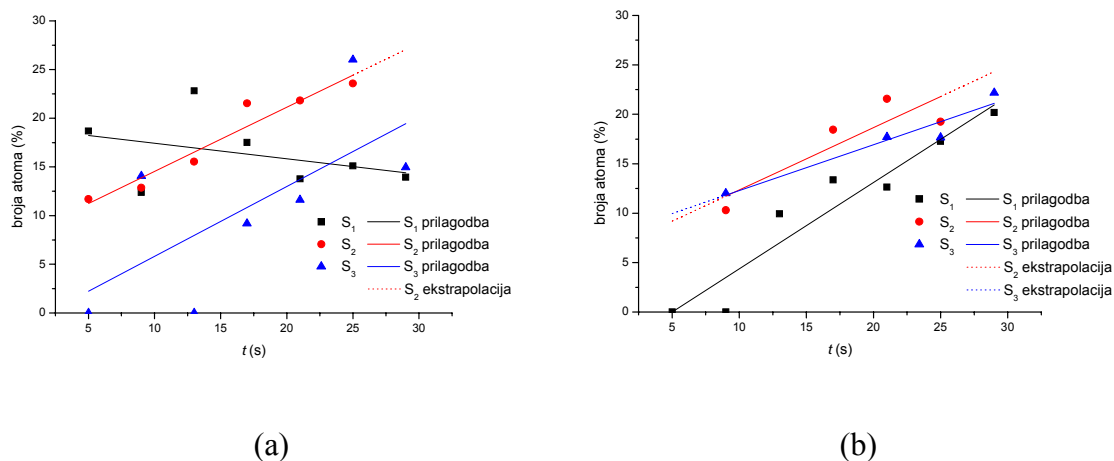
Spektri X-zraka dobiveni bombardiranjem uzorka snopom elektrona omogućavaju kvalitativni i kvantitativni sastav ispitivane površine. Rezultati prikazani na slikama 40 – 42 ukazuju na prisutnost aluminija, kisika, dušika te sumpora u sastavu ispitivanog uzorka. Na uzorcima je vjerojatno postojanje vodika, no navedenom metodom se mogu detektirati samo elementi od atomskog broja 4 do 92 [75-76].

Može se primijetiti da je sumpor prisutan u tragovima (manje od 2 % broja atoma) te se smanjuje s produženjem vremena razvijanja. Prisutnost sumpora na uzorcima vjerojatno je posljedica ugradnje aluminijevog sulfata ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) tijekom drugog stupnja anodizacije aluminija gdje je elektrolit vodena otopina sulfatne kiseline i aluminijevog sulfata. Količina sumpora nije zavisna o mjestu mjerenja (približno jednake količine na vrhovima i u dolovima) ni o vremenu razvijanja.

Prisutnost dušika vjerojatno je posljedica obrade uzoraka prije snimanja mikroskopskih snimki odnosno mjerenja spektara X-zraka. Naime, kako je navedeno u poglavlju 3.4.3 Izvedba mjerenja, uzorci tiskovne forme su nakon obrade u otopini NaOH i ispiranja vodom prije naparavanja zlata očišćeni dušikom pod visokim tlakom. Molekule dušika se tijekom tog procesa najvjerojatnije adsorbiraju na površini uzorka i u porama, a vakumiranje koje slijedi u procesu obrade (oko 10^{-2} mbar) samo djelomično smanji adsorbirane količine dušika.

Udio dušika značajno je zavisan o vremenu razvijanja te o koncentraciji NaOH. U računanju krivulje tijekom vrijednosti prikazanih na slikama 65a i 65b nisu uzete u obzir točke koje ne prolaze Cochranov C test odstupanja vrijednosti od skupa mjerenja [107]. Na slici 65a vidljiv je porast količine dušika na vrhovima uzoraka S_2 i S_3 povećanjem vremena razvijanja, te smanjenje na uzorku S_1 . U dolovima (slika 65b) kod svih uzoraka povećava se količina dušika produženjem razvijanja. Krivulje koje opisuju tijekom kretanja vrijednosti ukazuju na sličnost zavisnosti količine dušika o vremenu razvijanja s nešto povećanom vrijednošću kod uzorka S_2 .

Količina adsorbirane tvari zavisi o više faktora, među ostalim i hrapavosti površine na koju se tvar adsorbira [91-92]. Iz rezultata mjerenja parametara hrapavosti vidljiva je hrapava struktura površine aluminijevog oksida koja je pogodna za adsorpciju tvari što je izuzetno važno u eksploataciji tiskovne forme i prihvaćanju otopine za vlaženje na slobodne površine.

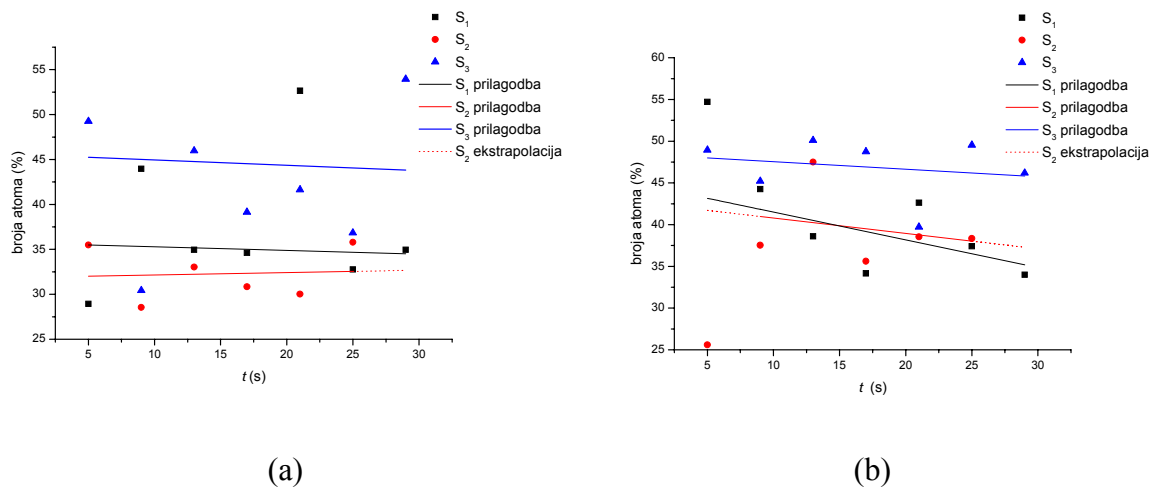


Slika 65. Udio dušika u zavisnosti o vremenu razvijanja na uzorcima S_1 , S_2 , S_3

a) vrh ispitivanog uzorka, b) dol ispitivanog uzorka

Površine aluminijevog oksida u kontaktu su s razvijачem nakon uklanjanja fotoaktivnog sloja, te dolazi do kemijske reakcije prikazane jednadžbom (35). Otapanjem dijelova aluminijevog oksida dolazi do smanjenja hrapavosti površine. No, nasuprot tome na mikroskopskim snimkama uzoraka S_2 i S_3 prisutni defekti vidljivi na površini nastali su vjerojatno otapanjem nečistoća iz strukture aluminijevog oksida. Nastali defekti imaju značajno veću površinu od strukture aluminijevog oksida nastalog u procesu anodizacije. U tim defektima površine može se zadržati veća količina dušika obzirom da mikroskopske slike ne daju informaciju o dubini tih struktura. Dodatno, otapanje aluminijevog oksida može uzrokovati povećanje mikrohrapavosti koju nije moguće detektirati mjerenjem parametara hrapavosti obzirom da vrh ticala ima promjer od $2 \mu\text{m}$ [108].

U dolovima (slika 65b) svi uzorci imaju slično ponašanje tj. i kod uzorka S_1 je primijećen porast količine dušika. Uzrok takvog ponašanja vidljiv je na mikroskopskim snimkama gdje je kod uzoraka S_{11} i S_{12} primjetan zaostali fotoaktivni sloj koji zatvara pore smanjujući otvorenu površinu aluminijevog oksida, te se na navedenim uzorcima ne detektira prisutnost dušika.



Slika 66. Udio aluminija u zavisnosti o vremenu razvijanja na uzorcima S₁, S₂, S₃

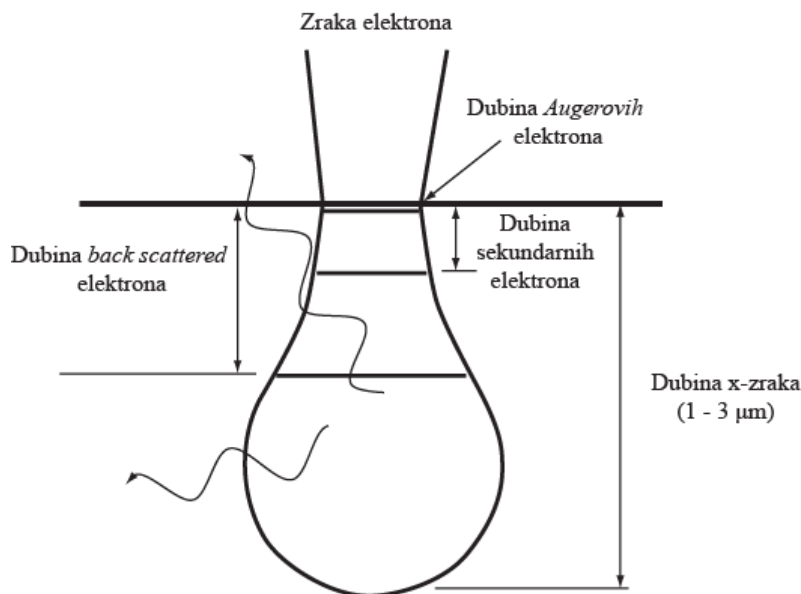
a) vrh ispitivanog uzorka, b) dol ispitivanog uzorka

Slika 66 prikazuje količinu aluminija na ispitanim uzorcima u zavisnosti o vremenu razvijanja. Na vrhovima je vidljiva stalna količina aluminija neovisno o produženju vremena razvijanja s time da je najmanja količina određena na uzorku S₂, a najveća na uzorku S₃. Na prikazanim krivuljama tijekom vrijednosti nisu u obzir uzete vrijednosti koje značajno odstupaju od skupa izmjerenih vrijednosti prema Cochranovu C testu [107]. Uzrok takvog odnosa može biti posljedica adsorpcije dušika odnosno količine koja je detektirana kao što je vidljivo na slici 65a gdje je udio dušika najmanji na uzorku S₃, a najviši na uzorku S₂, a treba uzeti u obzir i pogrešku EDS metode koja iznosi $\pm 5\%$ [75].

U dolovima također je primijećen sličan tijek kretanja vrijednosti, količina aluminija opada s vremenom razvijanja. Na uzorku S₁ pad količine aluminija je najveći, dok na uzorcima S₂ i S₃ pad vrijednosti je vrlo malen. Najviša vrijednost je i u dolovima detektirana na uzorku S₃. Kao što je ranije navedeno pretpostavljeni mehanizam promjene površine aluminijevog oksida povezuje se sa dvije kemijske reakcije, otapanjem fotoaktivnog sloja nakon kojeg slijedi otapanje aluminijevog oksida u otopini razvijачa. Nadalje, na te kemijske reakcije značajno se utječe koncentracijom NaOH u otopini razvijачa. Na uzorcima S₁ otapanjem fotoaktivnog sloja povećava se otkrivena površina aluminijevog oksida na što ukazuje povećana količina dušika u porama. Na tako dodatno otkrivenoj površini aluminijevog oksida

povećava se i količina kisika (slika 68). Suprotno tome, na uzorku S₂ porast količine aluminija može se pripisati otapanju aluminijevog oksida i stanjivanju anodno nastalog sloja.

EDS metoda određivanja sastava površine detektira elemente koji se nalaze 1 – 3 μm ispod stvarne snimane površine (slika 67) [75]. Ukoliko se sloj aluminijevog oksida stanji može se očekivati da će na udio aluminija utjecati informacija dobivena iz aluminijske osnove.



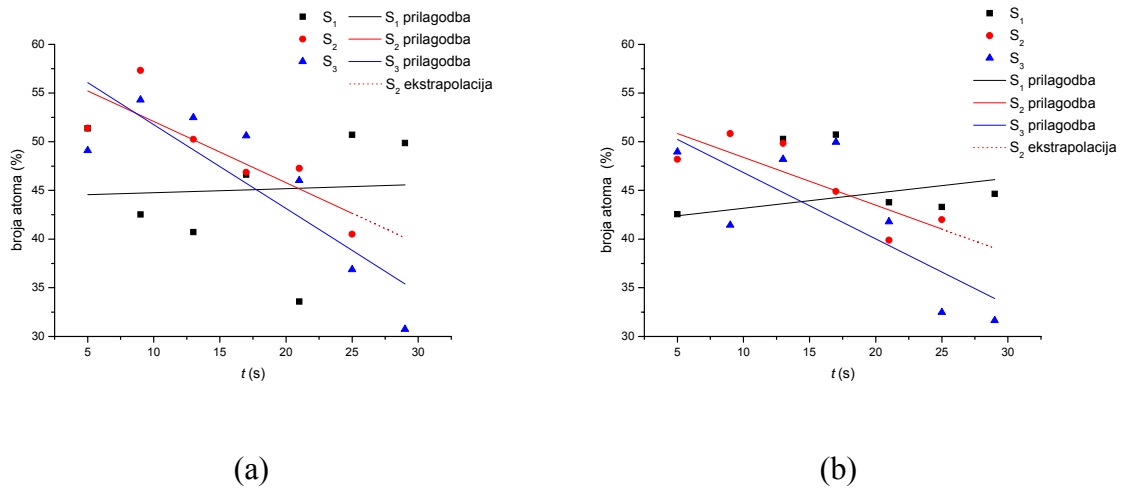
Slika 67. Prodor snopa elektrona u uzorak i njegov odziv

Slijed navedenog ponašanja vidljiv je promatranjem krivulje tijekom kretanja vrijednosti na uzorku S₃. Vrlo je vjerojatno da je na tim uzorcima povećana količina aluminija uzrokovana i podacima koji se dobiju i iz aluminijske osnove.

Kisik na vrhovima i u porama ima slično ponašanje, tako da na uzorcima S₁ pokazuje malo povećanje, a na uzorcima S₂ i S₃ smanjenje količine produženjem vremena razvijanja (slika 68). Nadalje, smanjenje na uzorku S₃ je više izraženo u odnosu na uzorak S₂.

Smanjenje udjela kisika najvjerojatnije je posljedica kemijske reakcije prikazane jednadžbom (35) gdje je kisik iz aluminijevog oksida i voda, koji tvore strukturu hidratiziranog aluminijevog oksida za koju se pretpostavlja da izgrađuje anodizirani sloj, u Na[Al(OH)₄]

topljiv u vodi. Obzirom na primijećenu početnu količinu kisika koja je viša u odnosu na uzorak S_2 moguće je zbog kraćeg vremena razvijanja zadržavanje $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ u porama sloja aluminijskog oksida koji pri dužem vremenu razvijanja prelazi u otopinu.



Slika 68. Udio kisika u zavisnosti o vremenu razvijanja na uzorcima S_1 , S_2 , S_3

a) vrh ispitivanog uzorka, b) dol ispitivanog uzorka

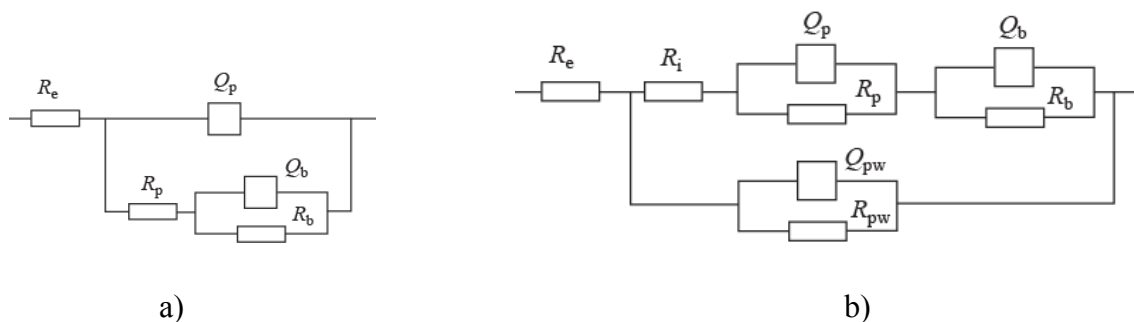
Primjetno povećanje količine kisika na uzorcima S_1 može se pripisati mogućoj hidrataciji aluminijskog oksida nakon otapanja fotoaktivnog sloja.

5.5 Analiza rezultata spektara impedancije

Impedancijska spektroskopija korištena je u ovim istraživanjima kako bi se odredila dielektrična svojstva oksidnog sloja na površini tiskovne forme, budući da se ta mjerna metoda često koristi pri kvantitativnoj ocjeni kapaciteta u slojevima koji su u kontaktu s vodenim medijem.

Kako je vidljivo na slikama 43. – 51. procesi promjene u sloju aluminijevog oksida vidljivi su na dijagramima spektara impedancije. Iz Bode dijagrama može se primijetiti da se ukupni impedancijski otpor smanjuje produženjem vremena razvijanja, kao i povećanjem koncentracije NaOH u razvijaju. Bode fazni dijagrami svih uzoraka ukazuju na smanjenje frekvencijskog područja u kojem se postiže najviši fazni pomak svojstven kapacitetu (90°) što ukazuje na manju stabilnost pasivnog sloja aluminijevog oksida [109].

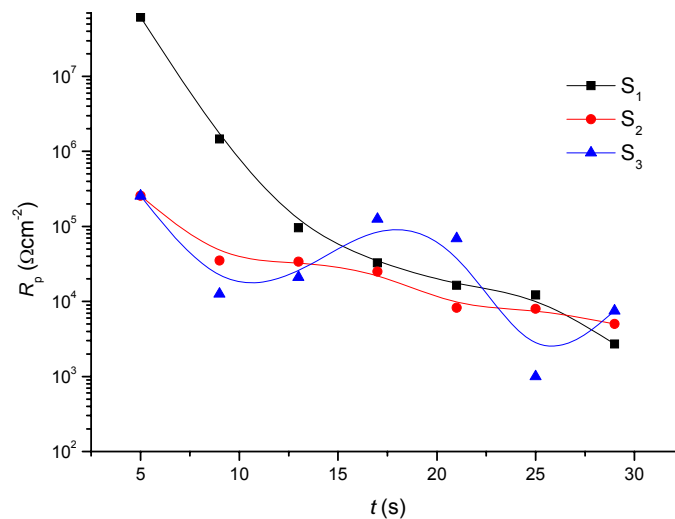
Da bi se odredile vrijednosti kapaciteta i otpora ispitivanog sloja provedeno je modeliranje rezultata mjerenja s ekvivalentnim strujnim krugovima koji su korišteni u ispitivanjima sličnih površina (slika 69), a proizlaze iz pretpostavljenih svojstava sloja aluminijevog oksida [90, 104, 110, 111].



gdje su: R_e – omski otpor elektrolita, R_p – omski otpor pore, R_b – omski otpor barijernog sloja, R_{pw} – omski otpor stjenke pore, R_i – omski otpor nataloženog sloja, Q_p – CPE element pore, Q_b – CPE element barijernog sloja, Q_{pw} – CPE element stjenke pore

Slika 69. Ekvivalentni strujni krugovi a) Ladder strujni krug, b) model zatvorene pore

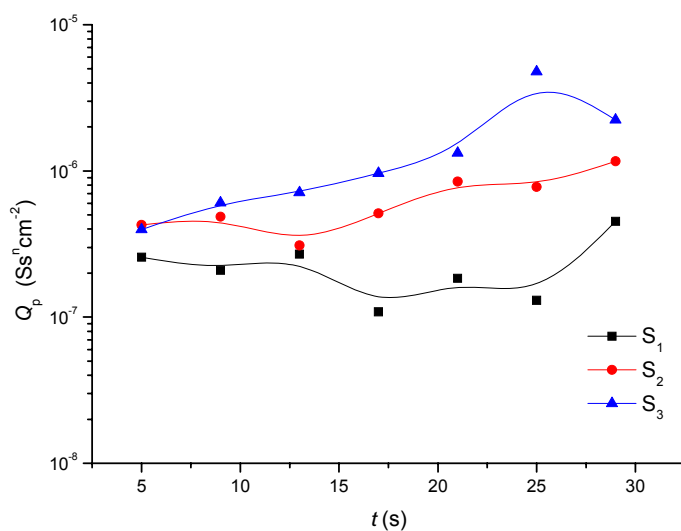
Obzirom da je na uzorcima S_{11} i S_{12} primijećen ostatak fotoaktivnog sloja također vidljiv na SEM mikroskopskim snimkama (slika 31a i 31b) *Ladder* model (model pretpostavlja da je otpor stjenke pore vrlo visok u odnosu na poru) prikazan na slici 69a nije omogućavao dobru prilagodbu, te je korišten model zatvorene pore. Iako se zaostatak fotoaktivnog sloja ne primjećuje na SEM mikroskopskim snimkama, *Ladder* model nije omogućavao dobru prilagodbu ni na uzorcima S_{13} te S_{21} kod kojih je korišten model zatvorene pore. Na svim ostalim uzorcima za modeliranje je primijenjen *Ladder* strujni krug koji opisuje fizikalni model otvorene pore.



Slika 70. Promjena omskog otpora pore u zavisnosti o vremenu razvijanja na uzorcima S_1 , S_2 , S_3

Na slici 70 prikazana je zavisnost omskog otpora pore o vremenu razvijanja. Vidljivo je da se omski otpor pore smanjuje na svim uzorcima, no najveća promjena uočena je na uzorcima S_1 (najmanja koncentracija NaOH u razvijaju). Smanjenje otpora pore vjerojatno je uzrokovano otvaranjem pore djelovanjem razvijaja i otapanjem aluminijskog oksida. Otvaranje pora omogućava ulazak elektrolita u kojem je vršeno mjerenje u pore. Obzirom da elektrolit ima manji otpor od hidratiziranog aluminijskog oksida, smanjuje se otpor pore.

Slika 71 prikazuje promjenu kapaciteta dvosloja u zavisnosti o vremenu razvijanja na uzorcima S_1 , S_2 i S_3 .



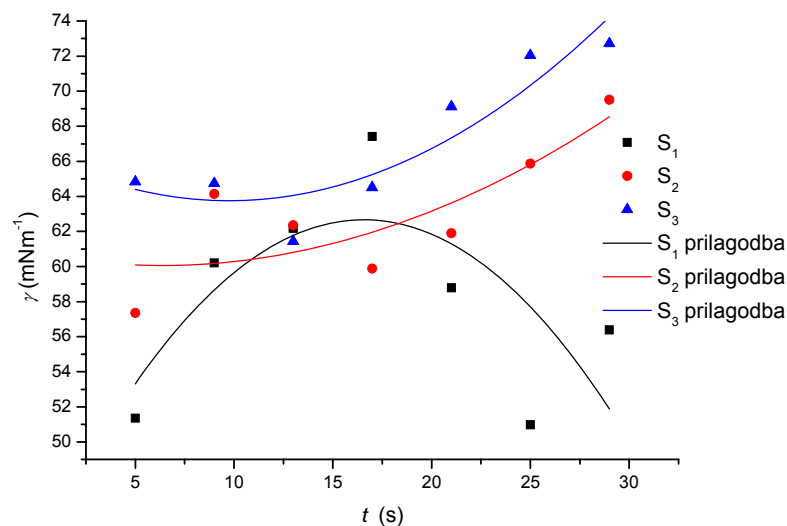
Slika 71. Promjena kapaciteta pora u zavisnosti o vremenu razvijanja na uzorcima S₁, S₂, S₃

Kapacitet pora na uzorcima S₁ se smanjuje do uzorka S₁₆ da bi na uzorku S₁₇ poprimio najvišu vrijednost. Smanjenje kapaciteta može biti uzrokovano apsorpcijom vode u strukturu aluminijevog oksida što je vidljivo i u rezultatima EDS-a prikazanim na slici 68. U odnosu na uzorak S₁, na uzorcima S₂ i S₃ kapacitet raste produljenjem vremena razvijanja. Takvo ponašanje vjerojatno je uzrokovano reakcijom aluminijevog oksida i razvijачa tijekom koje dolazi do otapanja aluminijevog oksida te smanjenja hrapavost površine (slika 35).

5.6 Analiza rezultata određivanja kontaktnog kuta i slobodne površinske energije

Slobodna površinska energija izravno utječe na funkcionalnost slobodnih površina tiskovne forme tijekom procesa otiskivanja obzirom da je za visoku kvalitetu grafičkog proizvoda nužno osigurati dobro močenje slobodnih površina otopinom za vlaženje.

Na slici 72 je prikazana zavisnost slobodne površinske energije o vremenu razvijanja za sve korištene razvijače (uzorci S_1 , S_2 i S_3).



Slika 72. Zavisnost slobodne površinske energije o vremenu razvijanja na uzorcima S_1 , S_2 , S_3

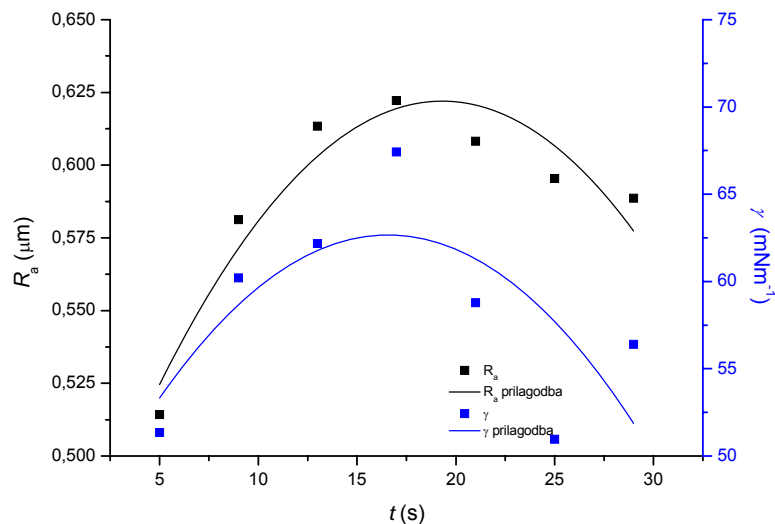
Iz slike je vidljivo da je na uzorcima S_2 i S_3 dobivena slična zavisnost slobodne površinske energije o vremenu razvijanja, dok na uzorku S_1 se slobodna površinska energija povećava do najviše vrijednosti kod uzorka S_{14} nakon kojeg slijedi pad njene vrijednosti. Na uzorku S_1 pri kratkom vremenu razvijanja zaostao je fotoaktivni sloj u porama aluminijskog oksida (slika 31a – 31c). Kako je fotoaktivni sloj organska tvar, te ima nižu slobodnu površinsku energiju uzrokuje smanjenje slobodne površinske energije ispitivanog uzorka, dodatno zaostali fotoaktivni sloj smanjuje hrapavost površine (slika 35, 60), što također uzrokuje manju slobodnu površinsku energiju. Povišenje vrijednosti slobodne površinske energije na

uzorcima S_2 i S_3 može se povezati s promjenom sastava površine na što upućuju i rezultati EDS analize (slika 66 i 68).

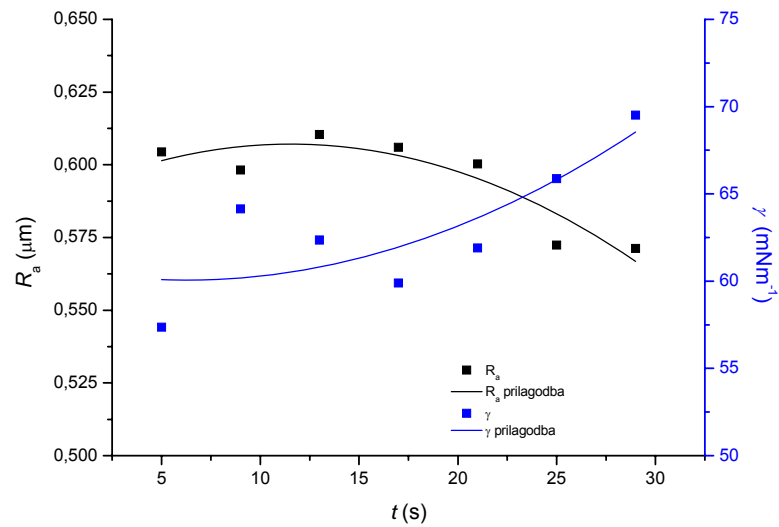
Iz jednadžbe (27) vidljivo je da slobodna površinska energija zavisi o površini te površinskoj napetosti (kemijskom sastavu čvrste tvari) [92]. Kako je stvarna površina ispitivanih uzoraka značajno veća u odnosu na geometrijsku, promjena veličine površine također utječe na veličinu slobodne površinske energije. Na slici 73 prikazana je zavisnost slobodne površinske energije i parametra hrapavosti R_a o vremenu razvijanja.

Na slici 73a vidljivo je da na uzorku S_1 slobodna površinska energija značajno zavisi o hrapavosti uzorka. Na uzorcima S_2 i S_3 (slika 73b i 73c) je tijekom vrijednosti slobodne površinske energije suprotan tijeku vrijednosti parametra R_a . Iz dobivenih rezultata može se pretpostaviti da na slobodnu površinsku energiju na uzorcima S_2 i S_3 sastav površine značajnije utječe u odnosu na teksturu površine dok je na uzorku S_1 obratno.

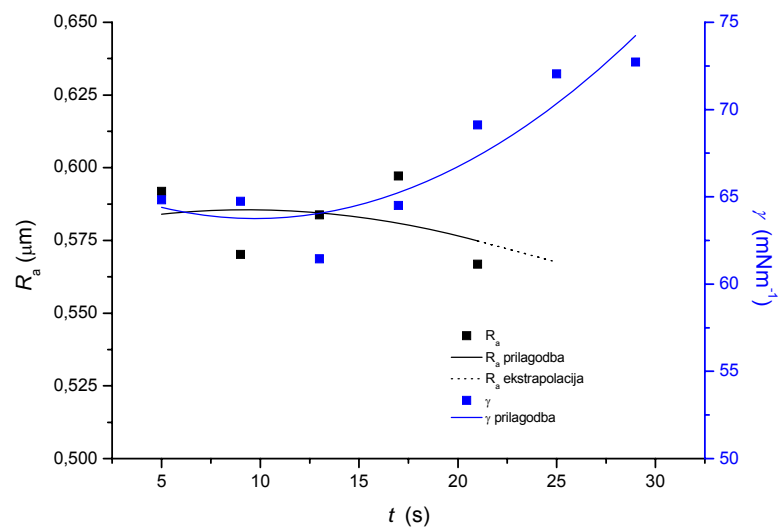
a)



b)



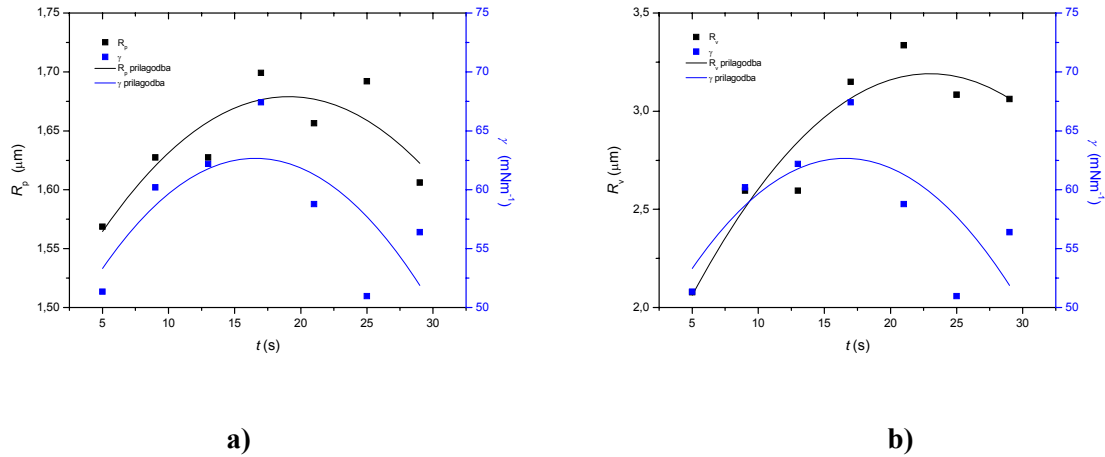
c)



Slika 73. Zavisnost slobodne površinske energije i parametra R_a o vremenu razvijanja na uzorku: a) S_1 , b) S_2 , c) S_3

Slika 74 prikazuje zavisnost slobodne površinske energije i parametara R_p i R_v na uzorku S_1 o vremenu osvjetljavanja. Dobiveni rezultati pokazuju na veći utjecaj visine vrhova (parametar R_p) na vrijednost slobodne površinske energije na svim uzorcima. Obzirom da vrijednost

parametra R_v raste i poprima najvišu vrijednost na uzorku S_{16} (sl. 67 b) dok se najviša vrijednost slobodne površinske energije primjećuje na uzorku S_{14} na kojem je izmjerena najviša vrijednost parametra R_p .

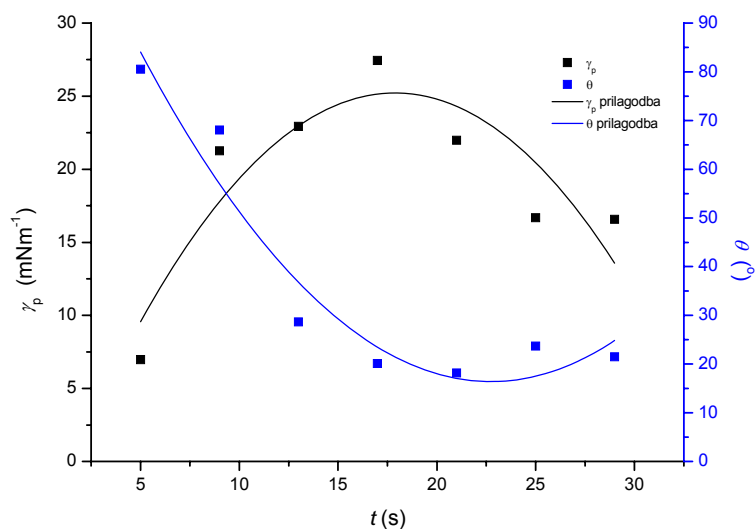


Slika 74. Zavisnost slobodne površinske energije i parametra R_p (a) odnosno R_v (b) o vremenu razvijanja na uzorku S_1

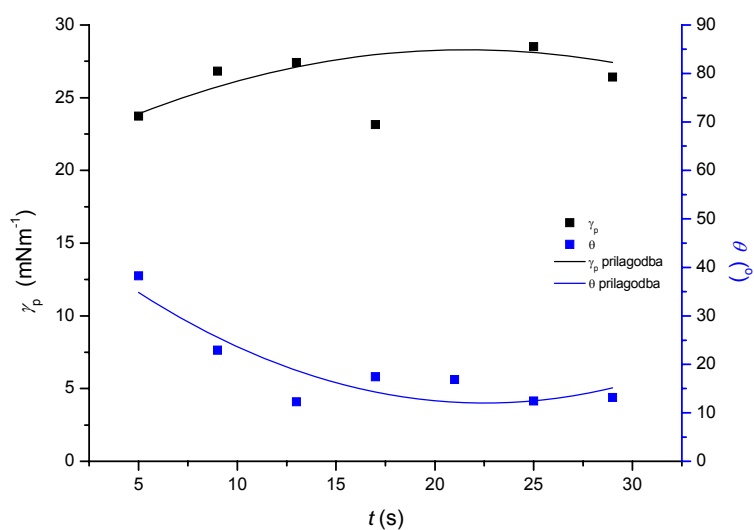
Na uzorcima je izvršeno i mjerenje kontaktnog kuta nanošenjem otopine za vlaženje. Kako je otopina za vlaženje voda u koju se dodaju dodaci za poboljšanje njenih svojstava na proces vlaženja [103] to se očekuje da će veći utjecaj imati polarna komponenta slobodne površinske energije.

Na slikama 75- 77 prikazana je zavisnost polarne komponente slobodne površinske energije i kontaktnog kuta o vremenu razvijanja.

Na uzorcima S_1 i S_2 vidljiva je slična zavisnost između polarne komponente slobodne površinske energije i kontaktnog kuta otopine za vlaženje o vremenu razvijanja, kako raste polarna komponenta smanjuje se kontaktni kut.



Slika 75. Zavisnost polarne komponente slobodne površinske energije i kontaktnog kuta o vremenu razvijanja na uzorcima S₁

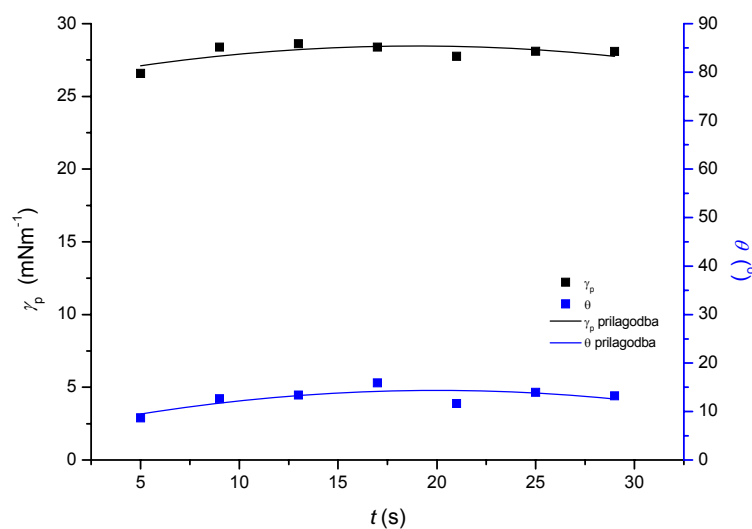


Slika 76. Zavisnost polarne komponente slobodne površinske energije i kontaktnog kuta o vremenu razvijanja na uzorcima S₂

Iz navedenog ponašanja potvrđena je pretpostavka da će na vlaženje slobodnih površina na tiskovnoj formi primarno utjecati vrijednost polarne komponente slobodne površinske

energije, a ne cjelokupna slobodna površinska energija obzirom da je tijekom kretanja vrijednosti slobodne površinske energije na uzorku S_2 u stalnom porastu (slika 72).

Na uzorku S_3 vidljivo je obratno ponašanje zavisnosti polarne komponente slobodne površinske energije i kontaktnog kuta o vremenu razvijanja u odnosu na uzorke S_1 i S_2 (slika 77).



Slika 77. Zavisnost polarne komponente slobodne površinske energije i kontaktnog kuta o vremenu razvijanja na uzorcima S_3

Takvo ponašanje moguće je uzrokovano pogreškom mjerenja obzirom da je na uzorku S_3 najmanja varijacija polarne komponente slobodne površinske energije i kontaktnog kuta. Kako je vidljivo iz rezultata mjerenja kontaktnog kuta prikazanih na slici 58, standardna devijacija mjerenja kontaktnog kuta iznosi od najmanje 2° na uzorku S_{36} do $6,9^\circ$ na uzorku S_{34} .

6 ZAKLJUČCI

Ovo istraživanje provedeno je pod pretpostavkom da procesi pri izradi tiskovne forme mijenjaju njenu površinu, te na taj način izravno utječu na njenu upotrebljivost u procesu reprodukcije. Težište ovog istraživanja je bilo na procesu razvijanja, dakle kemijskoj obradi tiskovnih formi nakon procesa osvjetljavanja s ciljem uklanjanja fotoaktivnog sloja te otvaranjem površineu aluminijevog oksida za prihvaćanje otopine za vlaženje. Za istraživanje su izabrane tiskovne forme koje se koriste u analognim i digitalnim procesima izrade da kako bi dobiveni rezultati imali što širu primjenu.

Cilj ovog istraživanja bila je optimizacija uvjeta procesa razvijanja obzirom na koncentraciju razvijачa i vrijeme razvijanja praćenjem promjena na slobodnim površinama tiskovne forme za plošni tisak. Optimizacijom uvjeta procesa razvijanja direktno se utječe na kvalitetu tiskovnih formi odnosno posljedično na završni proizvod grafičke proizvodnje.

Pretpostavlja se da je mehaničkim i optičkim metodama za karakterizaciju površina moguće utvrditi koje se promjene događaju na površinskim strukturama tiskovnih formi, naročito ako se mikrostruktura površine mijenja otapanjem oksida. Njihovim definiranjem i utvrđivanjem optimalnih parametara hrapavosti za karakterizaciju mikrostruktura površina može se dati bolji uvid u stabilnost slobodnih površina ofsetnih tiskovnih formi.

Za karakterizaciju površinske strukture ispitivanih tiskovnih formi za ofsetni tisak upotrijebljene su različite metode koje su dosad korištene u istraživanjima sličnih materijala. Istraživanje je obuhvatilo kvalitativnu analizu slobodnih površina tiskovne forme promatranjem snimaka izrađenih pretražnim elektronskim mikroskopom, iz kojih je izračunata fraktalna dimenzija. Površinska struktura određena je mjerenjem amplitudnih parametara hrapavosti provedenom pomoću kontaktne profilometrije. Kemijski sastav površine određen *Energy dispersive X-ray spectrometry*, metodom kojom se određuju spektri x-zračenja inducirani bombardiranjem površine snopom elektrona. Provedena su elektrokemijska mjerenja određivanjem spektara impedancije kako bi se utvrdila dielektrična svojstva promatranih površina. Površinska svojstva ispitivanih uzoraka definirana su i izračunom slobodne površinske energije, njenog polarnog i nepolarnog dijela, mjerenjem kontaktnog kuta između ispitivanih površina i referencijskih tekućina poznate površinske

napetosti. Zaključno su provedena kontrolna mjerenja kontaktnog kuta pomoću komercijalne otopine za vlaženje koja se koristi u eksploataciji tiskovnih formi.

Provedena istraživanja u ovom radu omogućila su detaljnu i preciznu karakterizaciju površinskih struktura ofsetnih tiskovnih formi na osnovu čega je zaključeno:

- proces kemijskog razvijanja tiskovnih formi izaziva neželjene promjene površinske strukture i kemijskom sastavu slobodnih površina.
- promjene tijekom procesa razvijanja uzrokovane su promjenom oba ispitivana parametra, koncentracija razvijaača te vrijeme razvijanja.
- promjena teksture površine najvjerojatnije je posljedica kemijskog otapanja aluminijevog oksida u razvijaaču zbog njegove amfoternosti.
- iako to nije bio dio planiranih ispitivanja, tijekom izvedbe mjerenja parametara hrapavosti primijećeno je da duže djelovanje razvijaača visoke koncentracije NaOH može uzrokovati smanjenu otpornost površine na mehaničko prodiranje (S_{36} i S_{37}) što onemogućuju upotrebljivost tiskovne forme.
- postoji korelacija između rezultata korištenih mjernih metoda kojima je pokazano da kod manje promjene sastava površine hrapavost utječe na vrijednosti slobodne površinske energije (S_1), no promjena kemijskog sastava ima značajniji utjecaj na slobodnu površinsku energiju u odnosu na teksturu površine (S_2 i S_3).
- polarna komponenta slobodne površinske energije izravno utječe na kvalitetu močenja slobodnih površina otopinom za vlaženje.

- uporaba razvijачa većih koncentracija ($0,45$ i $0,7 \text{ moldm}^{-3}$) usprkos tome da kod njih nisu uočene značajne promjene svojstava slobodnih površina je neprihvatljiva u strojnom razvijanju tiskovnih formi zbog nužno kratkog vremena razvijanja.
- provedeno istraživanje dokazalo je nužnost multidisciplinarnog pristupa istraživanju procesa koji se odvijaju na površini aluminijevog oksida obzirom da se zbirnim rezultatima daje potpuni uvid u mehanizme koji se odvijaju tijekom procesa razvijanja.

Znanstveni doprinos:

Znanstveni doprinos ove disertacije očituje se proširenjem saznanja o površinskoj strukturi i površinskim pojavama na tiskovnim formama koje se koriste u konvencionalnom i digitalnom postupku izrade tiskovnih formi, obzirom na činjenicu da je kao razvijач korištena kemijski definirana otopina.

Detaljna analiza i utvrđivanje mehanizma promjena koje se događaju u strukturi slobodnih površina tiskovnih formi kemijskom obradom doprinose boljem tumačenju i razumijevanju procesa koji utječu na njihovu stabilnost i funkcionalna svojstva.

Primjenjeni multidisciplinarni pristup karakterizaciji površinskih struktura ofsetnih tiskovnih formi, te identificiranje relevantnih parametara hrapavosti za praćenje strukturalnih promjena površina na mikrometarskoj skali, definiranje dielektričnih i fizikalno-kemijskih svojstava oksidnih prevlaka uz kvalitativnu i kvantitativnu analizu kemijskog sastava površine predstavljaju harmoniziranu metodologiju izučavanja poroznih i hrapavih površinskih struktura koja se može primjeniti ne samo na ofsetne monometalne tiskovne forme, nego i na drugim sličnim površinama.

Primjena različitih metoda mjerenja na površini ofsetnih tiskovnih formi pokazala je svu kompleksnost problema površinskih struktura tiskovnih formi i njegovu multidisciplinarnost te ukazala na nužnost primjene različitih metoda u izučavanju površina tiskovnih formi i

ostalnih sličnih površina da bi se omogućilo određivanje mehanizama promjena te optimizirao proces obrade.

Znanstveni doprinos ove disertacije očituje se i u uvođenju te primjeni različitih metoda za karakterizaciju površina; snimanje pretražnim elektronskim mikroskopom, fraktalna analiza snimaka dobivenih elektronskim mikroskopom, kontaktna profilometrija, *Energy dispersive X-ray spectrometry*, određivanje impedancijskih spektara, izračunavanje slobodne površinske energije i kontaktnog kuta primjenom otopine za vlaženje kojima je omogućeno određivanje mehanizama promjena na slobodnim površinama tiskovne forme.

7 LITERATURA

- [1] Bolanča, S., (1997), *Glavne tehnike tiska*, Zagreb: Acta Graphica.
- [2] Lovreček, M., (1997), Tiskarska tehnika - tiskovne forme, Tehnička enciklopedija, XIII svezak, Leksikografski zavod "M. Krleža", Zagreb.
- [3] Ezzat Abd El Kader, M., (2004), Application of Hot-Melt Ink Jet Processes for Imaging at Offset Printing form Cylinder, Dissertation, Technischen Universität Chemnitz.
- [4] Lovreček, M., Gojo, M., (1993), Ispitivanja površinskih svojstava tiskovne forme u funkciji reprodukcije, Zbornik radova 12. Znanstveno-stručni simpozij Intergrafika '93, Zagreb, pp. 145-152,
- [5] MacPhee, J., (1998), *Fundamentals of Lithographic Printing, Volume I Mechanics of Printing*, Pittsburg: GATFPress.
- [6] Wilson, D. G., (2005), *Lithography primer*, Pittsburg: GATFPress.
- [7] Romano, F. J., Romano, R. M., (1998), *Encyclopedia of Graphic Communications*, Pittsburg: GAFTPress.
- [8] Korelić, O., (1986), *Kemigrafija*, Zagreb: Viša grafička škola.
- [9] Filipović, I., Lipanović S., (1991), *Opća i anorganska kemija*, Zagreb: Školska knjiga.
- [10] Kumar, M., (1978), *Standardizacija izrade i eksploatacija tiskovne forme za plošni tisak*, Zagreb: Viša grafička škola.
- [11] Lovreček, M., (1990), Elektrokemijsko istraživanje sistema aluminij-elektrolit, Disertacija, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovlje in tehnologijo, Ljubljana.
- [12] Pourbaix, M., (1966), *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Oxford, London, Paris, Toronto, New York, Frankfurt: Pergamon Press.
- [13] Habashi, F., (2005), A short history of hydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 79, pp. 15–22.
- [14] Barišić, N., Bolanča, Z., (1989), Utjecaj nekih aniona na hidrofilnost bemitiziranog aluminija, *Acta Graphica*, 1 (2), pp. 79-84.
- [15] Bolanča, Z., Barišić, N., Bolanča, S., (1991), Hidrofilnost oksidiranog aluminija kao funkcija temperature, *Acta Graphica*, 3 (3), pp. 103-107.
- [16] Bolanča, Z., Barišić, N., Mikota, M., (1992), Hidrofilnost oksidiranog aluminija u ovisnosti o uvjetima oksidacije, *Acta Graphica*, 4 (4), pp. 193-198.
- [17] Mahović Poljaček, S., (2007), Karakterizacija površinskih struktura ofsetnih tiskovnih formi, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb
- [18] Žitko Zupančić, M., (1985), Površina ofsetne plošče. I. zrnana površina, Zbornik radova 8. Znanstveno-stručni simpozij Intergrafika '85, Zagreb, pp. 157-168.
- [19] Ohba, H., Oda, K., Sakaki, H., Shirai, A., Ohashi, A., (1990), Grain structure for lithographic printing plate support, Patent No.: US4976198.

- [20] Eiler, E., Žbogar, D., Žitko Zupančič, M., (1987), Površina ofsetne plošče. Vpliv anodizacije na zrnano površino, Zbornik radova 9. Znanstveno-stručni simpozij Intergrafika '87, Zagreb, pp. 196-205.
- [21] Dimogerontakis, T., Campestrini, P., Terryn, H., (2004), The Influence of the Current Density on the AC-Graining Morphology, Proceedings of Electrochemical Society volume 2004-19, Honolulu, pp. 402-408.
- [22] Dimogerontakis, T., Van Gils, S., Ottevaere, H., Thienpont, H., Terryn, H., (2006), Quantitative topography characterisation of surfaces with asymmetric roughness induced by AC-graining on aluminium, Surface and Coatings Technology, 201, pp. 918-926.
- [23] Gobbetti, O., (1991), Electrochemical Graining of Aluminum or Aluminum Alloy Surfaces, Patent No.: US5064511.
- [24] Lin, C. S., Chang, C. C., Fu, H. M., (2001), AC electrograining of aluminum plate in hydrochloric acid, Materials Chemistry and Physics, 68, pp. 217-224.
- [25] Limbach, P. K. F., Amor, M. P., Ball, J., (2003), Aluminium Sheet with Rough Surface, Patent No.: US6524768 B1.
- [26] Nishino, A., Masuda, Y., Sawada, H., Uesugi, A., (2004), Process for Producing Aluminum Support for Lithographic Printing Plate, Patent No.: US6682645 B2.
- [27] Potter, E. C., (1968), *Elektrokemija*, Zagreb: Školska knjiga.
- [28] Lizarbe, R.; Gonzalez, J. A.; Lopez, W.; Otero, E., (1992), Autosealing of Aluminium Oxide Films, Aluminum, 68, pp. 140-144.
- [29] Amor, M. P., Ball, J., (1998), The Mechanism of Electrograining Aluminium Sheet in Nitric:Boric Acid Electrolyte, Corrosion Science, 40 (12), pp. 2155-2172.
- [30] Uchi, H., Kanno, T., Alwitt, R. S., (2001), Structural Features of Crystalline Anodic Alumina Films, Journal of The Electrochemical Society, 148, pp. B17-B23.
- [31] Koroleva, E. V., Thompson, G. E., Skeldon, P., Hollrigl, G., Smith, G., Lockwood, S., (2005), Tailored AA1050 alloy surfaces by electrograining, Electrochimica Acta, 50, pp. 2091-2106.
- [32] Kipphan, H., (2001), *Handbook of Print Media*, Berlin: Springer.
- [33] Bolanča, Z., (1992), Reciklacija otpadnih tvari iz fotografskih procesa, Acta Graphica, 4 (1), pp. 59-60.

- [34] Adams, R. M., Romano, F. J., (1996), *Computer to Plate: Automating the Printing Industry*, Pittsburg: GATFPress.
- [35] Holland, C., (2002), CtP routing, Digital Demand 2-3, Pira International Ltd, pp. 12-21.
- [36] Gemeinhardt, J., (2001), Belichter und Plattentechnologie, Fachhefte Grafische Industrie Bulletin Technique, 4, pp. 14-17.
- [37] Tribute, A., (2007), A Review of No Process and Chemistry Free CtP Plates, A Report from Attributes Associates.
- [38] Van Damme, M., Vermersch, J., Williamson, A., Gries, W., (2010), Method of making a photopolymer printing plate, Patent No.: US7767382.
- [39] Deprez, L., Michiels, E., (1996), Imaging element for making a lithographic printing plate according to the silver salt diffusion transfer process, Patent No.: 5512413.
- [40] *Pollution Prevention Technology Profile*, NEMWOA, 2006
- [41] Ziegler switches to conventional CTP plates, (2009), <http://www.i-grafix.com/index.php/articles/articles/ziegler-switches-to-conventional-ctp-plates.html>, (pristupljeno 29.7.2011.).
- [42] Alda, J., (2003), *Laser and Gaussian Beam Propagation and Transformation, Encyclopedia of optical engineering, Volume 3*, New York: Marcel Dekker.
- [43] Schmitt, U., (2005), Erfahrungen mit den digitalen Kontrollmitteln und Testformen der FOGRA für die Qualitätssicherung, FOGRA Symposium: Computer to Plate, München.
- [44] Schmitt, U., (2005), Korrekter Einsatz der FOGRA-CtP- und der FOGRA-Prozessor-Testform, FOGRA Symposium: Computer to Plate, München.
- [45] Schmitt, U., (2005), Qualitätssicherung bei Computer-to-Plate - eine Standortbestimmung, FOGRA Symposium: Computer to Plate, München.
- [46] Rauh, W., (2005), Feuchtmittelbeständigkeit von CtP-Druckplatten-ein wichtiger Faktor für die Druckqualität, FOGRA Symposium: Computer to Plate, München.
- [47] Goldstein, J. I. et. al., (1992), *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Second Edition, New York: Plenum Press.

- [48] Russ, J. C., (2001), *Fractal geometry in engineering, Metrology and Properties of Engineering Surfaces*, Mainsah, E., Greenwood, J.A., Chetwynd, D.G., Eds., Kluwer Academic, Publishers Inc., MA.
- [49] Badanjak, D., (1994), Istraživanje hrapavosti vrlo tankih površina ($R_a \sim 0,025 \mu\text{m}$), Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
- [50] Williams, D. B., (1987), *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science*, New Jersey: Philips Electron Optics Publishing Group.
- [51] Gonzalez, J. A.; Lopez, V.; Otero, E., Bautista, A., (2000), Postsealing Changes in Porous Aluminium Oxide Films Obtained in Sulfuric Acid Solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (3), pp. 984-990.
- [52] FOGRA Project No. 22.024, *Electrochemische Untersuchungen der Oberfläche von Offsetdruckplatten zur Aufklärung der Ursachen von Farbannahmeerscheinungen an bildfreien Stellen*, Report 2006.
- [53] Redón, R., Vázquez-Olmos, A., Mata-Zamora, M. E., Ordóñez-Medrano, A., Rivera-Torres, F., Saniger, J. M., (2005), Contact angle studies on anodic porous alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, pp. 664–670.
- [54] Reed, S. J. B., (1993), *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge Univ Press. Second edition.
- [55] Reimer, L., (1998), *Scanning electron microscopy : physics of image formation and microanalysis*, Berlin: Springer.
- [56] Egerton, R. F., (2005), *Physical principles of electron microscopy : an introduction to TEM, SEM, and AEM.*, Heidelberg: Springer Verlag.
- [57] Mockovičiaková, A., Pandula, B., Labaš, M., Krepelka, F., (2004), Fractal Geometry and Impulse Dynamic Method Applied at Evaluation of Disturbance of Rocks, *Metalurgija*, 43 (2), pp. 107-109.
- [58] Barnsley, M. F., Rising, H., (1993), *Fractals Everywhere*. Boston: Academic Press Professional.
- [59] Mandelbrot, B., (1975), Statistical self-similarity and fractal dimensions, *Science*, 155, pp. 636-638.
- [60] Mandelbrot, B., (1983), *The Fractal Geometry of Nature*, San Francisco: W.H. Freeman & Co.

- [61] Falconer, K., (2003), *Fractal Geometry: Mathematical Foundations and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd.. xxv.
- [62] Chappard D., Degasne I., Hure G., Legrand E., Audran M., Basle M. F., (2003), Image analysis measurements of roughness by texture and fractal analysis correlate with contact profilometry, *Biomaterials*, 24, pp. 1399-1407.
- [63] Zahn, W., Zösch A., (1999), The dependance of fractal dimension on measuring conditions of scanning probe microscopy, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 365, pp. 168-172.
- [64] Fang, T-H., Chang, W-Jin., (2003), Effects of AFM-based nanomachining process on aluminum surface, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, pp.913–918.
- [65] Smith, G. T., (2003), *How Rough are Precision Surfaces & How Rough is Round?*, Inaugural professorial lecture, Southampton Institute.
- [66] Váradi, K., Palásti-Kovács, B., Czifra, A., Néder, Z., Kovács, K., (2004), 3D Characterization of Engineering Surfaces, *Proceedings of Polytechnic Jubilee Conference*, Budapest.
- [67] Nowicki, B., (1985), Multiparameter Representation of Surface Roughness, *Wear*, 102, pp. 161-176.
- [68] Križan, B., (1984), Parametri površinske hrapavosti, *Strojarstvo* 26 (2), pp.109-115.
- [69] Whitehead, S. A., Shearer, A. C., Watts, D. C., Wilson, N. H. F., (1999), Comparison of two stylus methods for measuring surface texture, *Dental Materials*, 15, pp. 79-86.
- [70] Mahr GmbH Göttingen, Germany, Edition 1/09/1999.
- [71] Staufert, G., Matthias, E., (1997), Kennwerte der Oberflächenrauigkeit und ihre Aussagekraft hinsichtlich der Charakterisierung bestimmter Oberflächentypen, *Annals of the CIRP*, 25 (1), pp. 345-350
- [72] Abbott, E. J., Firestone, F. A., (1933), Specifying surface quality: a method based on accurate measurement and comparison, *Mechanical Engineering*, 55, pp. 569-725.
- [73] Hendarto, B., Shayan, E., Ozarska, B., Carr, R., (2006), Analysis of roughness of a sanded wood surface, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 28, pp. 775-780.
- [74] Mahovic Poljacek, S., Gojo, M., Raos, P., Stoic, A., (2007), Different Approach to the Aluminium Oxide Topography Characterisation, 10th ESAFORM Conference on Material Forming: AIP Conference Proceedings, New York: American Institute of Physics.

- [75] Williams, D.B., Goldstein, J. I., Newbury, D.E., (1995), *X-Ray Spectrometry in Electron Beam Instruments*, New York: Plenum Press.
- [76] INCAEnergy, Energy Dispersive Spectrometry Hardware, The Microanalysis System, Oxford Instruments, Analytical Ltd., 2009
- [77] Scott, V. D., Love, G., (1994), *Quantitative Electron Probe Microanalysis*, 2nd edn. Chichester: Ellis Horwood.
- [78] Herguth, W. R., Nadeau, G., (2004), *Applications of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) To Practical Tribology Problems*, Herguth Laboratories, Inc.
- [79] Eick, J. D., Robinson, S. J., Byerley, T. J., Chappell, R. P., Spencer, P., Chappelow, C. C., (1995), Scanning Transmission Electron Microscopy/Energy-dispersive Spectroscopy Analysis of the Dentin Adhesive Interface Using a Labeled 2-Hydroxyethylmethacrylate Analogue, *Journal of Dental Research*, 74 (6), pp. 1246-1252.
- [80] Väre, H., (1990), Aluminium polyphosphate in the ectomycorrhizal fungus *Suillus variegatus* (Fr.) O. Kunze as revealed by energy dispersive spectrometry, *New Phytologist*, 116 (4), pp.663-668.
- [81] Mansfeld, F., (1999), Analysis and Interpretation of EIS Data for Metals and Alloys, Technical report 26, Solartron Limited.
- [82] Risovic, D., Mahovic Poljacek, S., Furic, K., Gojo, M., (2008), Inferring fractal dimension of rough/porous surfaces - a comparison of SEM image analysis and electrochemical impedance spectroscopy methods, *Applied Surface Science*, 255 (5) pp. 3063-3070
- [83] Monk, P., (2005), *Fundamentals of electroanalytical electrochemistry*, Chichester: John Wiley&sons Ltd.
- [84] Horowitz, P., Hill, W., (1989), *The Art of Electronics*, Cambridge: Cambridge University Press.
- [85] Nyikos, L., Pajkossy, T., (1985), Fractal dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes, *Electrochimica Acta*, 30, (1), pp.1533-1540.
- [86] Barišić, N., Bolanča, Z., Bolanča, S., (1993), Istraživanje dielektričkih svojstava oksidiranog aluminija, *Acta Graphica*, 5 (1), pp. 1-9.

- [87] Park, S-M., Yoo, J-S., (2003), *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements*, American Chemical Society, 75 (21), pp. 455A-461A,.
- [88] Tait, W. S., (1994), *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practical Engineers and Scientists*, Wisconsin: PairODOes Publications, Racine.
- [89] Boukamp, B. A. (1989), *Equivalent Circuit*, Users Manual, Second Revised Edition, University of Twente Enschede, Netherlands,
- [90] Mahovic Poljacek, S., Risovic, D., Cigula, T., Gojo, M., Application of electrochemical impedance spectroscopy in characterization of structural changes of printing plates, *Journal of solid state electrochemistry*, published online, <http://www.springerlink.com/content/751r10p361326821/fulltext.pdf> (pristupljeno 22.8.2011.).
- [91] Moore, W. J., (1955), *Physical chemistry*, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc.
- [92] Atkins, P. W., (1998), *Physical Chemistry*, 6th Ed., Oxford University Press,
- [93] Meiron, T. S., Marmur, A., Saguy, I. S., (2004), Contact angle measurement on rough surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, pp. 637–644
- [94] Ojha, M., Dlakos, G., Panchamgam, S., Wayner Jr., P.C., Plawsky, J.L., (2008), Effects of surface structure on the behaviour of heated contact line, Contact angle, Wettability and Adhesion, vol. 5, ed. K.L.Mittal, VSP, Boston,
- [95] DataPhysics Instruments GmbH, *Operating manual OCA*, 2006.
- [96] Owens, D. K., Wendt, R. C., (1969), Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 13, pp. 1741-1747.
- [97] Baracic, M., Cigula, T., Tomasegovic, T., Zitinski Elias, P. Y., Gojo, M., (2009), Influence of plate making process and developing solutions on the nonprinting areas of offset printing plates, *Proceedings of the 20th DAAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation : Focus on Theory, Practice and Education"*, ed. Katalinić, Branko, Viena : DAAAAM International.
- [98] Mahovic Poljacek, S., Cigula, T., Pintar, N., Gojo, M., (2010), Quality of the Printing Plates as a Function of Chemical Processing, *Annals of DAAAAM for 2010 & Proceedings of the 21st International DAAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation: Focus on Interdisciplinary Solutions"*, ed. Katalinic, Branko, Viena : DAAAAM International.

- [99] Mahovic Poljacek, S., Gojo, K., Cigula, T., (2010), The interaction of the alkaline solution and the aluminium-oxide film during the printing plate making process, Proceedings Grid '10, ed. Novaković, Dragoljub, Novi Sad : Faculty of Technical Sciences, Dep. Graphic Engineering and Design.
- [100] Cigula, T., Mahovic Poljacek, S., Gojo, M, Novakovic, D., (2010), Roughness of nonprinting surfaces of the offset printing plate depending on processing solution concentration, Conference Proceedings MATRIB 2010. ed. Schauerl, Zdravko, Šnajdar, Mateja, Vela Luka : Croatian Society for Materials and Tribology.
- [101] Dengbigh, K., (1981), *The principles of chemical equilibrium*, fourth edition, Cambridge: Cambridge University Press.
- [102] Klapetek, P., David Nečas, D., Anderson, C., (2009), *Gwyddion user guide*.
- [103] Cigula, T. Mahović Poljaček, S, Gojo, M., (2007), Funkcija dodataka otopine za vlaženje, Zbornik radova sa Znanstveno stručnog skupa Tiskarstvo 07 / Žiljak, Vilko (ur.). - Zagreb : FS - FotoSoft,

<http://www.ziljak.hr/tiskarstvo/tiskarstvo07/PojedinacniRadovi07/GojoCLANAK07.html>,
(pristupljeno 12. 7. 2011.).
- [104] Hitzig, J., Jüttner, K., Lorenz, W. J., Paatsch, W., (1984), AC-Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminum Oxide Films, *Corrosion Science*, 24 (11/12), pp. 945-952.
- [105] Housecroft, C.E., Sharpe, A.G., (2005), *Inorganic chemistry*, 2nd edition, Essex: Pearson Education Limited.
- [106] Risovic, D., Mahovic Poljacek, S. Gojo, M., (2009), On correlation between fractal dimension and profilometric parameters in characterization of surface topographies, *Applied Surface Science*, 255 (7); pp. 4283-4288.
- [107] 't Lam, R. U. E., (2010), Scrutiny of variance results for outliers: Cochran's test optimized, *Analytica Chimica Acta*, 659, pp. 68 – 84
- [108] PortableTesters.com, (2004), *TR200 Instruction manual*.
- [109] Castañeda, I. E., Gonzalez-Rodriguez, J. G., Dominguez-Patiño, G., Sandoval-Jabalera, R., Neri-Flores, M. A., Chacon-Nava, J., G., Martinez-Villafañe, A., (2011), Corrosion Behavior of Ni-Al-Cu Alloys in Simulated Human Body Solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 6, pp. 404-418

- [110] Debuyck, F., Lemaitre, L., Moors, M., Van Peteghem, A. P., Weyten, L., Weyten, L., (1988) Estimating the barrier layer thickness of porous aluminium oxide films with A.C. impedance measurements, *Surface and Coatings Technology*, 34 (3), pp.311-318.
- [111] Martin, F. J., Cheek, G. T., O'Grady, W. E., Natishan, P. M., (2005), Impedance studies of the passive film on aluminium, *Corrosion Science*, 47, pp. 3187–3201.

Životopis

Tomislav Cigula je rođen 24. listopada 1979. godine u Zaboku. Osnovnu školu je pohađao u Krapini, a daljnje školovanje nastavio u Zagrebu u Grafičkoj školi gdje je završio četverogodišnje školovanje za zanimanje grafički tehničar smjer tisak.

Na Grafički fakultet se upisao 2001. godine na tehničko-tehnološkom smjeru. Tijekom studiranja je bio nagrađivan od strane Fakultetskog vijeća Grafičkog fakulteta za najviši ostvareni prosjek na prvoj, drugoj, trećoj i četvrtoj godini studija te za ukupno najbolji ostvareni prosjek. Za vrijeme studiranja bio je demonstrator na Katedri za elektroničke i informatičke sustave, te na Katedri za tisak. Grafički fakultet završio je 9. veljače 2006. obranom Diplomskog rada s temom: Studija trapinga kod digitalnog ofsetnog tiska.

Po završetku studija u ljetnom semestru akademske godine 2005/06 radio je kao honorarni asistent na Katedri tiskovnih formi. U listopadu 2006. godine zaposlen u suradničkom zvanju asistent na Katedri tiskovnih formi.

Uz redovito održavanje nastave na Katedri za tiskovne forme, aktivan je kao suradnik na dva bilateralna projekta sa Slovenijom te na znanstvenom projektu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa. Redovito sudjeluje na međunarodnim i domaćim znanstvenim skupovima te objavljuje rezultate istraživanja kroz izlaganja na skupovima, poglavlja u knjigama ili člancima u časopisima.

Pokazuje interes za stalnim unapređenjem te je u 2009. godini bio na usavršavanju na Univerzitetu u Novom Sadu, tema Mikroskopska analiza površina u trajanju od 5 dana, te na nekoliko radionica za doktorande organiziranih od strane Sveučilišta u Zagrebu.

U travnju 2011. imenovan za člana Povjerenstva za nastavu, završne i diplomske radove Grafičkog fakulteta.

Popis objavljenih djela:

Poglavlja u knjizi:

1. **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Miroslav, *Influence of Drop Volume on Time - Dependant Contact Angle*, DAAAM International Scientific Book 2010, Katalinic, Branko (ur.), Vienna, DAAAM International, 2010, pp. 195-202.
2. **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Miroslav, *Influence of the printing process on the quality of AgX printing plates*, DAAAM International Scientific Book 2009, Katalinić, Branko (ur.), Viena, DAAAM International, 2009, pp. 897-906.
3. **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Miroslav, *Analysis of the silver halide printing plates after printing process*, DAAAM International Scientific Book 2008, Katalinic, Branko (ur.), Viena, DAAAM International, 2008, pp. 229-238.

Radovi u CC časopisima

1. Mahovic Poljaček, Sanja, Risović, Dubravko, **Cigula, Tomislav**, Gojo, Miroslav, *Application of electrochemical impedance spectroscopy in characterization of structural changes of printing plates*, Journal of solid state electrochemistry, 2011, dostupno online <http://www.springerlink.com/content/75lr10p361326821/fulltext.pdf>

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. **Cigula, Tomislav**, Gojo, Miroslav, Novaković, Dragoljub, Pavlović, Živko, *Influence of Various Concentrates on Quality of Printing Plates' Wetting Process*, Machine Design 2010, 49, 2010, pp. 325-330.
2. **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Miroslav, *Influence of the Print Run on Silver Halide Printing Plates*, Journal of Graphic Engineering and Design, 2010, 1, pp. 39-44
3. Novaković, Dragoljub, Karlović, Igor, **Cigula, Tomislav**, Gojo, Miroslav, *Offset plate surface roughness in the function of print quality*, Machine Design 2009, 48, 2009, pp. 439-444
4. Mahovic Poljacek, Sanja, **Cigula, Tomislav**, Gojo, Miroslav, *Formation and Defining the Different Aluminium Oxide Microstructures in Alkaline Solutions*, International Journal of Material Forming, 2008, 1, pp. 463-466

Plenarna izlaganja

1. Gojo, Miroslav, Mahovic Poljacek, Sanja, **Cigula, Tomislav**, *Nonprinting Areas on the Offset printing plates What we know-what we should know*, Grid '10, Proceedings, Novaković, Dragoljub (ur.), Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Dep. Graphic Engineering and Design, 2010, pp. 9-18

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Tomasegovic, Tamara, *Characterization of the silver halide printing plate's surface properties*, Proceedings of the 43rd conference of the International Circle of Educational Institutes for Graphic Arts Technology and Management, 2011, pp. 111-118
2. Itrić, Katarina, Džimbeg-Malčić, Vesna, **Cigula, Tomislav**, Barbarić Mikočević, Željka, *Influence of Accelerated Aging on Properties of Office Copy Paper*, Progress in Paper Physics Seminar 2011 Conference Proceedings, Hirn, Ulrich (ur.), Graz, 2011, pp. 359-363

3. Mahovic Poljacek, Sanja, **Cigula, Tomislav**, Gojo, Miroslav, *The choice of colours in graphic design in relation to the children's preference*, Aspects transferred to the colour appearance of printed media, Interaction of Colour & Light in the Arts and Sciences - Conference Proceedings, Verena M. Schindler, Stephan Cuber (ur.), Zurich, pro/colore, 2011, pp. 544-547
4. Tomasegovic, Tamara, **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek Sanja, Gojo, Miroslav, *Comparison of different measuring systems for printing plate's coverage values evaluation*, Printing future days proceedings 2011, Reinhard R. Baumann (ur.). Chemnitz, VWB - Verlag für Wissenschaft und Bildung, 2011, pp. 39-44
5. Tomasegovic, Tamara, **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Miroslav, *Effect of exposure on the mechanical properties of the liquid photopolymer flexographic printing plate*, Proceedings MATRIB 2011, Schauerl, Zdravko, Šolić, Sanja (ur.), Vela Luka, Croatian Society for Materials and Tribology, 2011, pp. 495-501
6. Tomasegovic, Tamara, **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Miroslav, *Wetting of CtP offset plate as a function of developing process*, Proceedings, 22nd International DAAAM Symposium: "Intelligent Manufacturing & Automation: Power of Knowledge and Creativity", Katalinić, Branko (ur.), Vienna, DAAAM International, 2011, pp. 0019-0020
7. **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Miroslav, Novaković, Dragoljub. *Roughness of nonprinting surfaces of the offset printing plate depending on processing solution concentration*, Conference Proceedings MATRIB 2010, Schauerl, Zdravko, Šnajdar, Mateja (ur.), Vela Luka, Croatian Society for Materials and Tribology, 2010, pp. 44-50
8. **Cigula, Tomislav**, Pavlović, Živko, Gojo, Miroslav, Risović, Dubravko, *Wetting of Offset Plate's Non-Printing Areas as a Function of Print Run*, Grid '10, Proceedings, Novaković, Dragoljub (ur.), Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Dep. Graphic Engineering and Design, 2010, pp. 211-218
9. Halambek, Jasna, Berković, Katarina, **Cigula, Tomislav**, *The influence of lavender oil on corrosion of AL-3Mg alloy*, Program & Book of Abstracts, Nikolić, Branislav, Mišković-Stanković, Vesna, Dekanski, Aleksandar (ur.), Beograd, Serbian Chemical Society, 2010, pp. 58-61
10. Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Katarina, **Cigula, Tomislav**, *The interaction of the alkaline solution and the aluminium-oxide film during the printing plate making process*, Grid '10, Proceedings, Novaković, Dragoljub (ur.), Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Dep. Graphic Engineering and Design, 2010, pp. 201-206
11. Mahovic Poljacek, Sanja, **Cigula, Tomislav**, Pintar, Natalija, Gojo, Miroslav, *Quality of the Printing Plates as a Function of Chemical Processing*, Annals of DAAAM for 2010 & Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation: Focus on Interdisciplinary Solutions", Katalinic, Branko (ur.), Viena, DAAAM International, 2010, pp. 0495-0496
12. Pavlović, Živko, **Cigula, Tomislav**, Mahović Poljaček, Sanja, *Uticao tiraža na površinska svojstva slobodnih površina štamparske forme za ofset štampu*, XVI International symposium in the field of pulp, paper, packaging and graphics, Proceedings, Š. Uščumlić (ur.), Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta II Beogradu Centar celulozno-papirne, ambalazne i graficke industrije Srbije, 2010, str .119-123
13. Pavlović, Živko, **Cigula, Tomislav**, Novaković, Dragoljub, Apro, Magdolna, *Influence of Printing Process on Printing Plate's Surface Characteristics*, Conference proceedings of International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies, Budapest, Rejo Sandor Faculty of Enviromental Engineering of Light Industry and Enviromental Engineering, Obuda University, 2010, pp. 135-142

14. Baračić, Marina, **Cigula, Tomislav**, Tomasegovic, Tamara, Žitinski Elias, Paula Yadranka, Gojo, Miroslav, *Influence of plate making process and developing solutions on the nonprinting areas of offset printing plates*, Proceedigs of the 20th DAAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation, Focus on Theory, Practice and Education", Katalinić, Branko (ur.), Viena, DAAAAM International, 2009, pp. 0599-0600
15. **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Miroslav, *Defining the properties of fountain solution depending on type of surface active substance*, MATRIB 2009, zbornik radova = proceedings, Grilec, Krešimir, Marić, Gojko, Jakovljević, Suzana (ur.), Vela Luka, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2009, pp. 16-20
16. **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Miroslav, *Defining of time-dependent contact angle of liquids on the printing plate surfaces*, Proceedigs of the 20th DAAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation, Focus on Theory, Practice and Education", Katalinić, Branko (ur.), Viena, DAAAAM International, 2009, pp. 0627-0628
17. Tomašegović, Tamara, Žitinski Eias, Paula Yadranka, Baračić Marina, **Cigula, Tomislav**, *Influence of the printing media on the properties of fountain solution*, Proceedings of the 13th International conference of printing, design and graphic, Bolanča, Zdenka (ur.), Senj, University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Croatia University of Ljubljana, Faculty of Natural Science and Engineering, Slovenia Ogranak Matice hrvatske Senj, Croatia Pulp and Paper Institute, Ljubljana, Slovenia, 2009, pp. 245-248.
18. **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Miroslav, *Analysis of the silver halide printing plates after printing process*, Proceedings of the 19th International DAAAM Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation, "Focus on Next Generation of Intelligent Systems and Solutions", Katalinić, Branko (ur.), Vienna, DAAAM International, 2008, pp. 0251-0252
19. Majnarić, Igor, **Cigula, Tomislav**, Donevski, Davor, *Influence of the Electrophotographic Printing Units Arrangement on Back-trap Mottling*, Proceedings of the 12th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić, Bolanča, Zdenka (ur.), Zagreb, Ljubljana, Senj, University of Zagreb Faculty of Graphic Arts, University of Ljubljana, Faculty of Natural Science and Engineering, Pulp and Paper Institute, Ogranak Matice hrvatske Senj, 2008, pp. 121-125
20. Miloš, Slaven, **Cigula, Tomislav**, Mahović Poljaček, Sanja, Gojo, Miroslav, *Contribution to the printing ink - printing plate – run lenght interactions*, MATRIB 2008, zbornik radova = proceedings, Grilec, Krešimir, Marić, Gojko, Jakovljević, Suzana (ur.), Zagreb, Croatian Society for Materials and Tribology, 2008, pp. 205-210
21. **Cigula, Tomislav**, Mahovic Poljacek, Sanja, Gojo, Miroslav, *The Significante of Laser Exposition in CtP Plate Making Process*, Proceedings of the 18th International DAAAM Symposium: Intelligent Manufacturing & Automation: "Focus on Creativity, Resposibility and Ethics of Engineers", Katalinić, Branko (ur.), Viena, DAAAM International, 2007, pp. 143-144

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom

1. Fuchs–Godec, Regina, Slemnik, Mojca, Gojo, Miroslav, **Cigula, Tomislav**, *Elektrokemijske raziskave aluminijske in njegovih oksidov, Korozijska odpornost ter njihova uporaba v procesu offset tiskanja*, Slovenski kemijski dnevi 2011 Zbornik referatov, Kravanja, Zdravko, Brodnjak-Vončina, Darinka, Bogataj, Miloš (ur.), Portorož, Slovensko kemijsko društvo, 2011, pp. 1-8

2. Mahovic Poljacek, Sanja, **Cigula, Tomislav**, *Education: Graphic Designer and Reproduction Knowledge*, Grid '10 Proceedings, Novaković, Dragoljub (ur.), Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Dep. Graphic Engineering and Design, 2010, pp. 291-294
3. Žitinski Elias, Paula Yadranka, Tomasegovic, Tamara, **Cigula, Tomislav**, *Differences in Physical-Chemical Properties of the Nonprinting Areas for Conventional and CtP Process*, Proceedings of the 3rd International Student Conference "Printing Future Days 2009", Berlin, VWF Verlag fuer Wissenschaft und Forschung GmbH, 2009, pp. 139-143
4. Friščić, Martina, **Cigula, Tomislav**, Mahović Poljaček, Sanja, Gojo, Miroslav, *Utjecaj trošenja tiskovne forme za fleksotisak na kvalitetu reprodukcije*, Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju MATRIB 2007, zbornik radova = proceedings, Grilec, Krešimir (ur.), Zagreb, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2007, pp. 71-78
5. **Cigula, Tomislav**, Bolanča, Stanislav, Majnarić, Igor, *Studija trapinga kod digitalnog ofsetnog tiska*, 10. međunarodno savjetovanje tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić, zbornik radova = proceedings, Bolanča, Zdenka, Mikota, Miroslav (ur.), Zagreb, Senj, Grafički fakultet, Matica hrvatska, Ogranak, 2006, pp. 127-132

Radovi u zbornicima skupova bez recenzije

1. Baračić, Marina, Tomašegović, Tamara, Žitinski Elias, Paula Yadranka, **Cigula, Tomislav**, *Zavisnost kvalitete tiskovne forme o procesu izrade*, Međunarodni studentski kongres iz oblasti grafičkih tehnologija, PDP Convention, zbornik radova, Marjanović, Dajana, Bradonjić, Nikola (ur.), Novi Sad, Fakultet tehničkih nauka, Grafičko inženjerstvo i dizajn, 2009, pp. 11-20
2. **Cigula, Tomislav**, Mahović Poljaček, Sanja, Gojo, Miroslav, *Changes of the surface characteristics in the plate making process*, Zbornik radova Četvrtog naučno-stručnog simpozijuma GRID 2008, Novaković, Dragoljub (ur.), Novi Sad, Fakultet tehničkih nauka, Grafičko inženjerstvo i dizajn, 2008, pp. 53-58

Sažeci u zbornicima skupova

1. Tomašegović, Tamara, Mahović Poljaček, Sanja, **Cigula, Tomislav**, Gojo, Miroslav, *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija kao mjerna metoda u grafičkoj tehnologiji*, Tiskarstvo 11.
2. Gojo, Miroslav, **Cigula, Tomislav**, Pajkić, Ninoslav, Stanković, Velizar, *Surface Quality Measurement of Ni - Al₂O₃ Composite Coatings*, Euroanalysis 2011. Abstracts, Ražić, Slavica, Popović, Ivanka (ur.), Beograd, Srpsko hemijsko društvo, 2011. AM01-AM01
3. **Cigula, Tomislav**, Mahović Poljaček, Sanja, Gojo, Miroslav, *Primjena različitih alkohola u otopini za vlaženje*, Tiskarstvo 2010 Digitalni sustavi u tiskarstvu, Žiljak, Vilko (ur.), Zagreb, FS, FotoSoft, ADAM-KAJ, 2010, pp. 19-20
4. **Cigula, Tomislav**, Mahović Poljaček, Sanja, Gojo, Miroslav, *Djelovanje različitih površinski aktivnih tvari na svojstva otopine za vlaženje*, Tiskarstvo '09, Žiljak, Vilko (ur.), Zagreb, HATZ, 2009.
5. **Cigula, Tomislav**, Mahović Poljaček, Sanja, Gojo, Miroslav, *New Methods in Contact Angle Measurement*, Tiskarstvo 08, Žiljak, Vilko (ur.), Zagreb, FS, FotoSoft, DAM-KAJ, 2008, pp. 12-12
6. **Cigula, Tomislav**, Mahović Poljaček, Sanja, Gojo, Miroslav, *Funkcija dodataka otopine za vlaženje*, Zbornik radova sa Znanstveno stručnog skupa Tiskarstvo 07, Žiljak, Vilko (ur.), Zagreb, FS, FotoSoft, DAM-KAJ, 2007