

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

SMJER I MODUL

TEHNIČKO TEHNOLOŠKI, GRAFIČKA TEHNOLOGIJA

**PRIMJENA IMPEDANCIJSKE  
SPEKTROSKOPIJE U ANALIZI SLOBODNIH  
POVRŠINA NA TISKOVNIM FORMAMA ZA  
PLOŠNI TISAK**

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc.dr.sc. Sanja Mahović Poljaček

Student:

Tamara Tomašegović

ZAGREB, 2010.

## ***Zahvale***

*Želim posebno zahvaliti Katedri za Tiskovne forme na Grafičkom fakultetu na velikoj pomoći i podršci, te obitelji i prijateljima na razumijevanju i toleranciji zbog mog ignoriranja za vrijeme pisanja ovog rada ☺*

## SAŽETAK

Tema ovog diplomskog rada je kvantitativna analiza slobodnih površina tiskovne forme za plošni tisak metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. U teorijskom dijelu opisana su karakteristike i obrada slobodnih površina potrebna za dobivanje tiskovne forme. Opisani su elektrokemijski sustavi te osnovne fizikalne veličine vezane uz istosmjernu i izmjeničnu struju, posebno električna impedancija, te metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije. U praktičnom dijelu opisani su priprema uzoraka sredstva za razvijanje i tiskovnih formi za mjerenja impedancije i za SEM analizu površina aluminijevog oksida. Rezultati prikazuju utjecaj sredstva za razvijanje na površinu aluminijevog oksida preko SEM analize te analize spektara impedancije. Pokazalo se da sredstvo za razvijanje, kako svježe, tako i regenerirano, ima značajan utjecaj na slobodne površine tiskovnih formi.

**Ključne riječi:** Aluminijev oksid, sredstvo za razvijanje, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, SEM analiza

## SUMMARY

The subject of this thesis is a quantitative analysis of free surface of printing forms for offset using electrochemical impedance spectroscopy. The theoretical part describes the characteristics and treatment of free surfaces required for obtaining printing forms. Electrochemical systems are described and basic physical quantities associated with DC and AC power, especially electrical impedance and electrochemical impedance spectroscopy method. The practical part describes the preparation of developer and printing forms samples for impedance measurements and SEM analysis of the surface of aluminum oxide. The results show the impact of the developer on the surface of aluminum oxide through SEM analysis, and analysis of impedance spectra. It was proved that the developer, either fresh, either rejuvenated, has a significant impact on the free surface of the printing forms.

**Key words:** Aluminium oxide, developer, Electrochemical impedance spectroscopy, SEM analysis

# Sadržaj

## TEORIJSKI DIO

<b>1. PLOŠNI TISAK.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Princip plošnog tiska .....</b>	<b>7</b>
<b>1.2. Tiskovne forme za plošni tisak .....</b>	<b>8</b>
<b>1.3. Površina tiskovne forme za plošni tisak .....</b>	<b>11</b>
<i>1.3.1. Kvaliteta tiskovnih površina kod CtP postupka.....</i>	<i>11</i>
<i>1.3.2. Utjecaj razvijanja .....</i>	<i>12</i>
<i>1.3.3. Obrada slobodnih površina .....</i>	<i>13</i>
<b>2. ELEKTROKEMIJSKI I ELEKTRIČNI SUSTAVI.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1. Elektrokemijski sustav .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2. Električna struja .....</b>	<b>19</b>
<i>2.2.1. Istosmjerna struja.....</i>	<i>22</i>
<i>2.2.2. Izmjenična struja .....</i>	<i>23</i>
<b>2.3. Električna impedancija .....</b>	<b>24</b>
<b>3. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Primjena i princip EIS metode.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2. Tehnike mjerenja impedancije.....</b>	<b>33</b>
<b>3.3. Prikazi impedancije.....</b>	<b>34</b>
<i>3.3.1. Nyquistov prikaz .....</i>	<i>37</i>

3.3.2. Bodeov prikaz .....	37
3.3.3. Utjecaj elektrolita i kemijskog dvosloja na impedanciju.....	39
<b>3.4. Elementi ekvivalentnih strujnih krugova.....</b>	<b>42</b>
3.4.1. Krug s otpornikom.....	42
3.4.2. Krug s kondenzatorom.....	43
3.4.3. Krug s induktorom.....	44
3.4.4. Krug s dvije vremenske konstante .....	46
3.4.5. Krug sustava procesa pod utjecajem difuzije .....	46

## EKSPERIMENTALNI DIO

<b>4. UREĐAJI, MATERIJALI I METODE .....</b>	<b>48</b>
4.1. Korišteni uređaji.....	48
4.2. Materijali i metode .....	50
4.2.1. Priprema razvijača.....	50
4.2.2. Priprema uzoraka tiskovnih formi.....	51
<b>5. REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>54</b>
5.1. Promjene u pH vrijednosti razvijača.....	54
5.2. Rezultati SEM analize slobodnih površina .....	55
5.3. Analiza spektra impedancije slobodnih površina.....	59
<b>6. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>69</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>71</b>

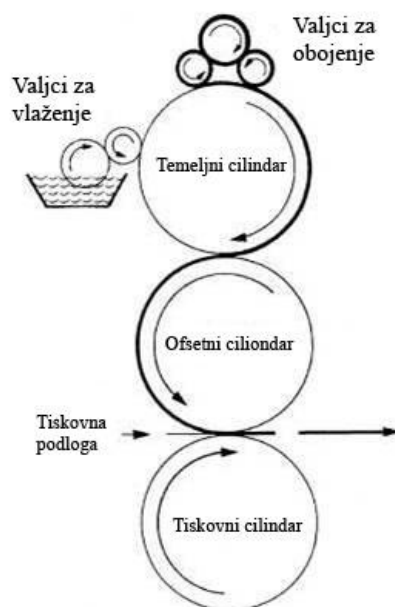
# TEORIJSKI DIO

## 1. PLOŠNI TISAK

### 1.1. PRINCIP PLOŠNOG TISKA

Plošni tisak je najzastupljenija tehnika tiska u svijetu, pa tako i u Hrvatskoj. Specifičnost plošnog tiska u odnosu na ostale tehnike je što su kod njega tiskovne i slobodne površine gotovo na istoj razini, odnosno razlika od nekoliko mikrometara ne utječe na proces prihvaćanja bojila. Tiskovne površine razlikuju se od slobodnih u određenim fizikalno – kemijskim svojstvima, preciznije, svojstvima hidrofilnosti i hidrofobnosti, odnosno oleofilnosti i oleofobnosti. Tiskovni elementi su hidrofobni i oleofilni, a slobodne površine su hidrofilne i oleofobne.

Glavni predstavnik plošnoga tiska je ofsetni tisak. Za razliku od izvorne litografije, kod ofsetnog tiska se bojilo sa tiskovne forme na tiskovnu podlogu prenosi preko ofsetnog cilindra. (Slika 1).



Slika 1: Shematski prikaz ofsetnog tiska

Tiskovne površine su oleofilne i hidrofobne, a slobodne površine su hidrofilne i djelomično oleofobne. Kako bi se svojstvo oleofobnosti u potpunosti istaklo, na tiskovnu formu se nanosi i otopina za vlaženje koja će se prihvatiti samo na slobodne površine, te će bojilo s njih biti u potpunosti odbijeno u procesu tiska [1].

## 1.2. IZRADA TISKOVNE FORME ZA PLOŠNI TISAK

Konvencionalni postupak za izradu tiskovnih formi obuhvaća procese obrade informacija u računalu, osvjetljavanja i obrade filmova, procesa kopiranja zapisa s filmova na tiskovne forme i razvijanja, te realizacije reprodukcija. Osim njega, posljednjih nekoliko desetljeća se razvija *Computer to Plate* tehnologija (CtP), koja omogućava postupak izrade tiskovnih formi izravno, bez filmova, samo pomoću računala i uređaja za ispis.

Iako se danas sve više smanjuje upotreba konvencionalnog postupka, on još uvijek ima bitnu ulogu u procesima grafičke reprodukcije. CtP tehnologija je skupa, te se manje tiskare u Hrvatskoj i dalje oslanjaju na ovu tehnologiju. Radni tijek (*workflow*) konvencionalnog postupka izrade tiskovne forme za plošni tisak uključuje sljedeće faze:

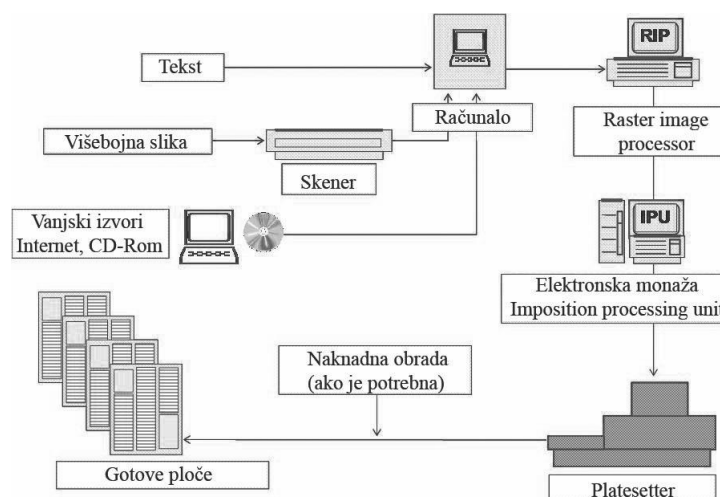
- reprofotografsko snimanje
- izrada filma
- montaža
- kopiranje
- razvijanje
- naknadna obrada (konzerviranje)

U svakoj od faza izrade tiskovne forme postoje parametri koji utječu na njenu konačnu kvalitetu. Narušavanje ravnoteže i nastajanje promjena tokom jedne faze nužno znači da će u tom slučaju rezultat tih promjena biti prisutan i u idućoj fazi, što može dovesti do neželjenih posljedica i pogrešaka na tiskovnoj formi. Uz nedovoljnu pažnju i nepoznavanje

svih etapa u procesu izrade tiskovne forme, rezultat (kvaliteta tiskovne forme) gotovo sigurno neće biti ostvaren [1].

CtP postupak izrade tiskovne forme sve je više raširen. Digitalizirana tehnologija CtP-a ima velik broj pobornika u svijetu. Izbacivanje filma u procesu izrade tiskovne forme omogućuje ne samo manje utrošenog materijala, već i pridonosi kvaliteti izrade tiskovne forme, odnosno u konačnici otiska, zbog eliminacije različitih problema u proizvodnji filma, te zbog znatno višeg stupnja računalne kontrole. Istovremeno, izbacivanje filma iz procesa izrade tiskovne forme je ekološki prihvatljivije.

CtP uređaji uveli su revoluciju u klasične metode izrade tiskovnih formi. Pojam „Computer to plate“ sastoji se od 3 cijeline, koje se dijele na rastavljene riječi od kojih se naziv tvori. "Computer" se odnosi na dio u računalu: dobiveni dokument se rastrira, odvajaju se procesne (i spotne) boje. Potom se radi prijenos moduliranih informacija, dio "to". Informacije o tiskovnim elementima i slobodnim površinama se prenosi digitalnim zapisom, koji modulira izvor zračenja. Takva modulirana zraka prolazi kroz optički sustav koji je reflektiran na površinu tiskovne forme, gdje zraka ispisuje tiskovne ili slobodne površine. Jednom kada je ispis dovršen, buduća tiskovna forma se naknadno obrađuje (ako je to potrebno), te je spremna za upotrebu (Slika 2).

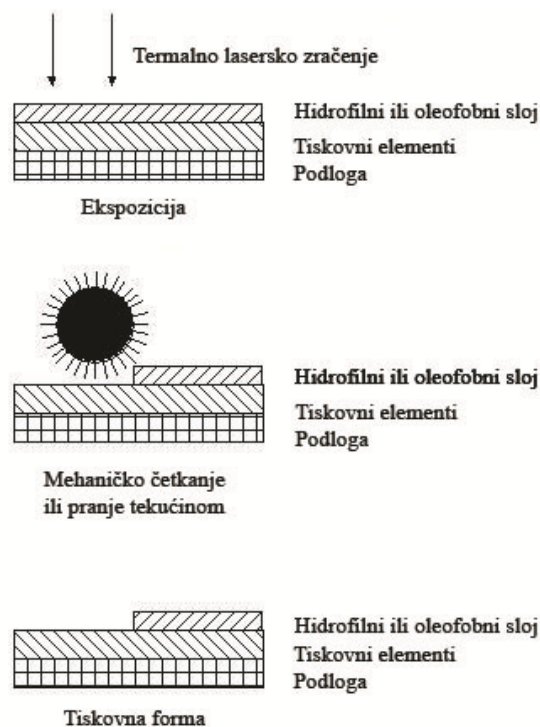


Slika 2. Tijek radnog procesa CtP postupka



Zbog različitih vrsta fotoaktivnih slojeva i izvora zračenja, CtP se dijeli na "*photo - mode*" i "*heat - mode*" tiskovne forme. Primjer prvih su tiskovne forme na bazi srebro - halogenida i polimera s aluminijskom podlogom, tiskovne forme s papirnatom i poliesterskom podlogom, te hibridne tiskovne forme. Kod njih lasersko zračenje uzrokuje fotokemijsku reakciju. U fotoaktivnom sloju nastaje latentna slika koja procesom razvijanja daje konačnu sliku na tiskovnoj formi. "*Heat - mode*" tiskovne forme su osjetljive na IR zračenje, te na dijelovima koji su izloženi tom zračenju nastaje latentna slika, koja opet obradom daje željeni rezultat na tiskovnoj formi [2].

Uz sve veće ekološke zahtjeve današnjice, potrebno je razviti i tiskovne forme koje minimalno zagađuju okoliš (Slika 3). Takve tiskovne forme nazivaju se formama treće generacije te ne koriste štetne razvijачe prilikom obrade, a postoje i tzv. *Rewritable* ploče koje je moguće koristiti više puta. No, ova vrsta tiskovnih formi je još uvijek u razvojnoj fazi i ne zadovoljava kvalitativne zahtjeve te uglavnom ima manju izdržljivost.



Slika 3. Bezprocesna tiskovna forma

## 1.3. POVRŠINA TISKOVNE FORME ZA PLOŠNI TISAK

### 1.3.1. Kvaliteta tiskovnih površina kod CtP postupka

Izrada tiskovne forme se u CtP-u razlikuje dovoljno od konvencionalnog postupka da bi to uvelo promjenu u način rada. Kao najvažnije, nema upotrebe filma, što uzrokuje smanjenje potrošnje vremena i sredstava. Ipak, uz sve pogodnosti, prijelaz radnika sa konvencionalnog na CtP sustav rada zahtijeva određene promjene, prvenstveno vezane uz samu edukaciju. Parametri koji utječu na krajnju kvalitetu tiskovnih površina nisu ni približno toliko brojni kao kod konvencionalnog postupka, no svejedno je važno biti upoznat s njima da bi se izbjegli mogući problemi. Najvažniji parametri koji utječu na CtP postupak su kvaliteta samog dokumenta pripremljenog za tisak, te ispravna snaga, intenzitet i fokus zrake.

Primarni cilj kontrole jest izbjeći greške na tiskovnim formama, odnosno na konačnom proizvodu. Tako se preporučuje u procesu izrade redovito kontrolirati kvalitetu na trenutnom stupnju izrade. Preporučljivo je da se provode slijedeće kontrolne radnje:

- "preflight check"
- kontrola RIP-a i uređaja za ispis tiskovne forme
- kontrola tiskovne forme nakon otiskivanja naklade

"Preflight check" se odnosi na dio testiranja prije početka izrade tiskovne forme. Kasniji problemi s kvalitetom otiska mogli su nastati i zbog nekvalitetnog dokumenta te se dobiveni podaci, slike i tekstovi pregledavaju u potrazi za mogućim greškama. Ovaj postupak može se provesti i kod konvencionalnog postupka.

Druga točka je kontrola tiskovne forme prije obrade. Svaka tiskovna forma ima određenu vrstu kvalitete, ovisno o proizvođaču, koja je zapisana na ambalaži. Sadrži podatke o pravilnim uvjetima skladištenja i rukovanja. Pri pravilnom slijedu uputa ne bi smjelo biti utjecaja na kvalitetu buduće tiskovne forme.

Sljedeća kontrola je procjena *Raster Image Processinga*, odnosno RIP-a. Procjenjuje se karakteristična krivulja tonskog prijelaza pomoću kontrolnog klina i uređaja za mjerenje ploče. U CtP sistemima najviše na kvalitetu tiskovne fome utječe laser. Vrlo je bitna konstantna kontrola lasera zbog niza faktora koji utječu na njega: smanjenje intenziteta zbog trošenja ili kontaminacije i mehanički faktori. Također, različite vrste tiskovnih formi imaju različiti stupanj osjetljivosti, tako da je potrebna periodička kontrola intenziteta. Da bi se kontrolirale karakteristike lasera i mogla vršiti kalibracija, mjeri se prirast raster tonske vrijednosti od 0% do 100% na različitim mjestima, te se računa srednja vrijednost za svaku ploču, cyan, magenta, yellow i crna. Pomoću dobivene krivulje se vrši kalibracija lasera.

U završnoj kontroli se mjeri kvaliteta nakon otiskivanja nekoliko tisuća primjeraka, ovisno o preporuci proizvođača za upotrijebljenu tiskovnu formu. Ova kontrola također vrijedi i za konvencionalni postupak. Mjere se određena mjesta na formi prije i poslije otiskivanja. Usporedbom rezultata mjerenja prosuđuje se je li tiskovna forma bila u skladu sa propisanim standardima [1].

### **1.3.2. Utjecaj razvijanja**

Razvijanje je fizikalno-kemijski proces otapanja osvijetljenog/neosvijetljenog fotoaktivnog sloja u odgovarajućem otapalu. Na proces razvijanja kod oba postupka (konvencionalnog i CtP) utječu značajke otapala, vrijeme razvijanja i mehanički faktori. Postupak razvijanja danas je maksimalno automatiziran, uz unaprijed definirano vrijeme prolaska ploče kroz uređaj za razvijanje i valjke koji vrše mehanički pritisak na ploču prilikom razvijanja, no još uvijek je nužno kontrolirati taj proces s obzirom na dodatne parametre koji utječu na proces razvijanja (temperatura, zasićenje razvijaača, ...).

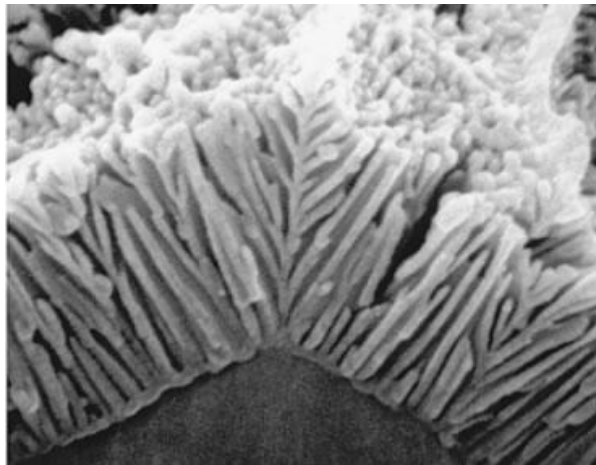
U idealnom slučaju svi bi parametri otapala trebali biti konstantni, odnosno unutar zadanih granica. Zasićenost otapala se konstantno mijenja. Tokom razvijanja, otapalo se mora regenerirati, budući da se otapanjem fotoaktivnog sloja stvara sve veća zasićenost, koja smanjuje djelovanje otapala ili ga čak potpuno sprečava. Predugo ili prekratko izlaganje otapalu rezultira premalim ili prevelikim rastertonskim vrijednostima, tako da se uvijek

regulira vrijeme razvijanja, a otapalo se održava svježim do trenutka kada je razvijlač toliko zasićen da se ne može regenerirati.

Razvijanje i topivost ovise i o temperaturi otapala. Optimalna temperatura razvijanja je 20-22°C. Porastom temperature čestice se brže gibaju, tako da raste brzina reakcije, otapalo se brže zasićuje, a, ukoliko se na to ne pazi, proces može postati pre agresivan, te se gube sitni detaljima, pa je zato potrebno smanjiti vrijeme otapanja. Isto tako, ukoliko je temperatura preniska, proces se usporava i do 2 do 3 puta. Rezultat su veće rastertonske vrijednosti [1].

### 1.3.3. Obrada slobodnih površina

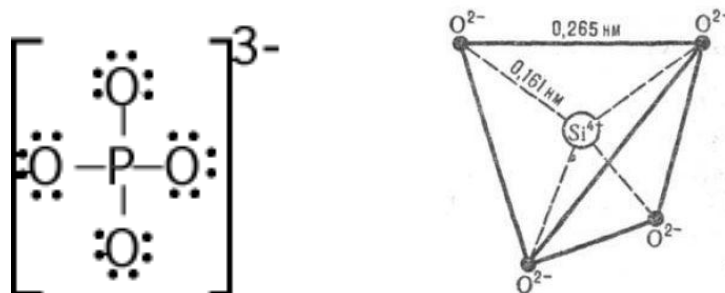
Obrada slobodnih površina nužna je kako bi ih se u potpunosti prilagodilo prihvaćanju otopine za vlaženje na sebe (Slika 4), a vrši se prije procesa izrade tiskovne forme (zrnčanje i anodizacija), te nakon razvijanja primjenom soli za hidrofilizaciju.



*Slika 4. Površinska struktura aluminijevog oksida*

Soli za hidrofilizaciju koje se koriste u oslojavanju ploča su silikati ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) ili fosfati ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), koji se adsorpcijom vežu na slobodne površine tiskovnih formi, te s aluminijem stvaraju hidrofilne spojeve (Slika 5). Te soli u svojoj strukturi imaju jake polarne skupine,

preko kojih se vežu molekule vode, te na taj način dodatno povećavaju hidrofilnost slobodnih površina na tiskovnoj formi [3].

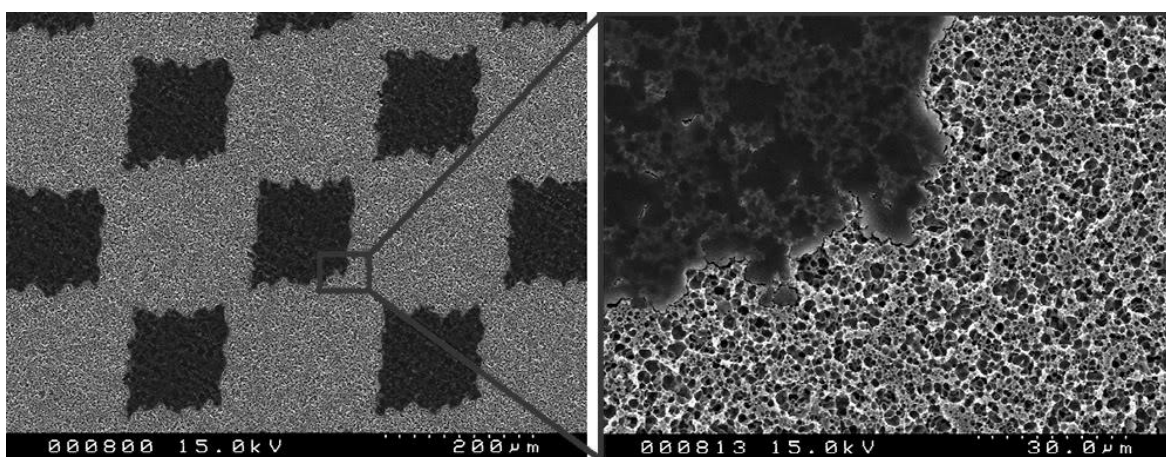


Slika 5. Struktura soli za hidrofilizaciju

Da bi aluminijska ploča bila pogodna za izradu tiskovne forme, površina mora biti hrapava, odnosno zrnata. Postoje tri standardne tehnike zrnčanja:

- mehaničko zrnčanje - pomoću abraziva ili žičane četke
- elektrokemijsko zrnčanje - primjenom AC struje u kiselom elektrolitu
- kemijsko zrnčanje - uranjanjem u kiselinu

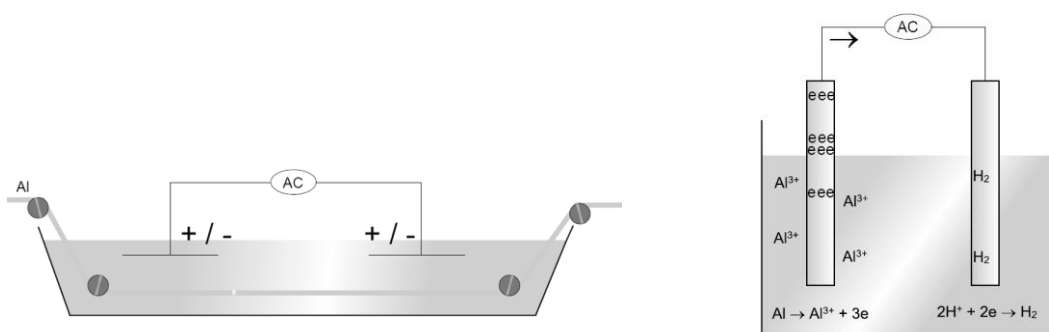
Hrapavljenje se provodi kako bi se poboljšala adhezija fotoaktivnog sloja na površinu i poboljšala hidrofilna svojstva slobodnih površina. Danas se većinom koriste elektrokemijske metode zrnčanja (Slika 6).



Slika 6. Uvećana površina CtP plošne tiskovne forme

Elektrokemijski proces zrnčanja naziva se AC-electrograining, ili, ukratko, AC-graining. Kao elektroliti koriste se HCl ili HNO<sub>3</sub>. U AC-elektrolitičkom procesu, dvije elektrode (buduće tiskovne forme) su naizmjenice anode i katode.

Osnova procesa jest stvaranje vrhova u strukturi kao posljedica prolaska naboja i utjecaja elektrolita. Prilikom elektrolize oslobađa se plin vodik, što uzrokuje povisivanje pH vrijednosti u elektrolitu. Iznad pH=10, aluminij se oksidira u Al<sup>3+</sup>, koji je nestabilan u otopini elektrolita, te pridonosi stvaranju neravnina na površini polče. Već nastali vrhovi u strukturi tada privlače ione aluminija koji su se odvojili u otopinu te zajedno s OH<sup>-</sup> ionima tada na izbočinama stvaraju Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i hrapave površinsku strukturu (Slika 7a i 7b). [4]



Slika 7a i 7b. Proces elektrokemijskog zrnčanja površine aluminija

Europski patent 96347A (Fuji) opisuje ploče za ofset od aluminijских legura koje sadrže 0,005-0,01% Sn, In, Ga ili Zn, te moguće dodatno s Fe, Cu ili Mg. Ovakve ploče obrađuju se kemijskim jetkanjem, te moguće elektrokemijski [5].

Britanski Patent 1 374 787 (Kalle) spominje da se kloridna kiselina elektrolita koristi za elektrokemijsko zrnčanje ofsetnih ploča, no takve ploče mogu sadržavati ione žive [5].

U. S. patent 4272342 (Fuji) navodi da ofsetne ploče koje se elektrokemijski zrnčaju mogu biti od legure aluminija s cinkom, olovom i bizmutom, te da nitratna kiselina kao elektrolit može sadržavati cinkov nitrat kao inhibitor korozije [6].

U. S. patent 4566959 i 4566960 (Hoechst) opisuje elektrolite za elektrokemijsko zrnčanje, sastavljene od solne kiseline i dušične kiseline zajedno s anorganskim spojevima fluora kao sredstvima za hidrofilizaciju [5].

Elektrokemijski proces anodizacije provodi se u elektrokemijskoj ćeliji. Predmet koji se anodizira je aluminijska ploča, dok je katoda neka interna kovina. Kao elektrolit upotrebljavaju se otopine koje ne otapaju nastali oksid, kao sumporna i kromna kiselina.

Voda kao komponenta disocira. Na površini anode dolazi do razvijanja kisika koji oksidira površinu anode, dok se na katodi reducira vodik. Nastala oksidna prevlaka je tanka, porozna i obično se ne vidi. Dobro prijanja uz površinu aluminijske, jer je od nje nastala. Oksidna prevlaka je tvrđa od površine aluminijske - takve tiskovne forme daju mnogo veću nakladu. Debljina anodnih prevlaka je 2 - 4  $\mu\text{m}$ .

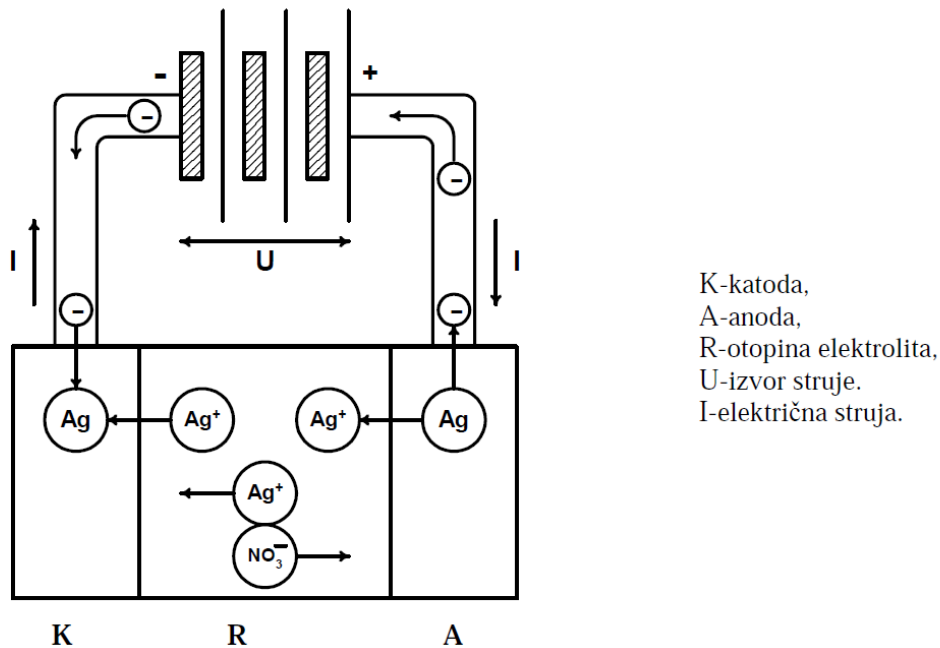
## **2. ELEKTROKEMIJSKI I ELEKTRIČNI SUSTAVI**

### **2.1. ELEKTROKEMIJSKI SUSTAV**

Elektrokemija je grana kemije koja proučava kemijske reakcije koje se odvijaju u otopini pod utjecajem električnog vodiča (metal ili poluvodič) i ionskih vodiča (elektrolita), a koje uključuju prijenos elektrona između elektrode i elektrolita ili tvari u otopini [7].

Ako je neka kemijska reakcija izazvana vanjskim naponom, kao u slučaju elektrolize, ili ako napon nastaje kao posljedica kemijske reakcije, kao u baterijama, to je elektrokemijska reakcija. Nasuprot tome, kemijske reakcije u kojima se elektroni prenose između molekula nazivaju se oksidacije/redukcije (redoks) reakcije.

Elektrokemijski sustav sastavljen je od tri dijela. Dva dijela - katoda i anoda, predstavljaju vodiče elektriciteta u kojima vođenje ima metalni ili poluvodički karakter tj. električna struja predstavlja tok slobodnih elektrona ili šupljina (Slika 8).



Slika 8. Shematski prikaz elektrokemijskog sustava

Ova dva vodiča-elektrode odvojene su vodičem R, u kojem se elektricitet prenosi vezivanjem za veće materijalne čestice-ione, tj. vođenje ima tzv. ionski karakter. Takav sklop zove se elektrokemijski članak. Ionski karakter vođenja nalazi se u otopinama ili otopinama elektrolita, kao što je npr. vodena otopina  $\text{AgNO}_3$  u kojoj se ioni spontano stvaraju procesom disocijacije tj.:



(iako se podrazumijeva da su to kompleksne čestice ionskog karaktera - hidratizirani srebrni i nitratni ioni).

Ako se u ovakvim sustavima elektrode spoje jednim vanjskim električnim krugom s izvorom električne struje, koji je u stanju s jedne elektrode odvlačiti elektrone i potiskivati ih u drugu elektrodu, u sustavu će se odigravati proces elektrolize. Na elektrodi na kojoj je došlo do nestašice elektrona (pozitivnoj elektrodi) odigravati će se proces oksidacije. Ako su u elektrolit uronjene elektrode od srebra, tako da se dobije sustav  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ , atom srebra otpuštajući elektron, prelazit će u srebrni ion, po reakciji:





Na elektrodi na kojoj je došlo do viška elektrona, oni će se vezati za ionske čestice u otopini, reducirajući ih tj. reducirat će se ioni srebra:



tj. odigravat će se proces depozicije metala.

Elektroda na kojoj se odvija oksidacija materije zove se anoda, a ona na kojoj se odvija redukcija je katoda. Dio elektrolita oko katode naziva se katolit, a dio elektrolita oko anode naziva se anolit.

Shvaćanje anodnog procesa kao procesa oksidacije, a katodnog procesa kao procesa redukcije, odgovara kemijskim definicijama oksidacije i redukcije kao procesa u kojima se smanjuje, odnosno povećava broj elektrona u molekuli. Bitna razlika između kemijskih i elektrokemijskih procesa nalazi se u činjenici da se kod kemijskih, elektroni izmjenjuju između dvije čestice u istoj fazi, pri čemu se jedna oksidira, a druga reducira, dok se kod elektrokemijskih procesa elektroni doziraju iz druge faze, u kojoj se nalaze u relativno slobodnom stanju [8].

Elektrotehničkom konvencijom usvojen je smjer kretanja električne struje od pozitivnog prema negativnom polu izvora - suprotan stvarnom kretanju elektrona. Svaki elektrokemijski sustav sadrži elektrolit. Poznavanje prirode elektrolita neophodno je za razumijevanje biti elektrokemijskih procesa.

Elektroliti su supstance koje sustavu u kojem se nalaze daju nabijene materijalne čestice - ione. Takvi sustavi provode struju putem kretanja iona i oni se nazivaju vodičima II klase, za razliku od vodiča I klase - metala, koji provode električnu struju putem kretanja elektrona. Tipični vodiči II klase su otopine soli, kiselina i baza, u vodi ili nekim drugim otapalima, zatim pojedine čiste tekućine, taline soli i neke krute soli. Dakle, za elektrolite je karakteristična ionska vodljivost, dok je za metale karakteristična elektronska vodljivost.

Po prijedlogu Bockrisa znanost o ionima i elektrolitima, kao sastavni dio elektrokemije, treba se nazvati *ionika*, dok bi znanost o procesima na elektrodama trebala dobiti naziv *elektrodika*. Prema vrijednosti stupnja disocijacije, elektroliti su bili podijeljeni na slabe i jake elektrolite. Ako se promatra struktura elektrolita i priroda kemijske veze u njima, elektroliti se mogu podijeliti na prave i potencijalne elektrolite. *Pravi* elektroliti su supstance izgrađene od iona i sadrže ione neovisno o agregatnom stanju. Tu spadaju supstance koje i u krutom stanju imaju ionsku kristalnu rešetku, tj. čiji su atomi povezani tzv. ionskom vezom. Tu spada većina anorganskih soli. Energija kristalne rešetke, tj. energija koje se oslobađa kad slobodni ioni ulaze u rešetku ili se troše za razaranje kristalne rešetke, ima vrlo visoke vrijednosti, npr. za halogenide alkalnih metala energija kristalne rešetke iznosi od oko 630 - 1050 kJ/mol.

*Potencijalni* elektroliti su supstance koje ne sadrže formirane ione, nego ih stvaraju tek kad stupe u reakciju s nekim otapalom. U krutom stanju potencijalni elektroliti ne vode električnu struju. U potencijalne elektrolite spadaju spojevi s kovalentnom polarnom vezom. Tako npr. HCl nije vodič električne struje u tekućem ni u krutom stanju, a vodena otopina HCl-a je jak elektrolit, jer se u reakciji HCl s vodom stvaraju slobodni ioni prema jednadžbi: [8]



## 2.2. ELEKTRIČNA STRUJA

Električna struja je tok električnog naboja, tj. usmjereno gibanje njegovih nosilaca. Električna struja može biti istosmjerna (DC) ili izmjenična (AC). Struja teče kroz metale, elektrolite, plinove i poluvodiče. Nosioci naboja u metalima su slobodni elektroni, u elektrolitima negativni i pozitivni ioni (anioni i kationi), u plinovima ioni i elektroni, a u poluvodičima elektroni i šupljine.

Metali koji obiluju slobodnim elektronima su dobri provodnici struje, npr. srebro, bakar i zlato. Slobodni elektroni su oni elektroni koji nisu u atomu, npr. omjer slobodnih i neslobodnih elektrona u bakru je 1:1, a to znači da na svaki kubni centimetar bakra dolazi  $1 \cdot 10^{22}$  slobodnih elektrona, pa se bakar odlikuje dobrom vodljivošću.

Elektroni se u vodiču usmjerenom gibaju pod utjecajem električnog polja, pa zbog toga na krajevima vodiča mora postojati razlika potencijala, tj. napon. Kad nema električnog polja, gibanje elektrona je kaotično, što znači da je svaki smjer jednako moguć i to brzinom od oko 1000 km/s. Djelovanjem električnog polja elektroni dobivaju dodatnu zajedničku komponentu brzine gibanja prema pozitivnom polu od svega nekoliko mm/s [9].

Količina naboja  $Q$  u nekom vodiču jednaka je umnošku naboja elektrona  $e$  i broju tih elektrona  $N$ :

$$Q = e \cdot N \quad (5)$$

*Jakost električne struje*  $I$  jednaka je količini naboja  $Q$  koja prođe kroz poprečni presjek provodnika u vremenskom intervalu  $t$ :

$$I = \frac{Q}{t} \quad (6)$$

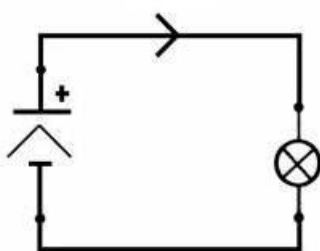
Jedinica za jačinu električne struje jest amper (A), nazvana prema francuskom fizičaru i jedna je od osnovnih mjernih jedinica. Po definiciji jedan amper je jačina struje koja teče kroz dva beskonačno duga i tanka vodiča u vakuumu međusobno udaljena jedan metar kada sila stvorena strujom iznosi  $2 \cdot 10^{-7}$  N po svakom metru dužine vodiča [9].

*Električni napon* (kraće napon, oznaka  $U$  ili  $V$ ) je fizikalna veličina koja se koristi u elektrotehnici, a jednaka je razlici električnog potencijala. Električni potencijal jest skalarna veličina koja predstavlja gradijent (promjenu u prostoru) električnog polja.

Napon pokazuje koliki je rad (W) potreban da se električni naboj (Q) premjesti između dvije točke u električnom polju :

$$U = \frac{W}{Q} \quad (7)$$

Dio elektromotorne sile koji djeluje u nekom dijelu strujnog kruga naziva se električni napon. Slikovito rečeno, napon je "napetost" električnog polja. Električni napon se rasterećuje na trošilu u kojem struja prelazi u neki drugi oblik energije, odnosno vrši rad. Dakle, napon generira tok struje kroz el. strujni krug (Slika 9).



*Slika 9. Smjer struje u strujnom krugu*

Težnja elektrona da se sa područja jakog negativnog potencijala premjeste prema području s manjom gustoćom slobodnih elektrona je jača, što je veća razlika potencijala ta dva područja. Razlika potencijala dva promatrana sredstva naziva se električnim naponom. Veličina napona izražava se u voltima (V).

Postoje razne vrste izvora struje koji su u stanju na jednom priključku stvarati negativni, a na drugom pozitivni potencijal. Visina napona među priključcima različita je kod raznih izvora struje. Napon novog baterijskog članka na bazi cinka i ugljena iznosi nešto preko 1,5 V. Za uređaje koji rade na višem naponu, izrađuju se baterije sa nekoliko serijski spojenih članaka, pa se tako dobivaju baterije s naponom od 3 ili 4,5 ili 9 Volti. Europske gradske električna mreže imaju napon od 230V ili 380 V [9].

### 2.2.1. Istosmjerna struja

*Istosmjerna struja* (engleski Direct Current ili DC) je pojam koji označava električnu struju čiji tok elektrona ne mijenja smjer kretanja (Slika 10).



Slika 10. Shematski prikaz istosmjerne struje

Formula za izračun istosmjerne struje poznata je kao *Ohmov zakon*:

$$I = \frac{U}{R} \quad (8)$$

Struja u el. krugu direktno je proporcionalna naponu u tom krugu, dok je obrnuto proporcionalna otporu koji taj krug pruža protoku struje. *Otpor* ( $R$ ) izražava se u omima ( $\Omega$ ). Svaki vodič pruža otpor prolasku struje.

I unutrašnjost izvora struje pruža otpor prolasku struje. Taj se otpor zove unutrašnji otpor izvora  $R_i$ . Izvor stvara tzv. *elektromotornu silu* ( $E$ ), tj. proizvodi razliku električnog potencijala na svojim stezaljkama, gomilajući elektrone na negativnom polu. Kad je izvor neopterećen, tj. kada nije na njega priključen nikakav potrošač, razlika potencijala (napon) na njegovim stezaljkama jednaka je elektromotornoj sili. Kada se međutim na izvor priključi potrošač, tj. kad je izvor opterećen, može se reći da je u strujni krug uključen otpor trošila  $R$ , a s njim u seriju uključen je i unutrašnji otpor izvora  $R_i$ . Ukupna elektromotorna sila raspodjeljuje se na savladavanje oba otpora. Kod toga, na oba otpora nastaje pad napona proporcionalan otporima. Rezultat je toga, da se na stezaljkama izvora više neće moći dobiti puni iznos elektromotorne sile koju stvara izvor, nego će ona biti umanjena za vrijednost pada napona na unutrašnjem otporu [10].

*Električni induktivitet* ( $L$ ), preciznije vlastiti induktivitet ili samoinduktivitet fizikalna je veličina kojom se izražava odnos između magnetskog toka ( $\Phi$ ) obuhvaćenog električnom strujom u nekom krugu i jakosti te struje ( $I$ ):

$$L = \frac{\Phi}{I} \quad (9)$$

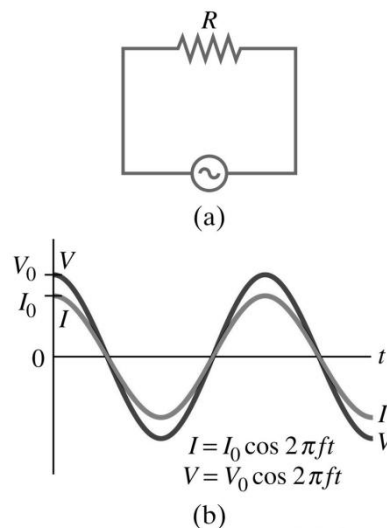
Mjerna jedinica SI za induktivitet je henri (H).

Induktivitet je nazivno svojstvo komponente koja se zove zavojnica.

### 2.2.2. Izmjenična struja

Ako u homogenom magnetskom polju rotira zavojnica jednolikom kutnom brzinom tada će se na njenim izvodima inducirati napon čija je trenutna vrijednost proporcionalna sa kutom što ga ravnina zavojnice zatvara sa smjerom magnetskog polja. Takva struja naziva se izmjeničnom strujom (engleski *Altering Current* ili AC).

Za razliku od istosmjernog napona kojeg se prikazuje ravnom linijom paralelnom s osi  $x$ , na kojoj je nezavisna varijabla vrijeme, izmjenični napon često se može prikazati sinusnom veličinom (Slika 11).



Slika 11. Shematski prikaz strujnog kruga s otpornikom (a) i sinusni prikaz (b) za izmjeničnu struju

Za ovakvu funkciju se definira:

- **Perioda  $T$**  – vrijeme trajanja jednog titraja sinusoide (odnosi se na promjenu kuta sinusne funkcije od 0 do  $2\pi$ )
- **Frekvencija  $f$**  – broj titraja u sekundi (Hz)
- **Kružna frekvencija  $\omega$**  (ili kutna brzina) – brzina promjene kuta sinusne funkcije s vremenom
- **Vršna vrijednost napona  $U_m$**  (amplituda) – najveća vrijednost sinusoide napona
- **Fazni pomak** – Pomak nultočke sinusoide od ishodišta, ili međusobni pomak nultočaka dviju sinusoida [11].

Kemijski učinak izmjenične struje je proporcionalan sa ukupnom količinom naboja koji su protekli sa katode na anodu.

### 2.3. ELEKTRIČNA IMPEDANCIJA

Nalik na električni otpor koji je mjera suprotavljanja prolasku istosmjerne električne struje kroz strujni krug, električna impedancija je mjera suprotavljanja prolasku izmjenične struje kroz strujni krug.

Otpor prolasku struje je kod električnih vodiča i otpora u normalnim okolnostima jednak i za istosmjernu i za izmjeničnu struju (eventualne razlike nastupaju za dovoljno visoke frekvencije izmjenične struje). Odnosi struje, napona i otpora u istosmjernim strujnim krugovima definirani su, kao što je već spomenuto, Ohmovim zakonom gdje je otpor nekog elementa određen omjerom pada napona na njemu i struje koja prolazi kroz njega te uzrokuje taj pad napona:

$$R = \frac{U}{I} \quad (10)$$

Međutim, ukoliko se u strujni krug uključe i kondenzatori i/ili zavojnice, dakle elementi koji imaju reaktivni otpor odnosno električnu reaktanciju, Ohmov zakon mora se

posredstvom Fourierove transformacije, odnosno Laplaceove transformacije za  $s = i\omega$ , izraziti u području kružne frekvencije  $j\omega$ :

$$Z(j\omega) = \frac{U(i\omega)}{I(i\omega)} \quad (11)$$

gdje su  $U$  i  $I$  vektori napona, tj. struje u kompleksnoj ravnini, a  $Z$  je električna impedancija, izraz koji je Oliver Heaviside ustanovio još 1886. godine postavljajući prve formalne matematičke izraze na području analize izmjeničnih električnih mreža.

Pojednostavljeno, transformacijom napona, struja, otpora i reaktancija, dakle cijelog strujnog kruga, iz domene vremena u domenu kružne frekvencije, zaustavlja se u proizvoljnom trenutku vremena rotacija vektora napona i struje (fazora). Omjer apsolutnih vrijednosti napona i struje (amplituda napona, odn. struje) određuje tada apsolutnu vrijednost ili modul impedancije, a razlika u faznim kutovima daje argument impedancije. Uobičajeno je u takvom prikazu vektor napona izvora postavljati na realnu os kompleksne ravnine i tek nakon toga odrediti položaj vektora struje. Impedancija se također prikazuje u kompleksnoj ravnini kao vektor određene dužine i argumenta, tj. faznog kuta, pri čemu se otpor kao realni dio impedancije postavlja na realnu os kompleksne ravnine, a reaktanciju kao imaginarni dio impedancije na imaginarnu os kompleksne ravnine. U samom računu impedancija idealnog otpora jednaka je otporu za istosmjernu struju, tj.

$$Z_R = R \quad (12)$$

a zavojnicama i kondenzatorima dodjeljuje se čisto imaginarni «reaktivni otpor» ili reaktancija

$$Z_L = X_L = i\omega L \quad (13)$$

$$Z_C = X_C = \frac{1}{i\omega C}, \quad i = \sqrt{-1}$$

(14)

- *Prikaz impedancije u kartezijevim koordinatama*



Impedancija je kompleksna veličina i može se prikazati na više načina. Impedancija serijskog otpora  $R$  i induktiviteta  $L$ , na primjer, u kartezijevim koordinatama prikazuje se u obliku

$$Z = R + i\omega L \quad (15)$$

a impedancija serijskog spoja otpora  $R$  i kapaciteta  $C$  u obliku

$$Z = R + \frac{1}{i\omega C} \quad (16)$$

Prikaz u kartezijevim koordinatama praktičan je kada treba naći rezultatnu impedanciju serijskog spoja više impedancija te je općenito

$$Z = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n = (R_1 + R_2 + \dots + R_n) + (X_1 + X_2 + \dots + X_n) = R + X \quad (17)$$

gdje se sukladno računu u kompleksnom području odvojeno zbrajaju realni dijelovi svih impedancija te čine realni dio  $R$  rezultatne impedancije  $Z$ , a suma imaginarnih dijelova svih impedancija čini imaginarni dio  $X$  impedancije  $Z$ .

Rezultatna impedancija za paralelni spoj, na primjer otpora  $R$  i induktiviteta  $L$ , određena je sa

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{i\omega L} \quad (18)$$

a rezultatna impedancija većeg broja paralelno spojenih impedancija sa

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n} \quad (19)$$

Rezultatna impedancija mješovitih paralelno/serijskih spojeva složenijih strujnih krugova izračunava se na način da se najprije ustanove impedancije u pojedinim granama (serijski spoj impedancija), da se nakon toga ustanove veličine admitancija (recipročna vrijednost električne impedancije za izmjeničnu struju) pojedinih paralelno spojenih grana, da se admitancije zbroje u kompleksnom području i nađe rezultatna admitancija te da se konačno nađe rezultatna impedancija promatranog dijela mreže koja je jednaka inverznoj rezultatnoj admitanciji ( $Z=1/Y$ ). Na taj način se rješava dio po dio mreže sve dok se ne nađe konačna nadomjestna impedancija cjelokupnog strujnog kruga.

- *Prikaz impedancije u trigonometrijskom obliku*

Impedancija se, kao i svaki kompleksni broj, može prikazati i u trigonometrijskom obliku. Impedancija prikazana u Kartezijevim koordinatama kao

$$Z = R + i\omega L \quad (20)$$

poprima u trigonometrijskom oblik određen izrazom

$$Z = |Z|(\cos\varphi + i\sin\varphi) \quad (21)$$

gdje je  $|Z|$  modul kompleksne impedancije određen sa

$$|Z| = \sqrt{ZZ^*} = \sqrt{R^2 + (\omega L)^2} \quad (22)$$

dok je argument impedancije određen sa

$$\varphi = \arctan\left(\frac{\omega L}{R}\right) \quad (23)$$

ili općenito za bilo koji drugi slučaj:

$$|Z| = \sqrt{ZZ^*} = \sqrt{R^2 + (|X|)^2} \quad (24)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{X}{R}\right) \quad (25)$$

Trigonometrijski oblik prikazuje neposredno apsolutnu veličinu impedancije te predznak njezina argumenta iz kojeg se vidi je li impedancija induktivnog ( $\sin\varphi > 0$ ) ili kapacitivnog karaktera ( $\sin\varphi < 0$ ). Ukoliko, međutim, treba podijeliti ili pomnožiti kompleksne veličine, tada je daleko praktičniji eksponencijalni prikaz u polarnim koordinatama [12].

- *Prikaz impedancije u polarnim koordinatama*

Impedancija prikazana eksponencijalnom funkcijom u polarnim koordinatama također neposredno prikazuje apsolutnu veličinu impedancije, ali neposredno prikazuje i njezin argument. Prijelaz iz trigonometrijskog oblika u eksponencijalni oblik impedancije izvediv je na temelju Eulerove formule koja ustanovljava slijedeću vezu:

$$Z = |Z|(\cos\varphi + i\sin\varphi) = |Z|e^{i\varphi} \quad (26)$$

Eksponencijalnom funkcijom u polarnim koordinatama mogu se prikazati i fazori napona i struje tako da je ovaj način vrlo prikladan kada je potrebno iz odnosa napona i struje

izračunati impedanciju, iz odnosa napona i impedancije struju ili iz umnoška struje i impedancije pad napona na promatranj impedanciji.

- *Izračunavanje impedancije*

Neka je zadan izmjenični električni izvor napona  $U$  tako da je

$$U = |U|e^{i\varphi_1} \quad (27)$$

i struja  $I$  kroz nepoznatu impedanciju  $Z$  tako da je

$$I = |I|e^{i\varphi_2} \quad (28)$$

Kako je impedancija određena omjerom napona i struje, slijedi da je

$$Z = \frac{|U|e^{i\varphi_1}}{|I|e^{i\varphi_2}} = \frac{|U|}{|I|} e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (29)$$

iz čega je lako zaključiti o modulu i argumentu nepoznate impedancije. Inverznim prelaskom najprije u trigonometrijski, a nakon toga u kartezijanski oblik prikaza impedancije jednostavno se može zaključiti o veličini otpora te karakteru i veličini reaktancije.

- *Izračunavanje struje*

Neka je zadan izmjenični električni izvor napona  $U$  tako da je

$$U = |U|e^{i\varphi_1} \quad (30)$$

i impedancija  $Z$  priključena na električni izvor tako da je

$$Z = |Z|e^{i\varphi_2} \quad (31)$$

Struja koja teče strujnim krugom određena je izrazom

$$I = \frac{|U|e^{i\varphi_1}}{|Z|e^{i\varphi_2}} = \frac{|U|}{|Z|} e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (32)$$

iz čega je lako zaključiti o jakosti struje i faznom pomaku, odn. vrsti reaktivnog opterećenja. Inverznom prelaskom najprije u trigonometrijski, a nakon toga i u

kartezijanski oblik vektorskog prikaza struje, mogu se ustanoviti točne veličine radne i tzv. "jalove" komponente struje.

- *Izračunavanje napona*

Neka je zadana izmjenična struja  $I$  tako da je

$$I = |I|e^{i\varphi_1} \quad (33)$$

koja teče kroz impedanciju  $Z$  zadanu kao

$$Z = |Z|e^{i\varphi_2} \quad (34)$$

Pad napona na na impedanciji  $Z$  bit će određen umnoškom struje i impedancije

$$U = |I|e^{i\varphi_1} |Z|e^{i\varphi_2} = |I||Z|e^{i(\varphi_1+\varphi_2)} \quad (35)$$

Analize svojstava električnih strujnih krugova i mreža bile bi nezamislive bez pojmova kao što su električna impedancija, admitancija ili reaktancija definiranih u području kompleksnih brojeva [12].

### 3. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

#### 3.1. PRIMJENA I PRINCIP EIS METODE

Vrlo brza, pouzdana i nedestruktivna metoda mjerenja u korozivnim sustavima je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). Iako se ova metoda intenzivno počela upotrebljavati još 1940. godine u laboratorijskim ispitivanjima, tek je kasnije modernizirana uvođenjem analizatora odaziva u frekvencijskoj domeni.

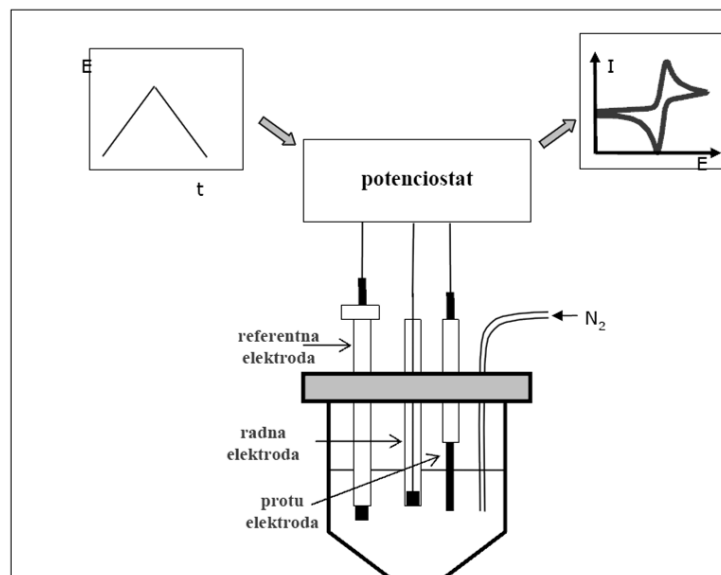
Zahvaljujući brzom razvitku tehnologije osobnih računala, u posljednjih su petnaestak godina razvijeni analizatori frekvencijskih odaziva (FRA) u kombinaciji s potencijostatom, koji su potpuno automatizirali elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju, analizu dobivenih rezultata i optimizaciju mjerenja. Danas EIS ima vrlo široko područje primjene, u istraživanju reverzibilnih elektrodnih reakcija, a naročito je pogodna za izučavanje izuzetno ireverzibilnih elektrodnih procesa, kao što su oni koji stvaraju pasivne slojeve, u ispitivanju inhibitora, zaštitnih prevlaka te organskih prevlaka i premaza.

EIS može poslužiti za određivanje površinskih parametara kao što su: brzine reakcija, konstante brzine, kapacitet (mogućnost skladištenja naboja), difuzijski koeficijenti, konstante brzine adsorpcije, te veličina kao što su: vodljivost, dielektrična konstanta, pokretljivost naboja, brzine generacije i rekombinacije u masi nabijenih čestica, ravnotežna koncentracija nabijenih čestica, debljina sloja, prisutnost pora i raspuklina [lit].

Prednosti EIS-a su:

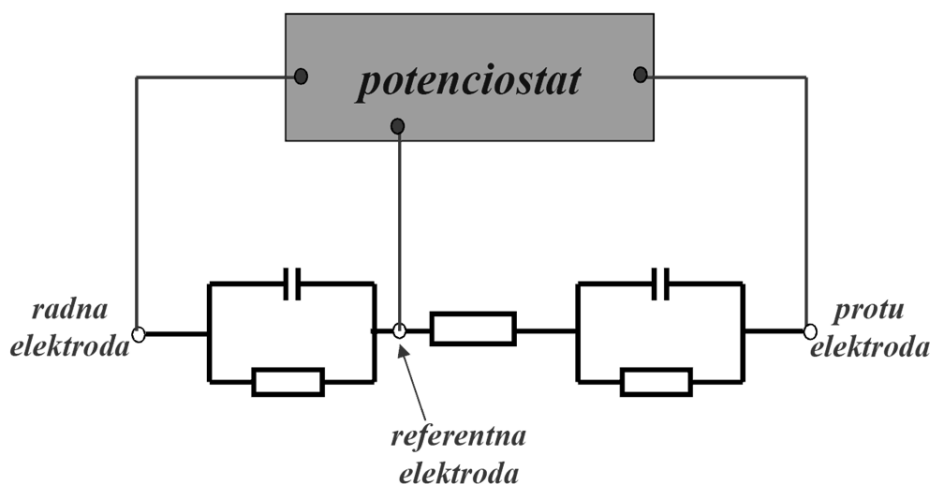
- mjerenja se provode u stacionarnim uvjetima
- mjerenja su jednostavna
- karakterizira svojstva površina i mase svih materijala (vodiča, poluvodiča, ionskih medija, izolatora)

- može poslužiti za potvrđivanje mehanističkih modela
- daje dobre rezultate i u elektrolitima male vodljivosti
- nedestruktivna je



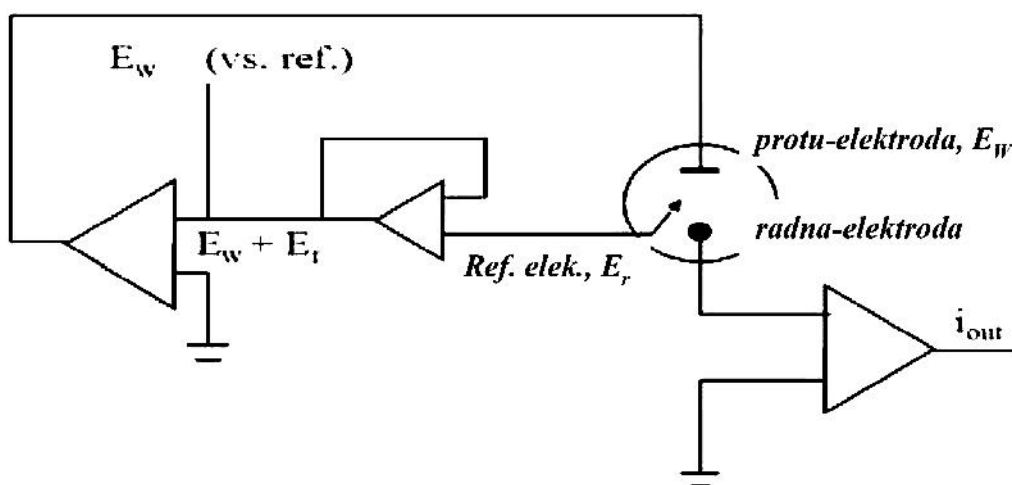
Slika 12. Troelektrodna elektrokemijska ćelija

Osnovni princip metode je da se u troelektrodnom sustavu nameće naponska pobuda sinusoidnog oblika između referentne i radne elektrode, a prati se strujni odziv sustava, odnosno struja između radne i protuelektrode (Slika 12). Ulazna harmonička *perturbacija* potencijala je promijenjive frekvencije, najčešće od 1 mHz do 10 kHz. Kako su korozijski procesi *inherentno* nelinearni, a teorija izmjeničnih struja je razvijena za linearne sustave, amplituda sinusoidnog signala  $\Delta E$  mora biti veoma mala ( $\Delta E < 10$  mV), tako da je odziv ispitivanog sustava linearan. Tijekom mjerenja, elektroda može biti na korozijskom potencijalu ili polarizirana.



Slika 13. Troelektrodni elektrokemijski sustav

Potenciostat je uređaj za održavanje i kontrolu potencijala radne elektrode u elektrokemijskom članku u odnosu na referentnu elektrodu (Slika 13). Pomoću referentne elektrode mjeri se i održava potencijal radne elektrode. Struja prolazi između radne i protuelektrode (Slika 14). [13-14]



Slika 14. Elektronička shema potenciostata

## 3.2. TEHNIKE MJERENJA IMPEDANCIJE

Osnova obiju metoda jest da se sinusni signal sa malom amplitudom narine na elektrodu i mjeri se potencijalni ili strujni odziv.

- *Single-sine tehnika*

Narine se sinusni signal male amplitude i fiksne frekvencije na ispitivanu ćeliju i mjeri se odzivni signal. Tad se promjeni frekvencija i ponovo se izmjeri odziv na novi pobudni signal. Kako bi se smanjile smetnje u sistemu, obično se počinje s najvišom frekvencijom. Iz odzivnog signala određuje se stupanj faznog pomaka između izlaznog i ulaznog vala i može se izračunati veličina impedancije.

Podaci izmjereni single-sine tehnikom su visoko kvalitetni zbog toga što je signal generiran na jednoj frekvenciji, pa se elektronika mjernog instrumenta može optimizirati za mjerenje na toj frekvenciji. Tehnika omogućuje brza mjerenja pri visokim frekvencijama jer se mjerenje izvodi u jednom periodu sinusnog vala. Mijenjanje vala je jednostavno jer zahtjeva samo generator frekvencije za sinusni val.

Nedostatak single-sine tehnike je mala brzina mjerenja kod niskih frekvencija što može uzrokovati promjenu uvjeta eksperimenta kod nestabilnih sistema. [13]

- *Multi-sine tehnika*

Ova tehnika provodi se kod nestabilnih sustava gdje je vrijeme trajanja eksperimenta bitan faktor. Tehnika koristi algoritam brze Fourierove transformacije (BFT) za digitalno stvaranje vala (zvan „slučajno generirani bijeli šum“) koji je zapravo kombinacija 20 pobudnih sinusnih signala, svakog sa različitom frekvencijom i faznim karakteristikama. Odziv ovakvog pobudnog vala je složeni val koji mora biti dekodiran da bi se odredila impedancija na svakoj pojedinoj frekvenciji.

Nedostatak multi-sine tehnika je što elektrodni sistem pokazuje nelinearna odzivna svojstva prema valu na pobudnoj frekvenciji i njegovoj harmoniji. Isto tako, ako



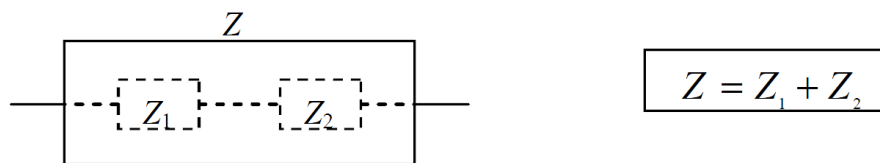
instrument ne prikuplja dovoljno podataka za vrijeme perioda pobudnog signala, visokofrekventni signal može izgledati kao niskofrekventni. Posljednji nedostatak eliminira kompjuterski program. [13]

### 3.3. PRIKAZI IMPEDANCIJE

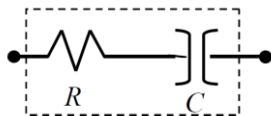
#### 3.3.1. Nyquistov prikaz

Za određivanje ukupne impedancije koja je kombinacija različitih elemenata koji pružaju otpor protoku elektrona treba kombinirati impedancijske vrijednosti.

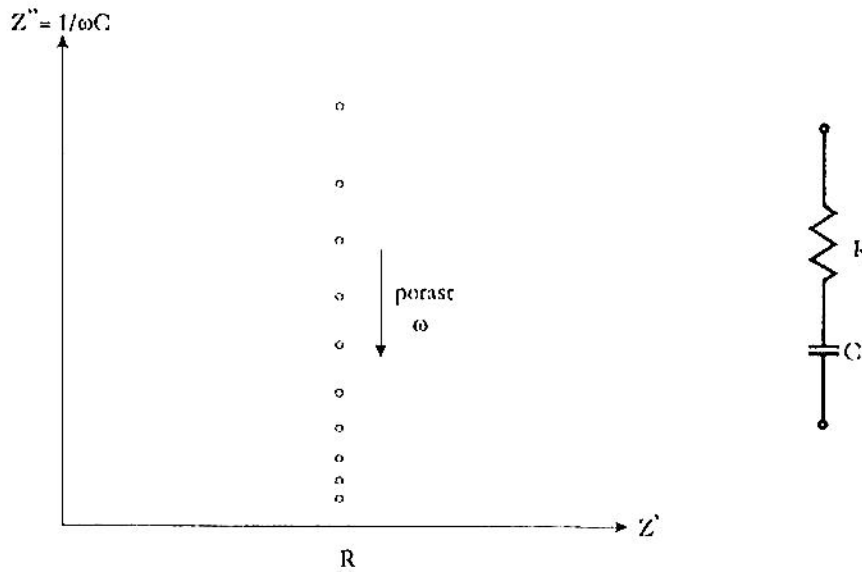
Ako su u strujnom krugu dva impedancijska elementa spojena u seriju kroz njih teče struja iste jačine, ali se javlja različiti pad napona, te vrijedi:



Prema tome, kad su otpornik i kondenzator spojeni serijski, vrijedi  $R - \frac{i}{\omega C}$ . (36)



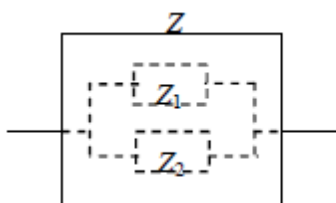
$R$  je realna komponenta, a kapacitet imaginarna. Kod sustava s više mjernih točaka, grafički prikaz izgleda ovako:



Slika 15. Nyquistov dijagram za jednostavni serijski spoj otporne i kapacitivne komponente

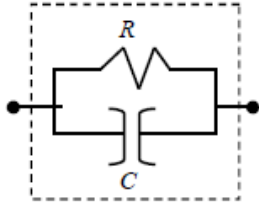
Dijagram je niz točaka pri različitim vrijednostima frekvencije,  $f$ , odn. kutne brzine,  $\omega$ . Vrijednost imaginarne impedancije,  $Z''$ , se približava nuli pri beskonačnoj vrijednosti frekvencije. Ovakav način prikazivanja elektrokemijskih impedancijskih podataka kao ovisnost imaginarne komponente impedancije,  $Z''$ , o realnoj komponenti,  $Z'$  za svaku pojedinu frekvenciju je poznat kao *Nyquistov prikaz*, *Cole-Cole prikaz* ili kompleksni prostorni prikaz (Slika 15). [15]

Ako su u strujnom krugu dva elementa spojena u paralelu, imaju isti potencijal, ali kroz njih teče različita struja te vrijedi:



$$Z = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (37)$$

Pri paralelnom spajanju impedancija s najmanjom vrijednosti dominira. Na primjeru spojenog otpornika i kondenzatora jednadžba poprima sljedeći oblik:

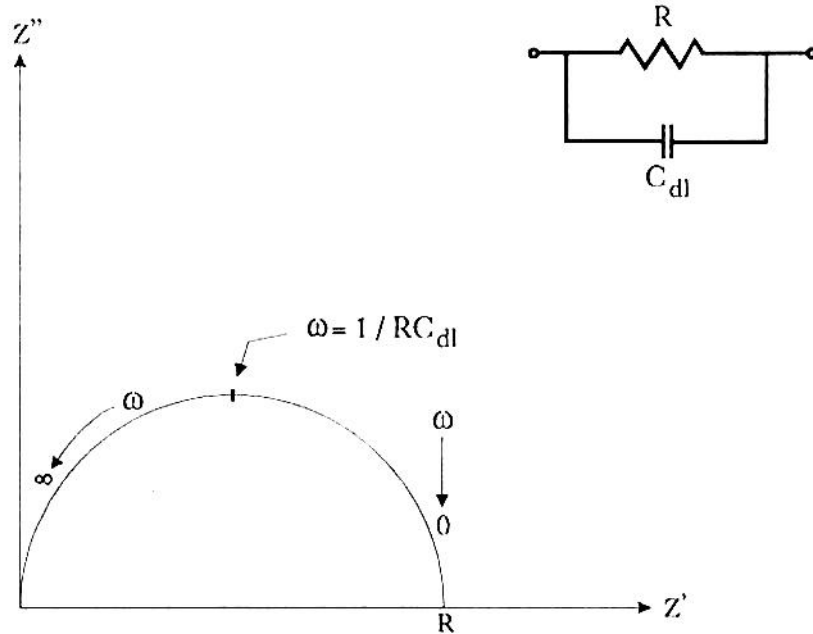


$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} - \frac{\omega C}{i} = \frac{i - \omega CR}{R_i} \quad (38)$$

$$Z = \frac{R_i}{i - \omega CR} \cdot \frac{i + \omega CR}{i + \omega CR} = \frac{R_i^2 + i\omega CR^2}{i^2 - \omega^2 C^2 R^2} = \frac{-R + i\omega CR^2}{-(1 + \omega^2 C^2 R^2)} \quad (39)$$

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (40)$$

Iz prikaza je vidljivo da postoje realni i imaginarni dio formule. [lit]



Slika 16. Nyquistov prikaz paralelnog spoja otporne i kapacitivne komponente

Prednosti Nyquistovog prikaza (Slika 16) su:

- Jednostavno je odrediti vrijednosti otpora elektrolita i otpora prijenosu naboja.
- Format prikaza omogućuje da se jednostavno vidi efekt ohmskog otpora.

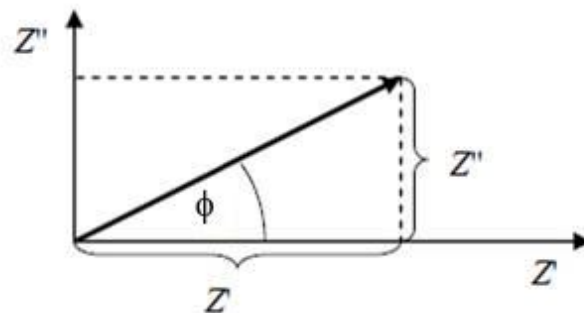
- Kad se mijenja ohmski otpor ne mijenja se oblik polukruga, pa je tako moguće uspoređivati rezultate dva odvojena eksperimenta, koji se razlikuju samo u poziciji referentne elektrode.
- Ovakav prikaz naglašava komponente kruga koje su spojene u seriju.

Nedostaci Nyquistovog prikaza su:

- Vrijednosti frekvencije ne vide se iz prikaza.
- Krivulja izgleda isto za bilo koju vrijednost kapaciteta, odn. on se može izračunati samo ako su dostupni podaci o frekvencijama. [13, 15]

### 3.3.2. Bodeov prikaz

Primjenom Pitagorinog poučka na prikaz impedancije dolazi se do sljedećih jednažbi:

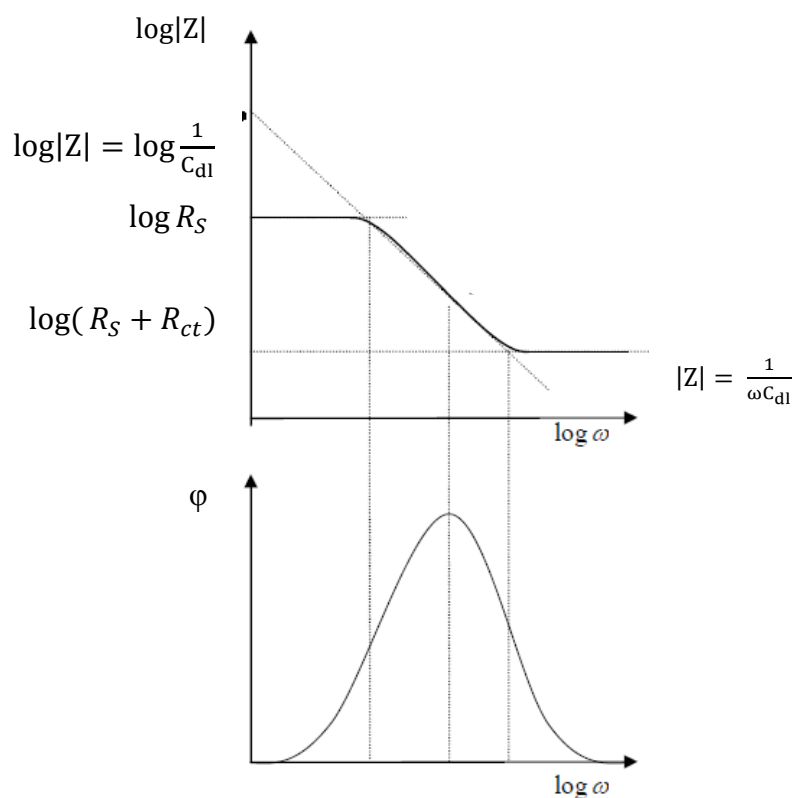


$$Z^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (41)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (42)$$

$$\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'} \rightarrow \varphi = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'} \quad (43)$$

Bodeov prikaz predstavlja odnos  $\log |Z|$  i  $\log \omega$ :



Slika 17. Dijagram Bodeovog prikaza

Kod najviših frekvencija otpor elektrolita je dominantna komponenta i  $\log R_S$  može se očitati iz visokog frekvencijskog platoa. Pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor i može se očitati iz niskog frekvencijskog platoa kao  $\log(R_S + R_{ct})$ . [lit]

Pri srednjim frekvencijama krivulja bi trebala biti pravac s nagibom  $k = -1$ . Ekstrapolacijom ovog pravca na os  $\log |Z|$  kod  $\omega=1$ , odn.  $\log \omega = 0$ ,  $f = 0,16$  Hz, dolazi se do vrijednosti kapaciteta dvosloja jer u sjecištu vrijedi  $\log|Z| = \log \frac{1}{C_{dl}}$ .

Iz ovog prikaza mogu se izračunati vrijednosti  $R_S$  i  $R_{ct}$ . Bodeov prikaz također povezuje fazni kut  $\omega$ , s frekvencijom  $f$ . Pri visokim i niskim frekvencijama fazni kut se povećava kao i imaginarna komponenta impedancije (Nyquistov dijagram). U ovom slučaju fazni kut prema  $\log \omega$  daje maksimum pri:

$$\omega_{\theta=\max} = \sqrt{\frac{1}{C_{dl}R_{ct}} \left(1 + \frac{R_{ct}}{R_S}\right)} \quad (44)$$

Važno je napomenuti da ove frekvencije maksimuma nisu iste kao frekvencije maksimuma u Nyquistovom prikazu.

Prednosti Bodeovog prikaza:

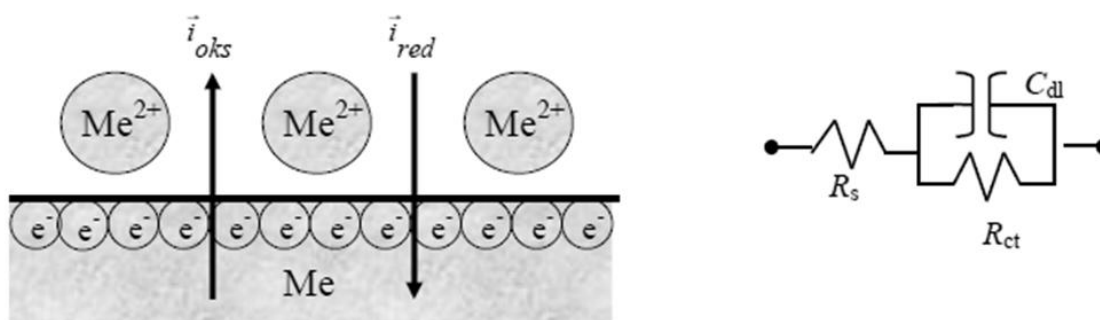
- Lako se određuju vrijednosti  $R_s$ ,  $R_{ct}$  i  $C_{dl}$ .
- Ovisnost impedancije o frekvenciji je vidljiva.
- Osi su u logaritamskom obliku da bi se mogli obuhvatiti široki rasponi frekvencija i impedancija, što ima prednosti kad impedancija jako ovisi o frekvenciji, kao što je slučaj sa kapacitetom.

Nedostaci Bodeovog prikaza:

- Veličina krivulje mijenja se ako se mijenjaju vrijednosti ekvivalentnog kruga. [13]

### 3.3.3. Utjecaj elektrolita i kemijskog dvosloja na impedanciju

Tipična elektrokemijska ćelija jest ona s elektrodom uronjenom u otopinu elektrolita, te se na elektrodi stvara elektrokemijski dvosloj (Slika 18a i 18b):



Slika 18a i 18b. Prikaz i ekvivalentni strujni krug za elektrokemijski dvosloj

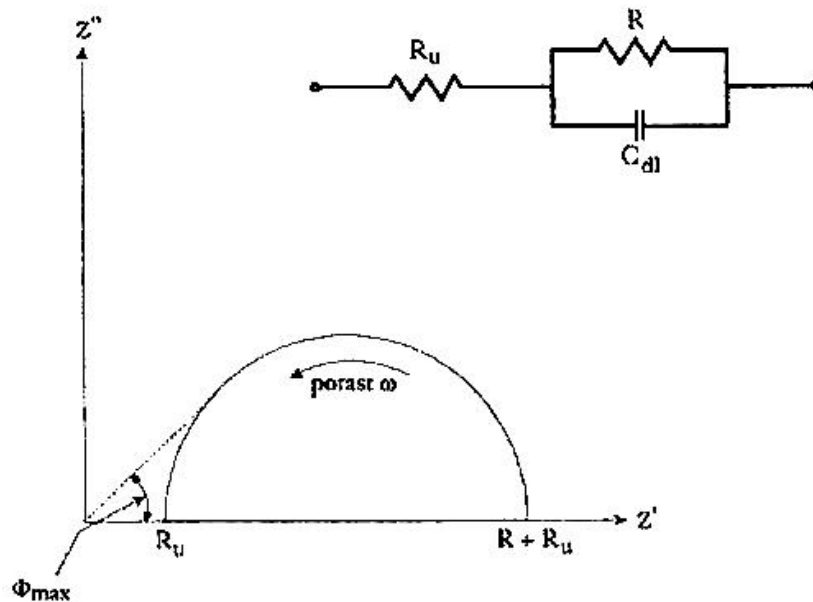
Kapacitet dvosloja,  $C_{dl}$ , javlja se kada se elektroda uroni u otopinu elektrolita zbog prijenosa naboja kroz elektrokemijski dvosloj, te ovisi o površinskom naboju. Kapacitivno

ponašanje elektrode može biti i posljedica procesa elektroadsorpcije i desorpcije kod prisutnosti izolacijskog dielektričnog sloja kojeg čine organski ili anodni slojevi.

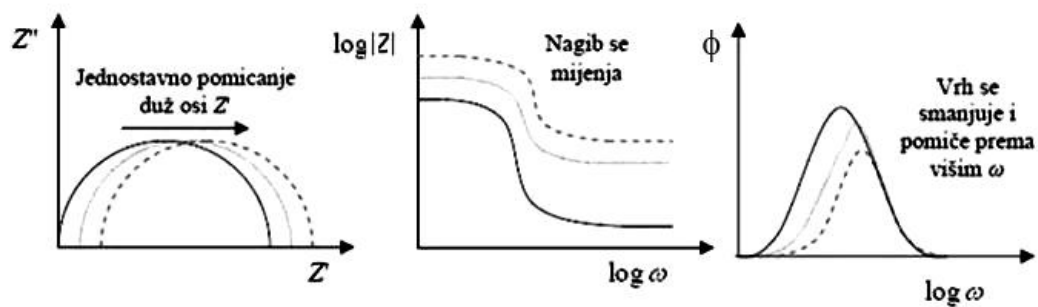
Paralelno s dvoslojem može postojati faradajsku reakciju, heterogena reakcija prijenosa naboja, koja se odvija brzinom koja ovisi o potencijalu koji je ekvivalentan otporu prijenosa naboja (linearna polarizacija  $R_{ct} = \frac{\Delta E}{\Delta I}$ .)

Na posljetku se dobiva u seriju spojen uvijek prisutan otpor otopine,  $R_u$ . Ovakav električni ekvivalentni krug za jednostavnu elektrokemijsku ćeliju je znan kao Randelsova ćelija. [lit]

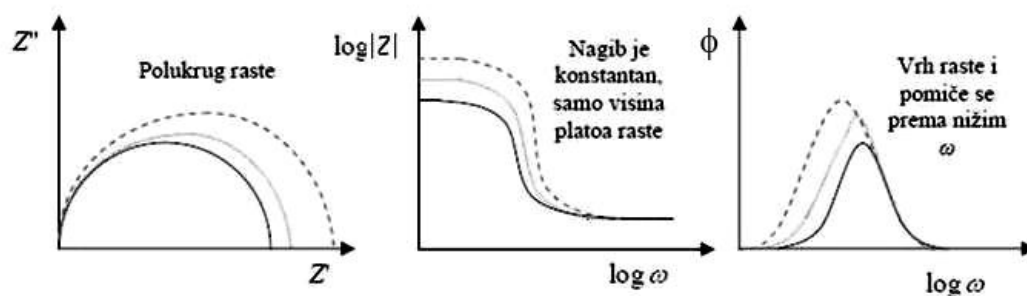
Dodavanje otpora elektrolita,  $R_u$ , krugu na Nyquistovom se dijagramu očituje pomicanjem polukruga po osi realne komponente impedancije,  $Z'$ :



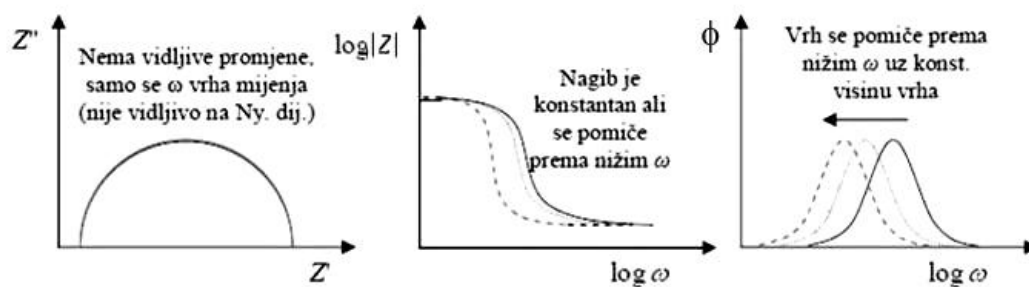
Slika 19. Nyquistov dijagram za najjednostavniji ekvivalentni krug uz utjecaj nekompenziranog otpora



Slika 20. Utjecaj porasta otpora elektrolita u Randelsovom krugu



Slika 21. Utjecaj porasta otpora prijenosa naboja u Randelsovom krugu



Slika 22. Utjecaj porasta kapaciteta dvosloja u Randelsovom krugu

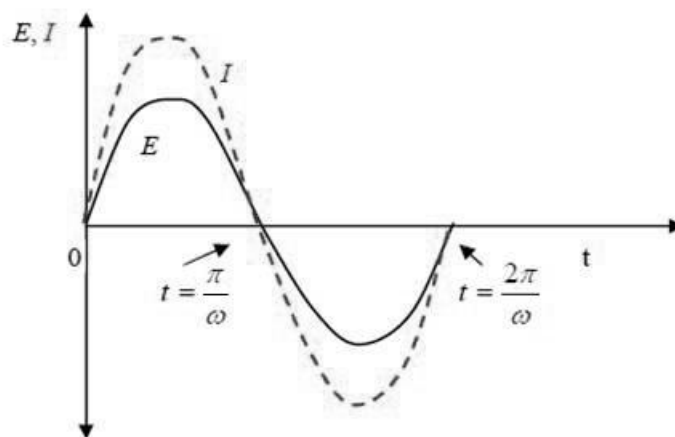


### 3.4. ELEMENTI EKVIVALENTNIH STRUJNIH KRUGOVA

#### 3.4.1. Krug s otpornikom

Ako se sinusna potencijalna pobuda narine na sustav koji ima samo otpornik otpora  $R$ , rezultirajuća struja će biti:

$$I(t) = \frac{E(t)}{R} = \frac{E_0}{R} \sin \omega t \quad (45)$$

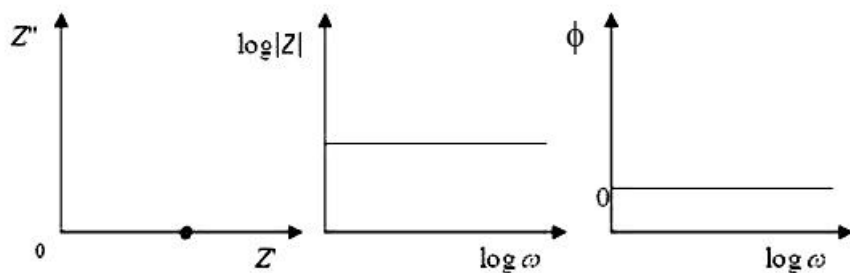


Slika 23. Rezultirajuća struja kod kruga s otpornikom

Struja i potencijal osciliraju istom frekvencijom i u fazi su, odnosno fazni pomak je  $0^\circ$  (Slika 23). U ovom slučaju protok elektrona u strujnom krugu sprečava samo otpor:

$$Z = \frac{|E|}{|I|} = \frac{E_0 \sin \omega t}{\frac{E_0}{R} \sin \omega t} = R \quad (46)$$

Dakle, kod kruga samo s otpornikom, impedancija je  $Z = R + 0$  i (Slika 24). [13, 15]



Slika 24. Prikazi impedancije kod kruga s otpornikom

### 3.4.2. Krug s kondenzatorom

Ako se narine sinusna potencijalna pobuda na sustav koji ima samo kondenzator kapaciteta  $C$ , struja teče u slučaju kada se javi potencijal koji se mijenja prema jednadžbi:

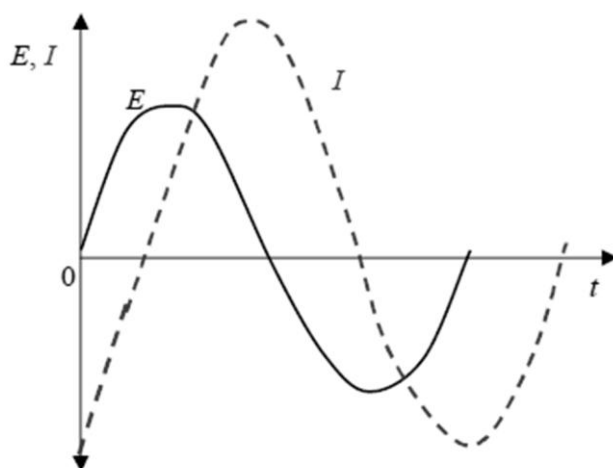
$$I = C \frac{dE}{dt} = C \frac{d(E_0 \sin \omega t)}{dt} \quad (47)$$

Pošto su  $E_0$  i  $\omega$  konstantne vrijednosti u ovoj jednadžbi, te vrijedi pravilo  $(\sin nx)' = (nx)' \cos nx$  slijedi:

$$CE_0 \frac{d(\sin \omega t)}{dt} = CE_0 \cos \omega t \frac{d(\omega t)}{dt} = CE_0 \omega \cos \omega t \quad (48)$$

Pošto vrijedi korelacija  $\cos x = -\sin\left(x + \frac{\pi}{2}\right)$ , konačno se dobiva:

$$I = -\omega CE_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (49)$$



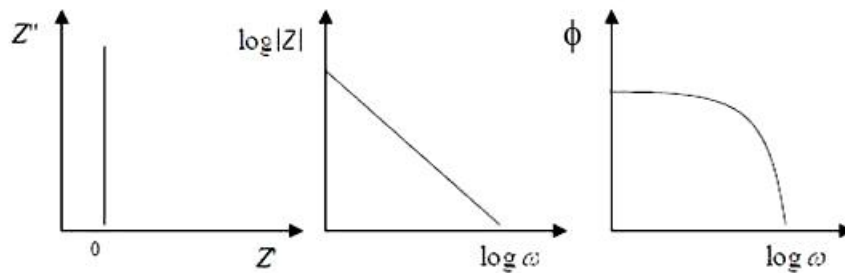
Slika 25. Rezultirajuća struja kod kruga s kondenzatorom

Potencijal i struja osciliraju istom frekvencijom, ali u ovom slučaju su van faze za  $90^\circ$  (Slika 38), te je vidljivo da protok elektrona kroz strujni krug ovisi o  $\omega$  i  $C$ :

$$Z = \frac{|E|}{|I|} = -\frac{i}{\omega C} \quad (50)$$

Dakle, kod kruga samo s kondenzatorom impedancija je (Slika 26): [13, 15]

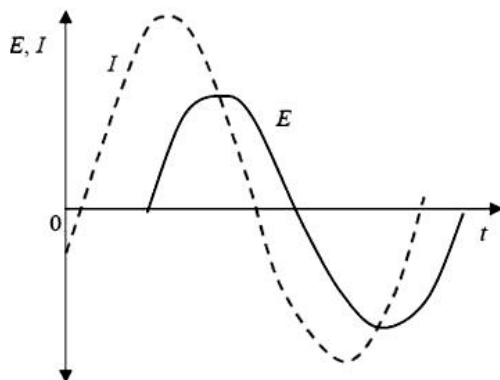
$$Z = 0 - \frac{i}{\omega C} \quad (51)$$



Slika 26. Prikazi impedancije kod kruga s kondenzatorom

### 3.4.3. Krug s induktorom

Induktivno ponašanje se javlja kod baterija i korozivskih sistema. Struja je u induktoru  $90^\circ$  van faze sa padom napona kroz njega, kao i kod kondenzatora, ali je pomak u suprotnom smjeru – struja leži iza potencijala (Slika 27). Kako frekvencija raste, impedancija induktiviteta raste. Ponaša se kao zatvoren krug na niskim frekvencijama, a na visokim postiže visoke vrijednosti impedancije.

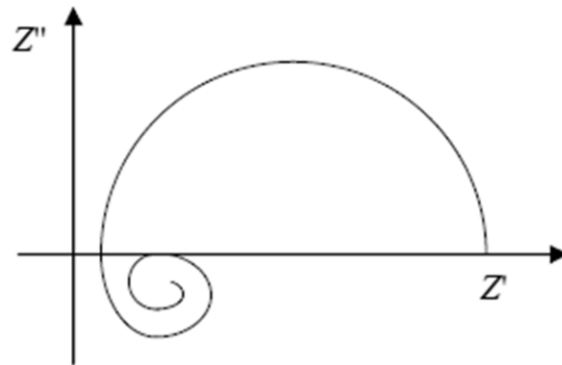


Kod kruga s induktorom impedancija je:

$$Z = 0 + i\omega L \quad (52)$$

Slika 27. Rezultirajuća struja kod kruga s induktorom

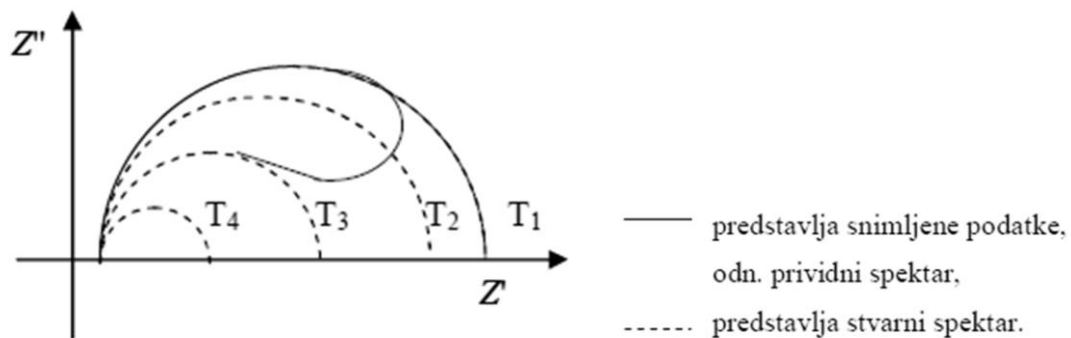
Odziv induktivnog izgleda može biti uzrokovan lošom izvedbom ćelije (Slika 28):



Slika 28. Nyquistov prikaz impedancije pri lošoj izvedbi ćelije

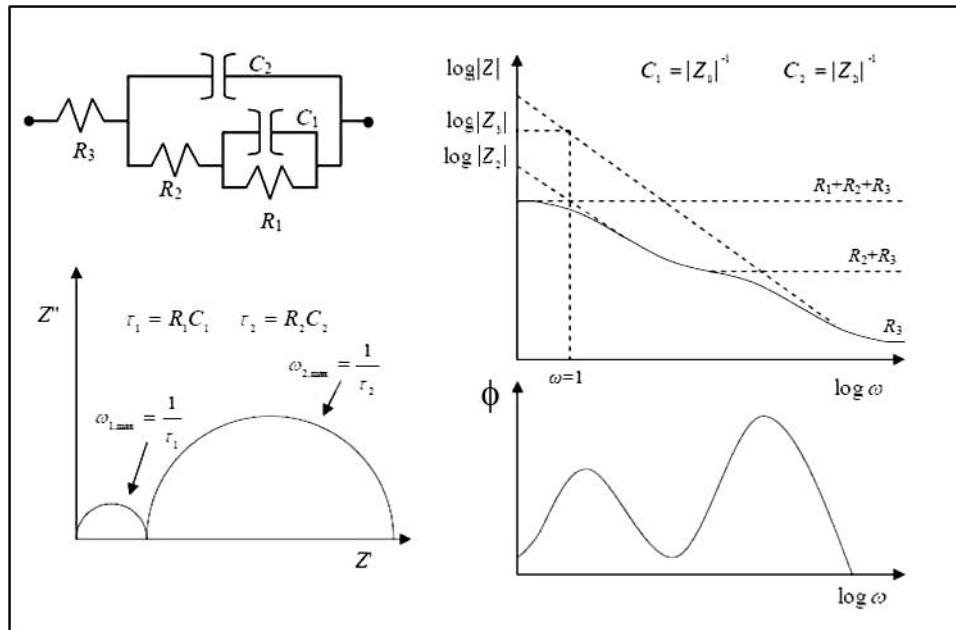
Ovakav visoko frekvencijski induktivitet može biti uzrokovan otpornom referentnom elektrodom, poput komercijalne SCE elektrode s keramičkom fritom. [13]

Odziv induktivnog izgleda također može biti rezultat neuravnoteženog sustava (Slika 29). U slučaju da se mjeri neuravnoteženi sustav sa elektrodom prekrivenom otpornim filmom koji se otapa s vremenom, izgled dijagrama je sljedeći: [13]



Slika 29. Prikaz impedancije pri neuravnoteženom sustavu

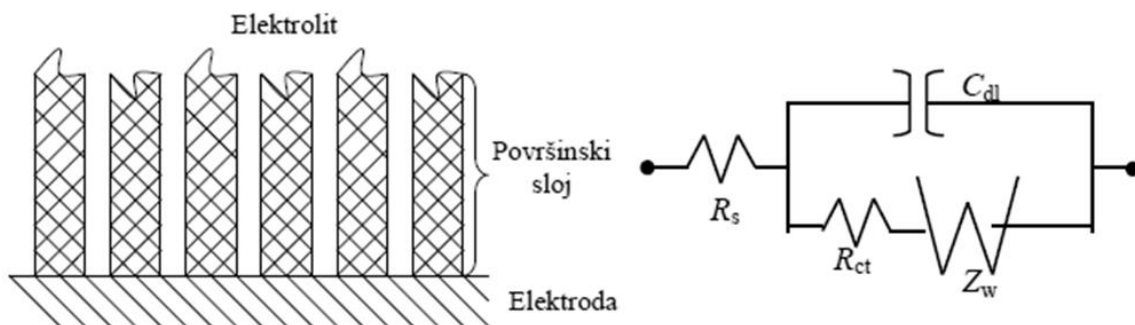
### 3.4.4. Krug sa dvije vremenske konstante



Slika 30. Ekvivalentni krug i impedancijski prikazi za krug s dvije vremenske konstante

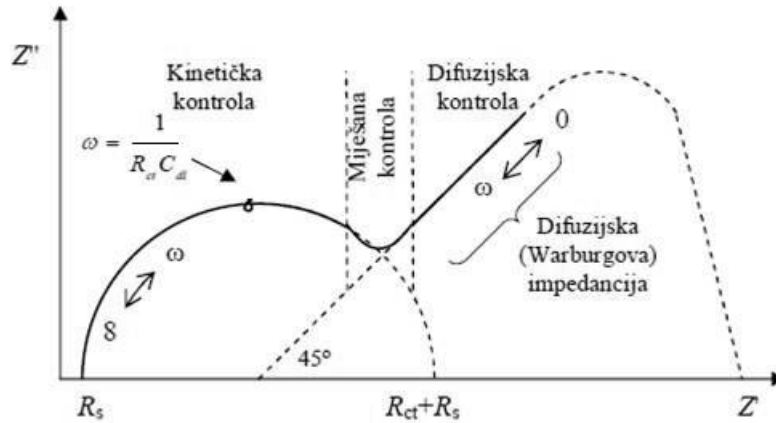
### 3.4.5. Krug sustava procesa pod utjecajem difuzije

Difuzija se javlja kod poroznih elektroda kada se reakcija odvija duboko u porama (Slika 31). Difuzija u najjednostavnijem slučaju može tvoriti tzv. *Warburgovu impedanciju*,  $Z_w$ , što je slučaj difuzije za sustav gdje koncentracija difundirajuće tvari ovisi samo o udaljenosti od elektrode.



Slika 31. Prikaz i ekvivalentni krug sustava procesa pod utjecajem difuzije

Pri visokim frekvencijama amplituda sinusnog vala potencijala je velika, pa je put koji reaktanti prelaze malen, tako da dolaze samo do vanjske površine poroznog sloja, pa Warburgova impedancija nije uočljiva. Pri nižim frekvencijama reaktanti difundiraju sve više u porozni sloj, pa je stoga Warburgova impedancija sve veća (Slika 32). [14]



Slika 32. Warburgova impedancija

Warburgova impedancija je primjer konstantno-faznog elementa jer je fazni kut konstantan i iznosi  $45^\circ$ . To znači da za svaku frekvenciju vrijedi  $Z'_W = Z''_W$ . Iznos Warburgove impedancije, te iznos realne i imaginarne komponente obrnuto su proporcionalni korijenu frekvencije:

$$Z_W = Z'_W = Z''_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - I \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (53)$$

$$|Z| = \sqrt{2 \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}} \quad (54)$$

gdje je  $\sigma$  Warburgova konstanta koja u sebi sadrži informaciju o koncentracijama u masi otopine oksidirane i reducirane vrste i njihovim difuzijskim konstantama  $D_o$  i  $D_R$ . [14]

# EKSPERIMENTALNI DIO

## 4. UREĐAJI, MATERIJALI I METODE

Za provođenje eksperimentalnog dijela ovog rada bilo je potrebno proći kroz više faza, počevši sa izradom same tiskovne forme CtP postupkom, zatim SEM analizom slobodnih površina, mjerenjem pH razvijača s porastom njegove zasićenosti tokom eksperimenta te završivši s impedancijskom analizom slobodnih površina. U tu svrhu korišteni su niže navedeni uređaji i metode.

### 4.1. KORIŠTENI UREĐAJI

Korišteni CtP uređaj za ispis tiskovnih formi bio je Heidelberg Trendsetter PF102 sa slijedećim karakteristikama:

- **Geometrija uređaja:** vanjski bubanj
- **Laser:** 64 laserske diode, 830 nm
- **Veličina tiskovne forme:** 370x450 mm do 940x1160 mm
- **Površina eksponiranja:** 346x450 mm do 916x1160 mm
- **Tiskovna forma:** termalni (IR) fotoaktivni sloj
- **Debljina tiskovne forme:** 0.15 mm do 0.30 mm
- **Rezolucija:** 1200, 2000, 2400, 4000, 2438, 2540 dpi
- **Brzina:** 18 tiskovnih formi /sat (2400 dpi)

Za mjerenje pH vrijednosti razvijača tokom eksperimenta korišten je uređaj WTW GmbH, 330/SET slijedećih karakteristika:

- **Mjerno područje pH:** -2.00 ... 16.00

- **Rezolucija:** 0.01
- **Točnost:**  $0.01 \pm 1d$
- **Općeniti podaci:** ulazni otpor  $>5 \times 10^{12}$  Ohm;  
ulazna struja  $5 \times 10^{-13}$  A;  $<2 \times 10^{-12}$  A na  $25^\circ\text{C}$
- **Elektrode:** podešene po DIN 19262, nulta točka  $\text{pH}=7.0 \pm 0.5$
- **Kalibracija:** u dvije točke - AutoCal TEC WWW tehničke pufer otopine i AutoCal pufer otopine po DIN 19266; u jednoj točki – ConCal s pogodnom bufer otopinom
- **Interval kalibracije:** 1 ... 999 dana (svakih 7 dana)
- **Raspon:** -62 ... -50 mV/pH
- **Asimetrija:** -30 ... +30 mV

Za SEM analizu slobodnih površina korišten je SEM elektronski mikroskop JEOL JMS-T300 s karakteristikama:

- **Rezolucija:** 6nm (30kV, WD= 8 mm)
- **Povećanje:** 15x (WD= 48 mm) ~ 200,000x
- **Signal snimanja:** sekundarni i unatrag raspršeni (*backscattered*) elektroni
- **Optički sustav:**
  - ubrzanje: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 kV
  - poravnanje: mehaničko
  - sustav leća: 3-stupnja
  - struja:  $10^{-12}$  ~  $10^{-7}$  A

Impedancijska mjerenja provedena su u troelektrodnom elektrokemijskom sustavu i pomoću potencioštata sa slijedećim karakteristikama:

- **Radna elektroda:** uzorak, aluminijev oksid
- **Referentna elektroda:** zasićena kalomel elektroda
- **Protuelektrodna elektroda:** ugljik
- **Spektar mjerenja:** 4,00 mHz do 100,00 kHz
- **Površina radne elektrode:**  $1,00 \text{ cm}^2$
- **Potenciostat/Galvanostat:** VersaSTAT 3, Princeton Applied Research, AMETEK
  - Raspon frekvencija: 10  $\mu\text{Hz}$  – 1 MHz
  - Software: Versa Studio
  - Operativna temperatura:  $10^\circ\text{C}$  -  $50^\circ\text{C}$
  - Maksimalna vlažnost zraka: 80%



## 4.2. MATERIJALI I METODE

### 4.2.1. Priprema razvijača

Prilikom procesa razvijanja tiskovnih formi, razvijač prolazi kroz proces regeneracije kako bi što duže ostao dovoljno svjež za kvalitetan proces razvijanja. Ipak, potpuno svjež i regenerirani, već djelomično zasićeni razvijač nemaju potpuno isti utjecaj na površinu tiskovne forme, što će biti vidljivo iz SEM snimaka slobodnih površina.

Razvijač koji se koristi za razvijanje tiskovnih formi sadrži raspršene organske sastojke, koji omogućuju relativno brzo uklanjanje višeslojnog fotoaktivnog sloja s površine aluminijske, bez stvaranja taloga u kupki razvijača [16].

Fotoaktivni sloj na površini CtP pozitivskih tiskovnih formi najčešće se sastoji od dva sloja: gornjeg zaštitnog sloja i oleofilnog polimera, koji se postupkom oslojavanja nanose na površinu aluminijske (aluminijevog oksida). Najčešće je donji sloj samo topiv u razvijaču, a gornji zaštitni sloj se razvijanjem raspršuje u razvijaču. Prema patentima [16-17] razvijači za kemijsku obradu CtP termalnih tiskovnih formi sadrže: vodu, sredstvo za raspršivanje ili više sastojaka za raspršivanje, pufere i organsko otapalo, odnosno smjesu organskih otapala.

Kemijska obrada uzoraka tiskovnih formi za ovo istraživanje provedena je u automatskom uređaju za razvijanje. Razvijanje je provedeno u slijedećim standardiziranim uvjetima:

**Razvijač:** Agfa Eggen V432.1

**Brzina razvijanja:** 0.7-1.2 m/min

**Temperatura kupke:**  $25 \pm 3^\circ\text{C}$

**Trajanje razvijanja:**  $22 \pm 4$  s

**pH razvijača:** 13.05

#### 4.2.2. Priprema uzoraka tiskovnih formi

Ispitivanja su vršena na slobodnim površinama termalnih CtP tiskovnih formi, Agfa Thermostar P970.

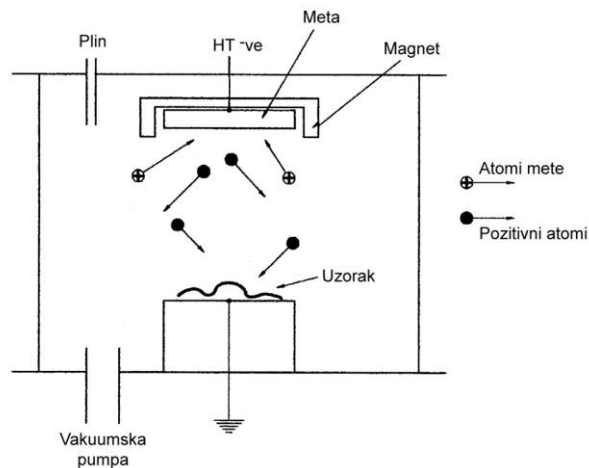
Pripremljeno je 8 uzoraka, od kojih je prvi razvijen u svježem razvijaju, a svi ostali prolaskom vremena - 84 sata - u razvijaju koji je regeneriran, ali je postajao sve više zasićen. Uvjeti razvijanja bili su konstantni, a uzorci su izdvajani iz procesa svakih 12 sati. U istim intervalima mjeren je i pH razvijaja.

Prilikom izrade uzoraka praćena je razina kvalitete tiskovnih formi prema međunarodnim standardima ISO 12218:1997 i ISO 12647-2:2004 [lit]. Prema tim standardima vizualnim praćenjem promjena elemenata slike na površini tiskovnih formi i instrumentalnim mjerenjem polja na kontrolnom klinu (*Fogra Digital Plate Wedge*) [18] svi uzorci pripremljeni za ovo istraživanje zadovoljavali su traženu razinu kvalitete. Nakon uzimanja posljednjeg uzoraka tiskovnih formi za ovo istraživanje, slijedeći uzorci tiskovnih formi razvijani u istoj otopini razvijaja nisu više zadovoljavali definirane standarde.

Kako bi se utjecaj razvijaja i njegove zasićenosti na slobodne površine mogao vizualno prikazati, načinjene su SEM snimke slobodnih površina svih 8 uzoraka pod dva povećanja kako bi se promjena u strukturi što bolje vidjela.

Uzorci materijala koji se snimaju SEM-om moraju biti električki i termalno vodljivi da bi se smanjila ili u potpunosti uklonila količina naboja koja se gomila na površini nevodljivog materijala, budući da nabijanje površine najčešće rezultira dobivanjem nečitkih i neispravnih slika.

U tu svrhu na površinu se nanaša tanak sloj vodljivog materijala (metala) debljine 15 – 30 nm. Nanesen sloj trebao bi biti jednake debljine na cijeloj površini uzorka, neovisno o njenoj strukturi te također ne smije utjecati na kemijski sastav uzorka. Stoga se postupci kemijskog taloženja metala uglavnom ne koriste, već se primjenjuje metoda naporivanja.



Slika 33. Shematski prikaz uređaja za naparivanje

Za potrebe ovih istraživanja uzorci su se oslojavali naparivanjem tankim slojem zlata (Slika 33). Prije postupka naparivanja površina uzorka mora biti izrazito čista i neoštećena. Rezanjem uzorka na određenu veličinu slijedi čišćenje površine u otopini čistog acetona te otopini metanola koji uklanja sva onečišćenja s površine. Uzorci se zatim mehanički učvršćuju za stalak i to najčešće dvostruko ljepljivom vodljivom vrpcom [20].

Vrijeme naparivanja uzoraka tiskovnih formi je iznosilo 60 sekundi (4x15s). Debljina oslojenog zlata može se izračunati iz jednadžbe:

$$d = K \cdot I \cdot V \cdot t \quad (55)$$

Pri čemu su:

- $d$  - debljina sloja u Å,
- $K$  - eksperimentalno određena konstanta na temelju metala koji se nanosi, plina, udaljenosti targeta i uzorka (45 mm). Za zlato i argon iznosi  $K = 0.17$ ,
- $I$  - struja (mA),
- $V$  - napon (1 kV),
- $t$  - vrijeme naprašivanja (s).

Prema uvjetima napanjanja, uzorci tiskovnih formi su bili oslojeni slojem zlata debljine 30nm (0,5nm/s).

Metoda koja je također korištena u ovom istraživanju u svrhu analize slobodnih površina jest elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). Korištena je u svrhu analize dielektričnih svojstava aluminijevog oksida te daje kvantitativnu ocjenu kapaciteta oksidnog sloja u kontaktu s vodenim medijem (elektrolitom).

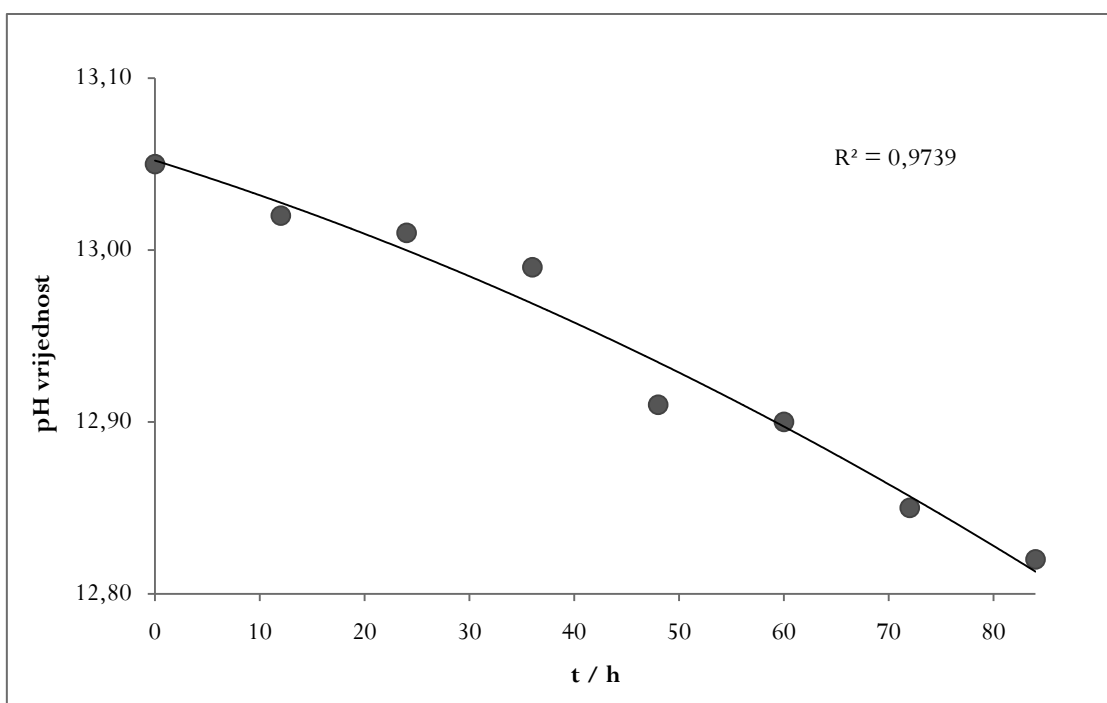
Uzorci tiskovnih formi koji se pripremaju za mjerenje spektara impedancije moraju imati iznimno čistu površinu zbog osjetljivosti ove metode. I najmanje onečišćenje na površini uzoraka može utjecati na velike oscilacije u rezultatima. U tom slučaju mjerenje se najčešće mora ponoviti, što je izrazito nepovoljno zbog duljine mjerenja svakog uzorka (30 minuta do sat vremena).

U svrhu mjerenja impedancije uzorci se izrezuju na veličinu kruga promjera 1 cm i postavljaju u stalak. Stalak se postavlja u ćeliju na mjesto predviđeno za radnu elektrodu. Površina uzorka izložena elektrolitu je 1 cm<sup>2</sup>. Definiran je spektar mjerenja od 4,00 mHz do 100,00 kHz, a elektrolit je 3,5%-tna otopina kalijevog sulfata. Uzorci su podvrgnuti izmjeničnom naponu male amplitude, te dolazi do protoka izmjenične struje pri kojem se javlja otpor – impedancija. Na graničnoj fazi metal – elektrolit dolazi do pojave električnog 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 viškom iona suprotnog naboja na strani otopine. Količina naboja funkcija je elektrodnog potencijala i kao takva predstavlja kondenzator [8]. Mjerenja su provedena u ravnotežnom stanju od 15 min.

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. PROMJENE pH VRIJEDNOSTI RAZVIJAČA

Promjena u pH vrijednosti razvijača mjerena je pH metrom WTW GmbH, 330/SET. Uzorci razvijača su praćeni od pripremljene čiste otopine razvijača, u intervalima od 12 h, sve do isteka 84 sata.



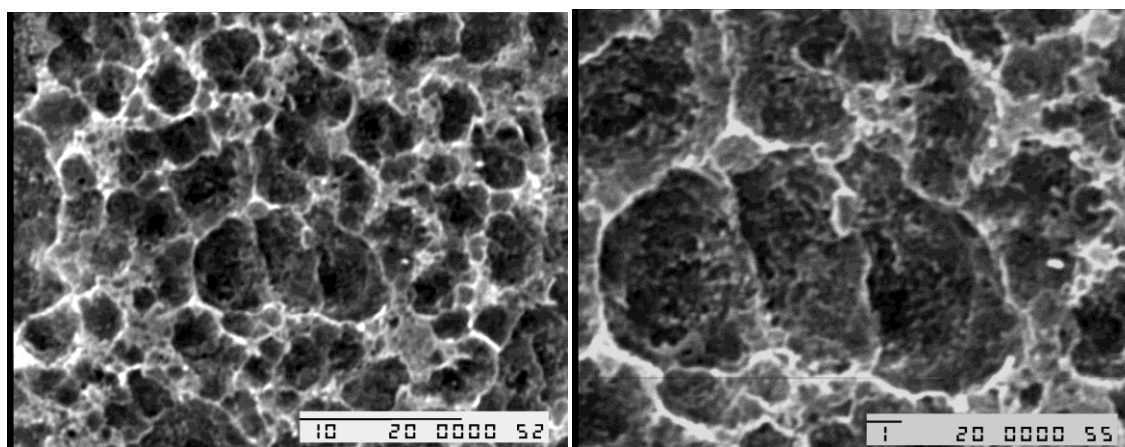
Slika 34. Dijagram ovisnosti pH vrijednosti razvijača o vremenu

Iz dijagrama (Slika 34) je vidljivo da se pH vrijednost razvijača u intervalima uzimanja smanjuje. Početna pH vrijednost bila je 13,05, a završna, nakon 84 sata, je 12,82. Ipak, otopina i dalje zadržava izrazita lužnata svojstva. Dobivena krivulja aproksimirana je polinomom drugog stupnja.

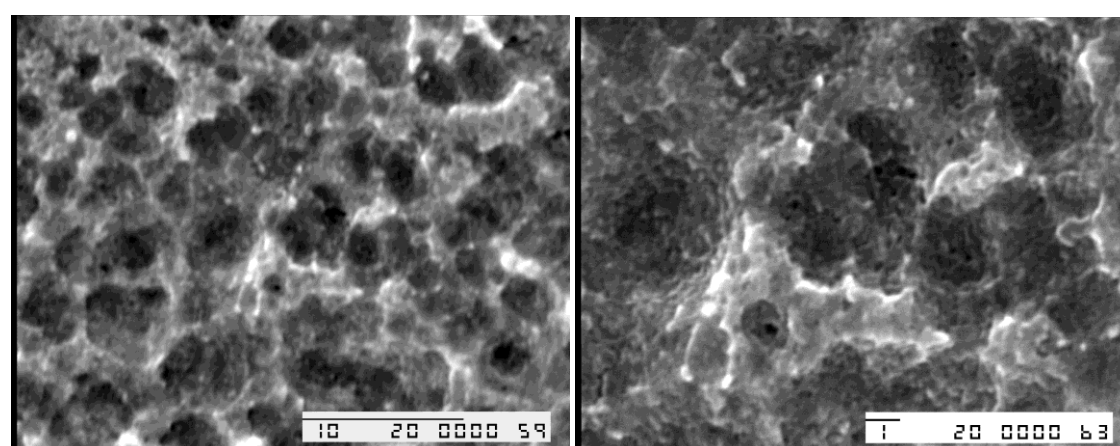
Zbog svojstva amfoternosti, aluminijev oksid će se do nekog stupnja otapati u lužnatoj otopini razvijača. Starenjem razvijača, lužnatost mu se smanjuje te će uslijed toga s vremenom i otapanje površinske strukture aluminijevog oksida biti manje izraženo.

## 5.2. REZULTATI SEM ANALIZE SLOBODNIH POVRŠINA

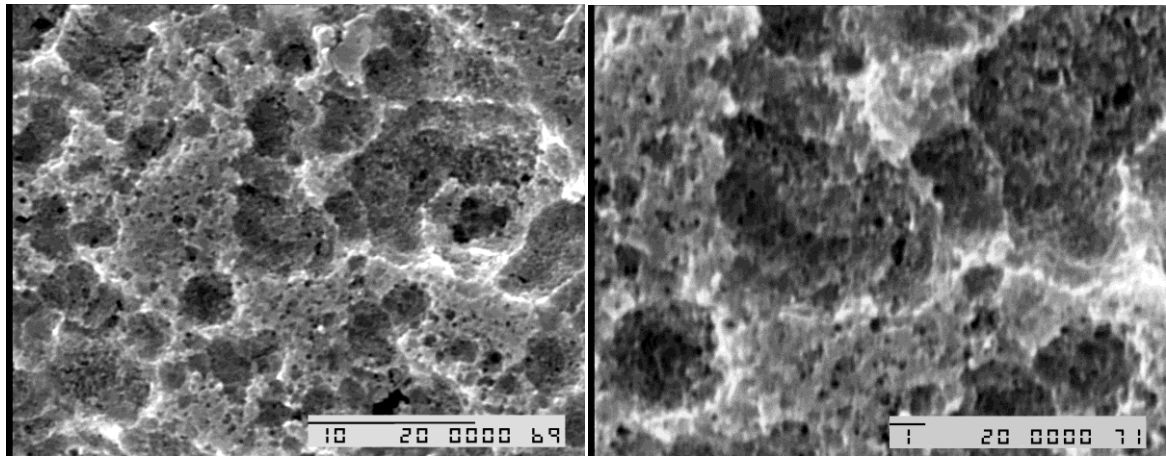
Snimke načinjene SE mikroskopom pokazuju utjecaj razvijača na slobodne površine tiskovnih formi. Na slijedećim slikama prikazane su snimke neoslojene ploče, te svih 8 uzoraka. Uzorci su snimljeni s povećanjima od 3500x i 7500x.



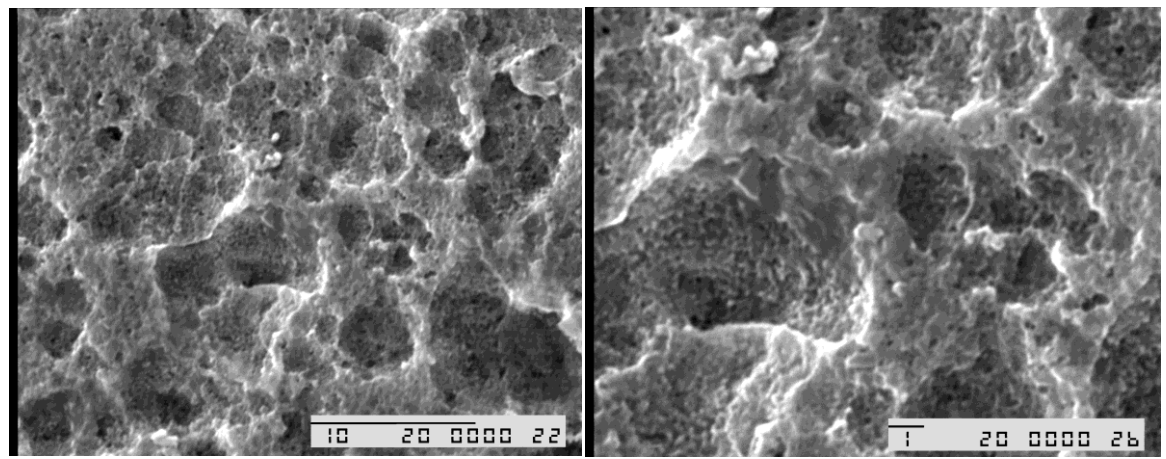
*Slika 35. Uzorak 0 (neoslojena tiskovna forma): lijevo - povećanje 3500x i desno - povećanje 7500x*



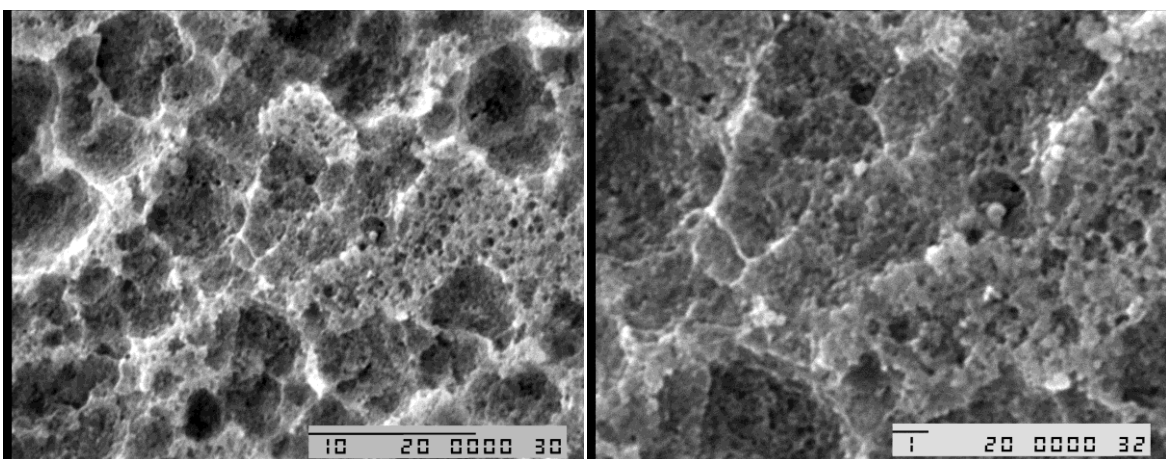
*Slika 36. Uzorak 1: lijevo - povećanje 3500x i desno - povećanje 7500x*



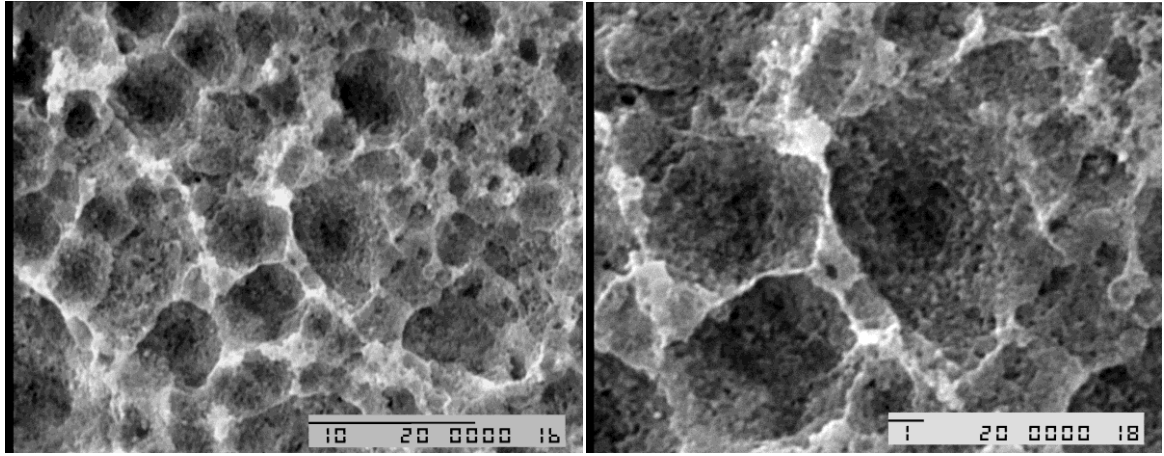
*Slika 37. Uzorak 2: lijevo - povećanje 3500x i desno - povećanje 7500x*



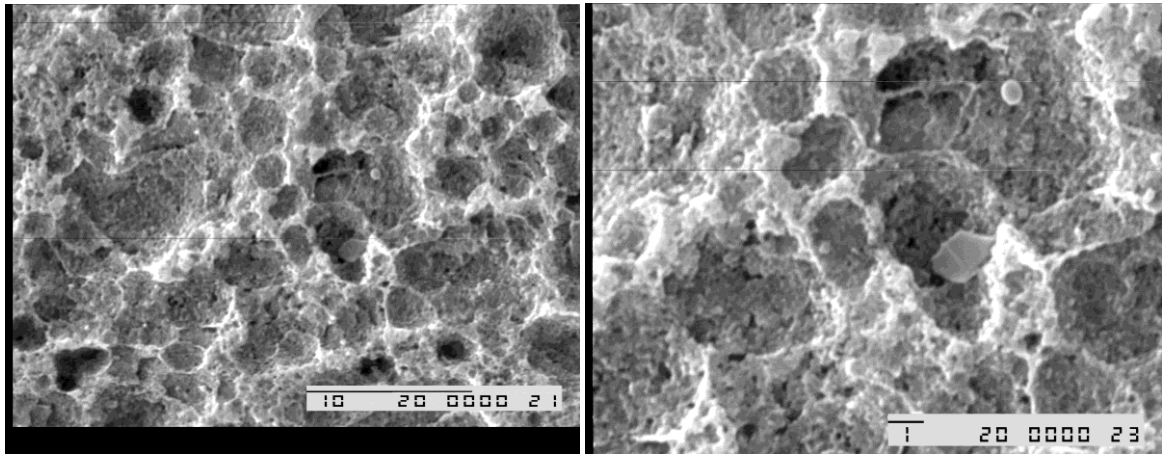
*Slika 38. Uzorak 3: lijevo - povećanje 3500x i desno - povećanje 7500x*



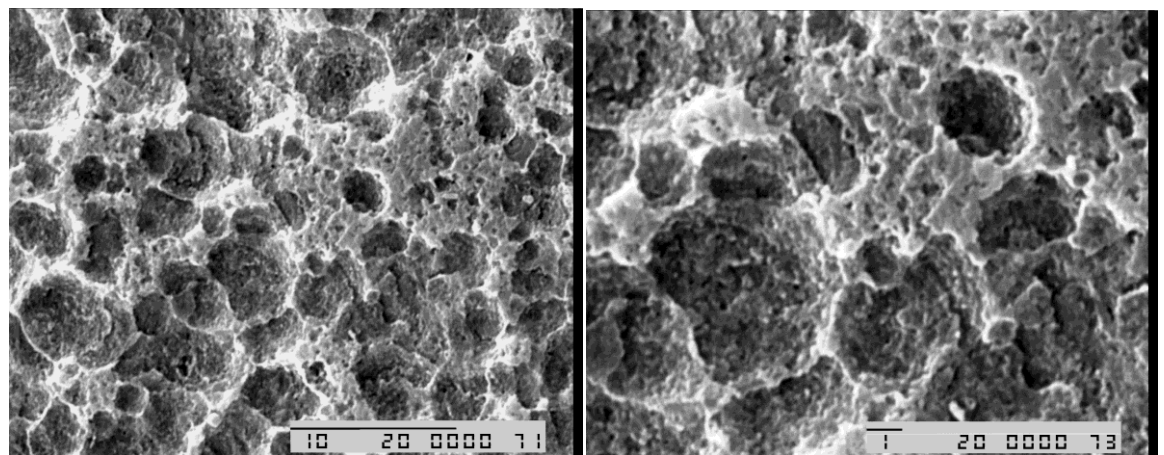
*Slika 39. Uzorak 4: lijevo - povećanje 3500x i desno - povećanje 7500x*



*Slika 40. Uzorak 5: lijevo - povećanje 3500x i desno - povećanje 7500x*

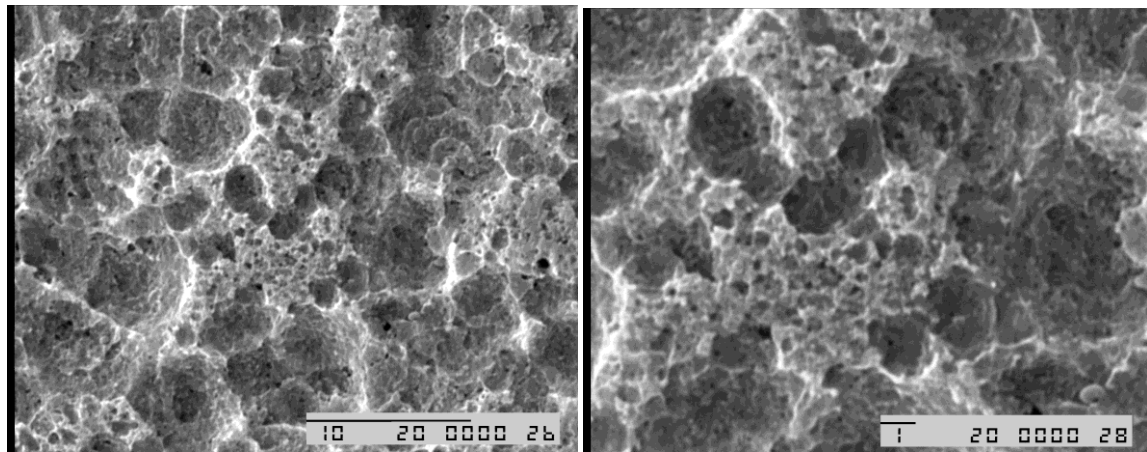


*Slika 41. Uzorak 6: lijevo - povećanje 3500x i desno - povećanje 7500x*



*Slika 42. Uzorak 7: lijevo - povećanje 3500x i desno - povećanje 7500x*





*Slika 43. Uzorak 8: lijevo - povećanje 3500x i desno - povećanje 7500x*

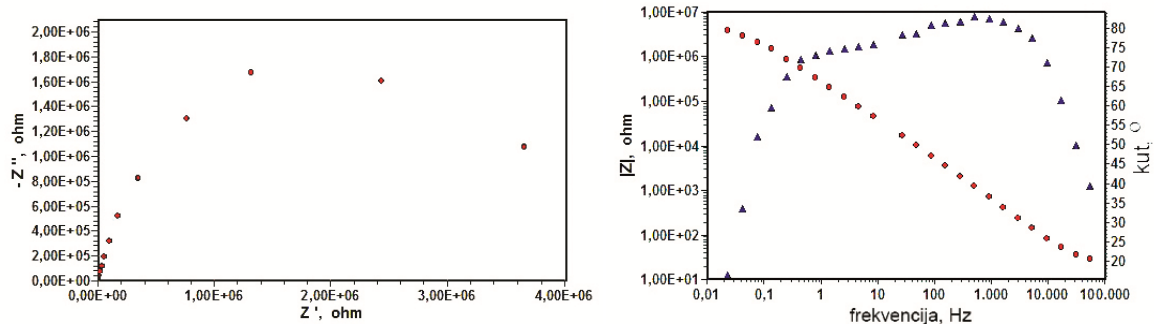
Iz prikazanih snimaka (Slika 35 – 43) jasno je vidljivo da razvijatelj u velikoj mjeri utječe na strukturu slobodnih površina. Slika 35 prikazuje neoslojenu tiskovnu formu koja nije podvrgnuta djelovanju razvijajača, te je veoma jasno vidljiva razlika između te Slike 35 i Uzorka 1 (Slika 36), koji je razvijen u potpuno svježem razvijajuču. Vidljivo je da je došlo do otapanja vrhova koji čine poroznu, spužvastu strukturu aluminijevog oksida. Veličina pora, kao i njihova struktura je smanjena, dubine su smanjene, kao i istaknuti šiljci iz strukture. Time je jasno vidljivo svojstvo amfoternosti aluminijevog oksida, odnosno mogućnost otapanja u lužnatoj otopini.

Daljnja vizualna analiza uzoraka razvijenih razvijajem koji sve više gubi na svježini pokazuje nastavak procesa zaglađivanja površine, što je vrlo jasno vidljivo na Uzorku 2. Uzorak 3 prikazuje daljnje smanjenje dubine kratera, nema više oštih vrhova te se površina dodatno zaravnjuje. Na Uzorku 4 vidljivo je da se proces djelovanja razvijajača na površine počinje ciklički ponavljati, tj. otapanjem strukture aluminijevog oksida nastaju nove udubine i vrhovi, iako daleko plići nego na neoslojenoj tiskovnoj formi. Uzorci 5, 6, 7 i 8 prikazuju upravo ponovljenu etapu procesa otapanja vrhova i zaglađivanja površine. Uzorak 8 posjeduje kratere koji su veći od onih na neoslojenoj ploči, gdje im je širina iznosila od 1 – 3  $\mu\text{m}$ , ali su zato znatno plići. Uz to je površina Uzorka 8 daleko glađa od površine neoslojene ploče te je oštih vrhova znatno manje.

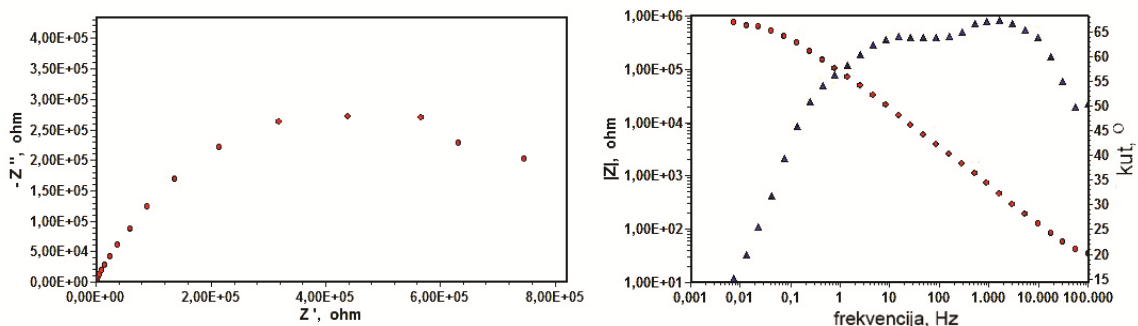
### 5.3. ANALIZA SPEKTRA IMPEDANCIJE SLOBODNIH POVRŠINA

Metoda korištena u ovom istraživanju u svrhu ispitivanja dielektričnih svojstava aluminijevog oksida bila je elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Pomoću nje bilo je moguće provesti kvantitativnu ocjenu kapaciteta u slojevima koji su bili u kontaktu s vodenim medijem.

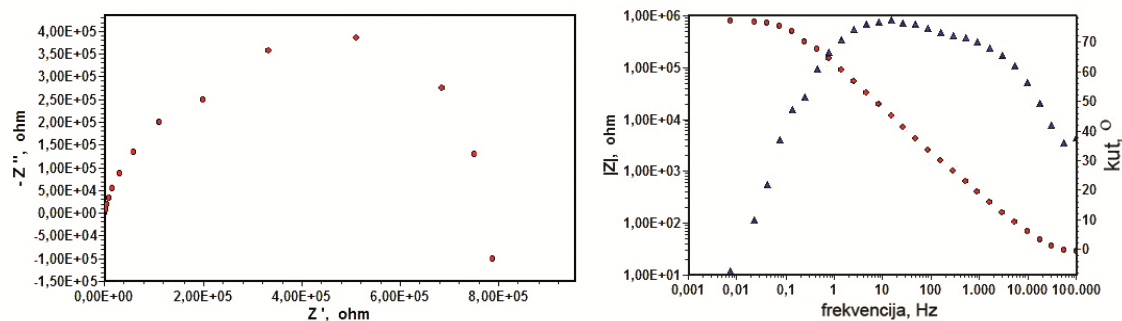
Rezultati spektara impedancije promatranih uzoraka prikazani su u slijedećim dijagramima: *Nyquistov prikaz*, gdje su rezultati prikazani kao ovisnost imaginarne komponente impedancije,  $Z''$ , o realnoj komponenti,  $Z'$  za svaku pojedinu frekvenciju, *Bodeov-fazni prikaz*, gdje rezultati povezuju fazni kut  $\varphi$  s frekvencijom  $f$ , te *Bodeov prikaz*, gdje su rezultati prikazani kao odnos apsolutne vrijednosti impedancije i frekvencije,  $f$ . Rezultati su prikazani za uzorke sa specifičnim krivuljama (Slike 44 – 49), odnosno, prikazani su spektri impedancije za uzorke: Uzorak 0 (neoslojena aluminijska folija), te Uzorci 1, 2, 4, 6, i 8.



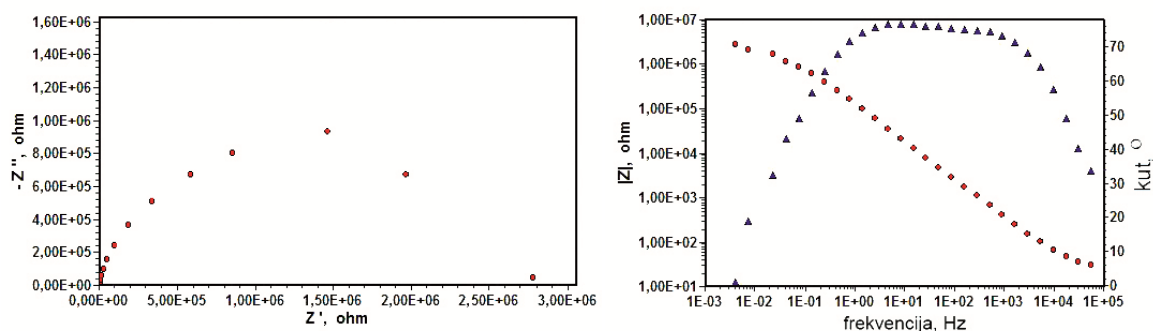
Slika 44. Spektar impedancije Uzorka 0 - lijevo: Nyquist prikaz, desno: Bode i Bode-fazni



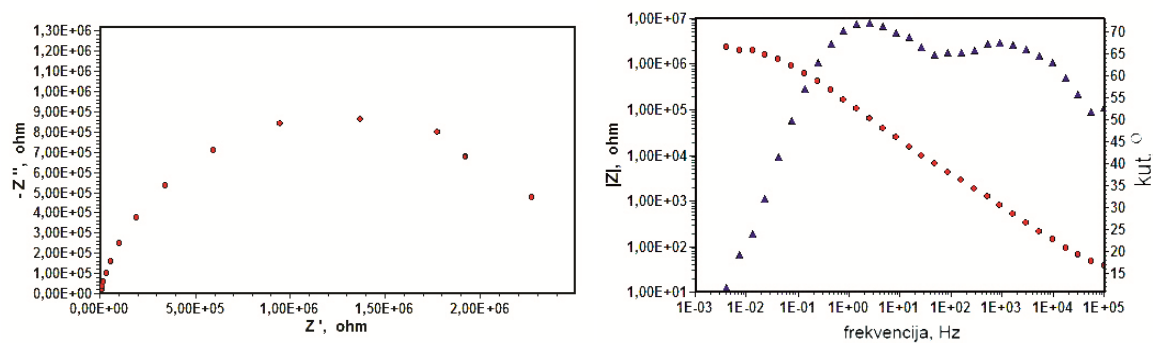
Slika 45. Spektar impedancije Uzorka 1 - lijevo: Nyquist prikaz, desno: Bode i Bode-fazni



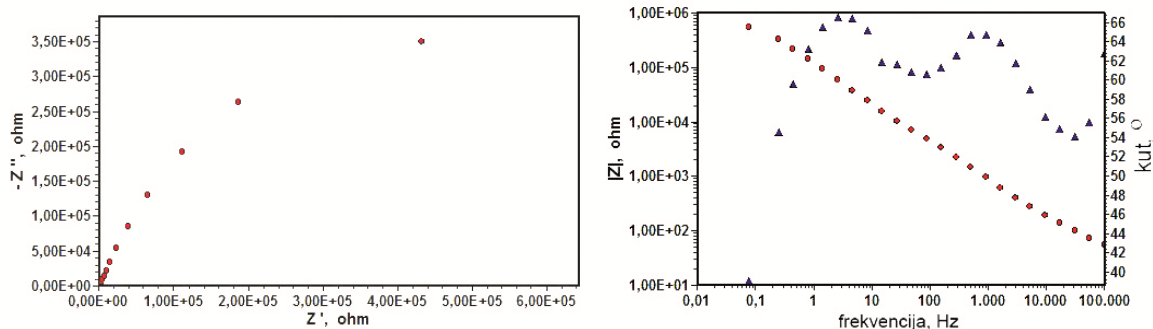
Slika 46. Spektar impedancije Uzorka 2 - lijevo: Nyquist prikaz, desno: Bode i Bode-fazni



Slika 47. Spektar impedancije Uzorka 4 - lijevo: Nyquist prikaz, desno: Bode i Bode-fazni



Slika 48. Spektar impedancije Uzorka 6 - lijevo: Nyquist prikaz, desno: Bode i Bode-fazni



Slika 49. Spektar impedancije Uzorka 8 - lijevo: Nyquist prikaz, desno: Bode i Bode-fazni

Iz dobivenih rezultata spektara impedancije, prikazanih na dijagramima na Slikama 44 – 49, vidljivo je da dolazi do promjena u otporu aluminijskog sloja u korelaciji s promjenom uvjeta razvijanja. Promjene su najbolje uočljive na Nyquist dijagramima, ali vidljive su i na Bode i Bode-faznim dijagramima. Struktura slobodnih površina, tj. aluminijevog oksida na tiskovnim formama daje spektar impedancije tipičan za anodne slojeve [20].

Kako Nyquist-dijagram prikazuje odnos veličina imaginarnog  $Z''$  i realne impedancije  $Z'$  na dijagramu se vidi da nominalni uzorak tiskovne forme (Uzorak 0) daje najveće vrijednosti spektra impedancije. Razvijanjem u svježe pripremljenom razvijaju (Uzorak 1) spektar impedancije se značajno smanjuje, te se različito mijenja u ovisnosti o uvjetima razvijanja tiskovnih formi. Na Uzorcima 4 i 6 vidljivo je određeno povećanje vrijednosti, da bi na posljednjem promatranom Uzorku 8 vrijednost impedancije poprimila niže vrijednosti, ekvivalentne vrijednostima izmjerenim na Uzorku 1. Prema tim rezultatima se može uočiti u kojoj mjeri i na koji način uvjeti razvijanja tiskovnih formi utječu na promjenu u otporu površinske strukture aluminijevog oksida.

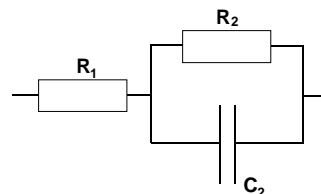
U Bode i Bode-faznom prikazu vidljiva je promjena ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije o frekvenciji mjerenja, kao i vrijednosti faznog kuta (Slika 44 - 49). Kao što se vidi na dijagramu, najviše vrijednosti su izmjerene na nominalnom uzorku Uzorak 0. Razvijanjem se apsolutne vrijednosti impedancije u određenoj mjeri mijenjaju, a promjene su nešto više izražene u području nižih i srednjih frekvencija (0,01 do 10 Hz). Ako se detaljnije promotri navedeno područje, može se primijetiti da dolazi do značajnije promjene između Uzorka 0 i Uzorka 1 (razvijanog u prvoj fazi istraživanja), manjih

promjena u središnjoj fazi uzimanja uzoraka, te određenog pomaka na zadnjem promatranom uzorku prema nižim apsolutnim vrijednostima impedancije. Također je vidljivo da su najveće vrijednosti faznog kuta između struje i napona izmjerene u području srednjih i viših frekvencija. Najveće vrijednosti su izmjerene na nominalnom Uzorku 0, te je, kao i na prethodnim prikazima, vidljivo značajnije smanjenje vrijednosti faznog kuta mjerenjem na Uzorku 1, razvijenom u svježe pripremljenom razvijaču. U srednjoj fazi izdvajanja i promatranja uzoraka tiskovnih formi vidljive su različite oscilacije u vrijednostima, a na posljednjem promatranom uzorku (Uzorak 8) izmjerene su najniže vrijednosti faznog kuta u području viših frekvencija.

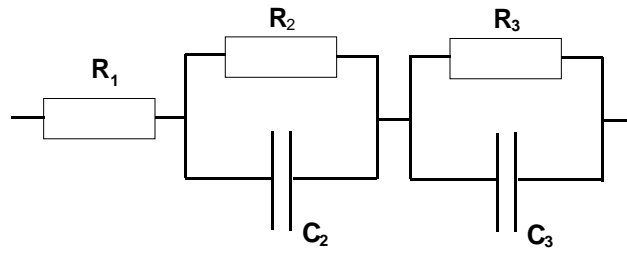
Kako je prije navedeno, moguće je rezultate elektrokemijske impedancije staviti u korelaciju s djelovanjem električnih elemenata poput kondenzatora i otpornika. Na taj se način dobivene korelacije mogu upotrijebiti za modeliranje realnih elektrokemijskih sustava.

Za ovo istraživanje i modeliranje elektrokemijskih sustava izdvojeni su karakteristični uzorci tiskovnih formi, dakle, neoslojeni uzorak aluminijske folije (Uzorak 0), uzorak tiskovne forme razvijen u svježe pripremljenom razvijaču (Uzorak 1) i posljednji promatrani uzorak tiskovne forme (Uzorak 8).

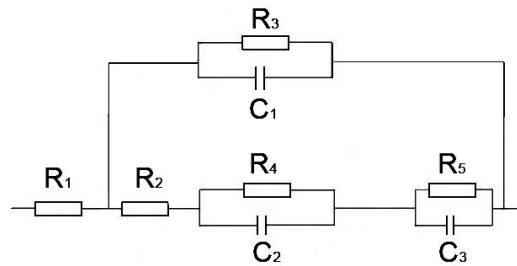
Iskustvo Instituta Fogra s programom za simulaciju Equivalent Circuit (Universität Twente) [21] rezultiralo je modelima za simulaciju: ekvivalentni strujni krug (A), za anodizirani sloj (1 sloj) i ekvivalentni strujni krug (B), za obrađeni (razvijen u lužnatoj otopini) anodizirani sloj (2 sloja) (Slike 50a i 50b).



*Slika 50a. Strujni krug (A)*



Slika 50b. Strujni krug (B)



Slika 51. Strujni krug (C)

Pri čemu su:  $R_1$  - omski otpor elektrolita i osnovnog metala,  $R_2$  - omski otpor anodiziranog aluminijevog oksidnog sloja [20],  $C_2$  - 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.

Element  $Q$  koji se pojavljuje u modeliranju strujnih krugova B i C (Slike 52 – 61) predstavlja element strujnih sklopova prisutan u realnim sistemima (strujnim krugovima). Konkretno, prisutan je u slučajevima u kojima Nyquist dijagram prikazuje polukrug, ali sa centrom u negativnom dijelu  $X$  osi, što se dešava uslijed nehomogenosti dijelova promtranog sistema, odnosno disperziji nekih fizikalnih vrijednosti u sistemu.

Matematički,  $Q$  ima numeričku vrijednost admitancije  $\frac{1}{|Z|}$ , izražen formulom:

$$\frac{1}{Z} = Y = Q (i\omega)^n, \quad (55)$$

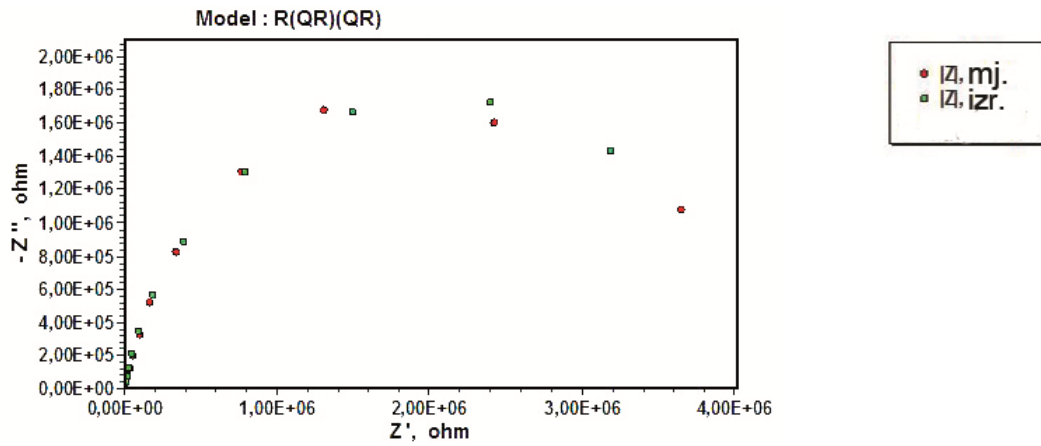
gdje je vrijednost  $\omega$  izražena u rad/s. U slučaju kada je  $n = 1$ , jednadžba (55) prelazi u formulu za impedanciju kondenzatora,

$$\frac{1}{Z} = Y = Qi\omega = Ci\omega. \quad (56)$$

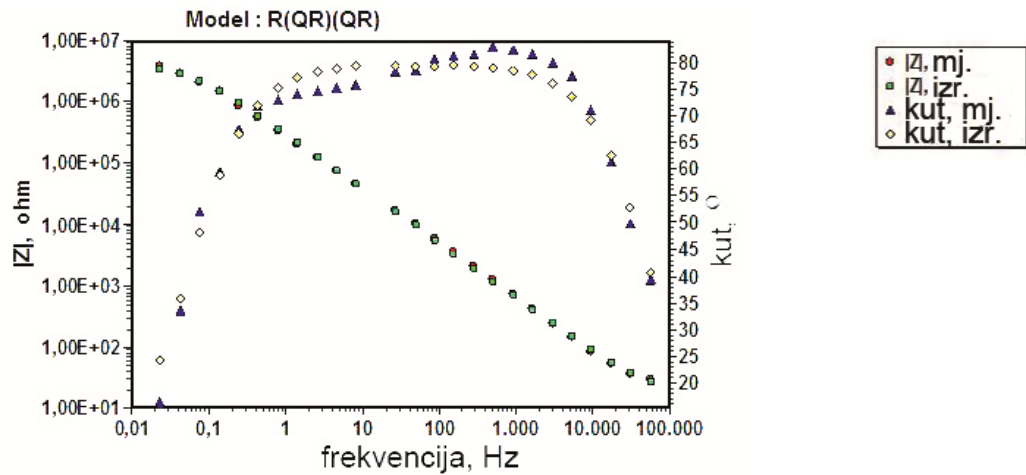
S obzirom na dosadašnja istraživanja [19] pokazalo se da strujni krug B odgovara modeliranju uzorka 0, a ostali uzorci (1 i 8) pokazali su da se promjene u slojevima najbolje mogu modelirati simulacijom kruga C (Slika 51), pri čemu su:  $R_1$  otpor elektrolita,  $R_2$  otpor siliranog sloja,  $C_1$  i  $R_3$  kapacitet i otpor bočnog zida pore,  $C_2$  i  $R_4$  kapacitet i otpor baze pore, a  $C_3$  i  $R_5$  kapacitet i otpor barijernog sloja.

Iz tog razloga su simulacije za promatrane uzorke tiskovnih formi provedene na način da su u prvoj fazi simulacije Uzorci 0, 1 i 8 simulirani modelom B (Slike 52-57). Nakon analize dobivenih rezultata simulacije i pokušaja simulacije s većim brojem modela koji bi pojasnili promjene u sloju aluminijevog oksida uslijed procesa razvijanja, zaključeno je da model C najbolje odgovara za razvijene uzorke tiskovne forme (Slike 58-61). Simulacije strujnih krugova za ovaj rad provedene su PAR ZSimp programskom podrškom [22].

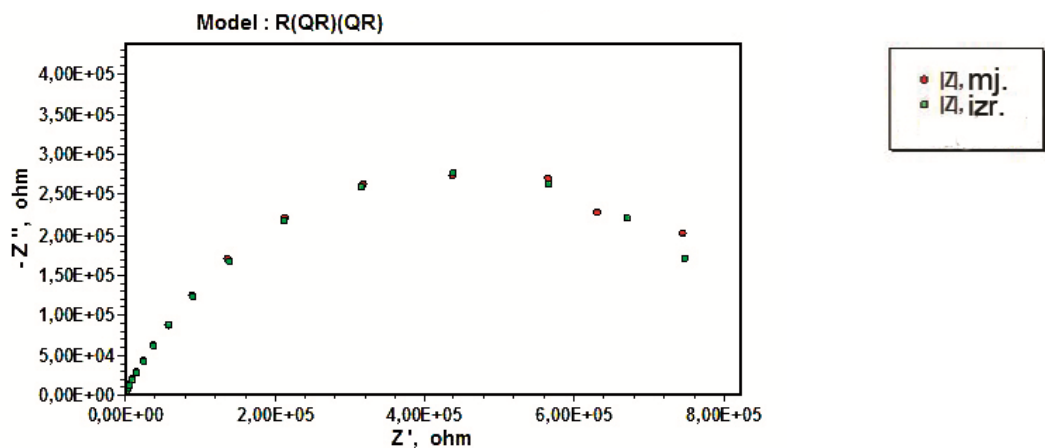
Crvenim točkama na dijagramima prikazane su apsolutne vrijednosti impedancije izmjerene na uzorcima, a zelenima vrijednosti dobivene simulacijom određenog strujnog kruga. Također, na Bode prikazima plavom bojom označene su vrijednosti faznog kuta izmjerene na uzorcima, dok su žutom označene vrijednosti dobivene simulacijom strujnog kruga.



Slika 52. Nyquist prikaz za simulaciju kruga B na Uzorku 0

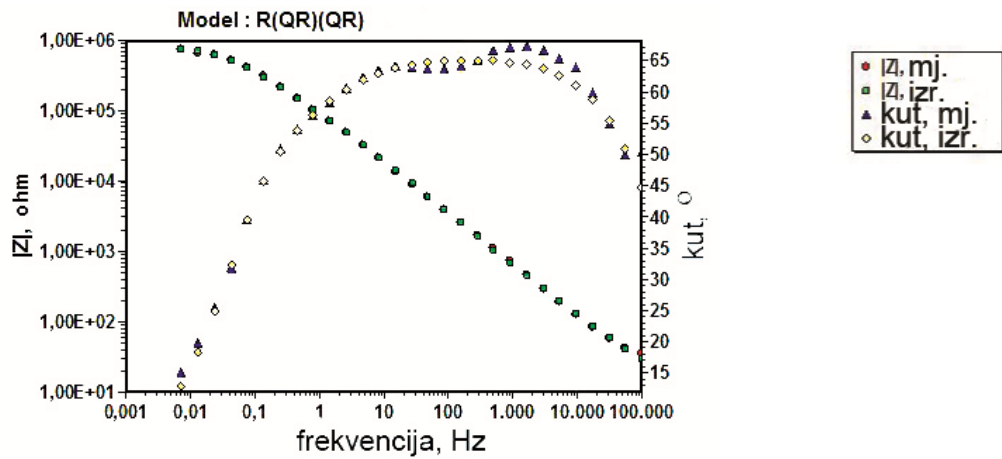


Slika 53. Bode prikazi za simulaciju kruga B na Uzorku 0

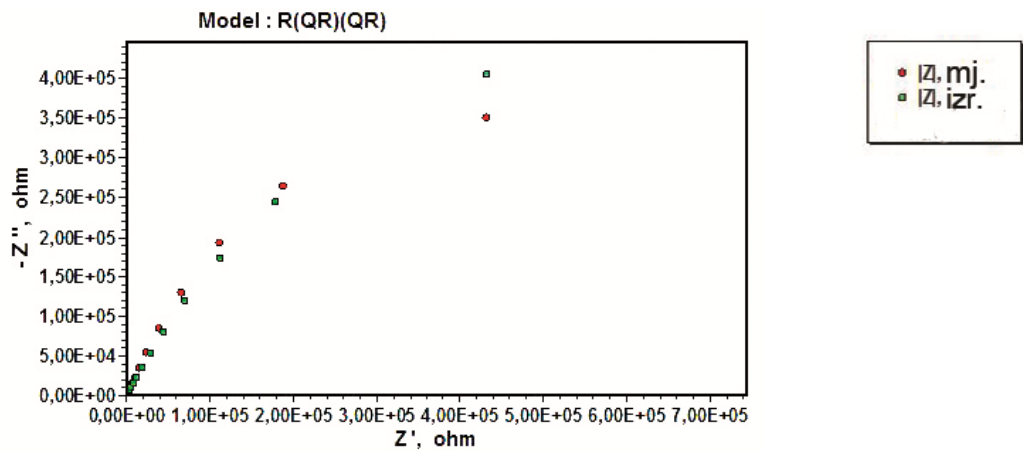


Slika 54. Nyquist prikaz za simulaciju kruga B na Uzorku 1

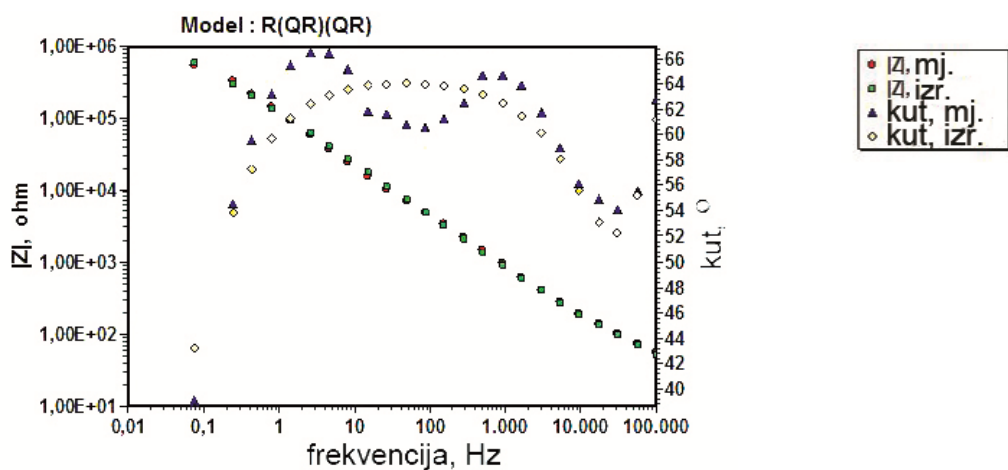




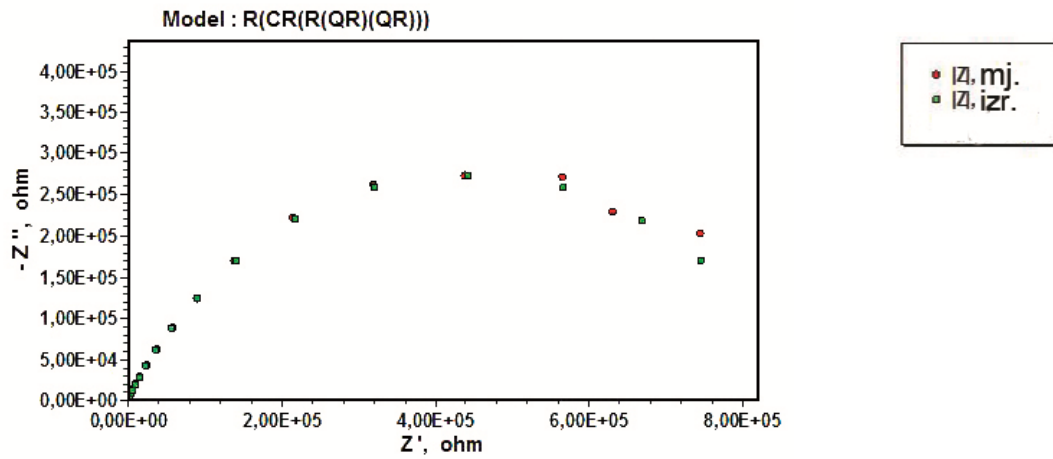
Slika 55. Bode prikazi za simulaciju kruga B na Uzorku 1



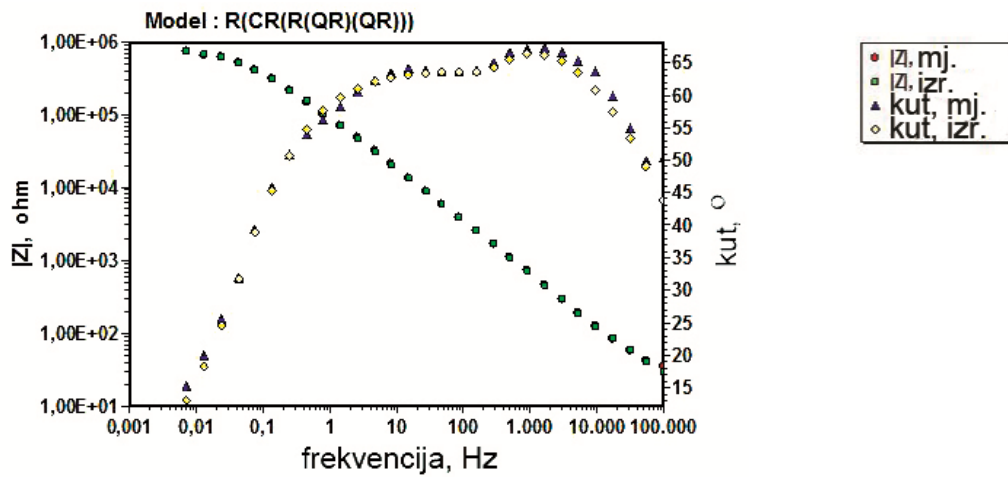
Slika 56. Nyquist prikaz za simulaciju kruga B na Uzorku 8



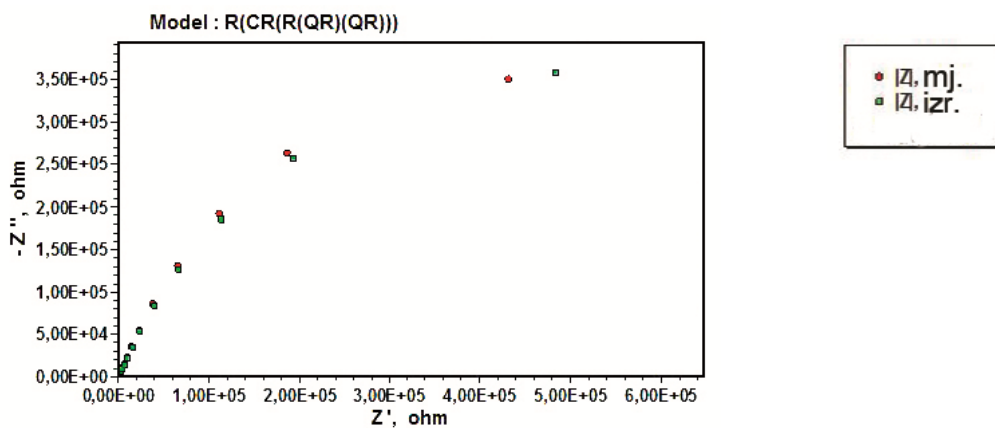
Slika 57. Bode prikazi za simulaciju kruga B na Uzorku 8



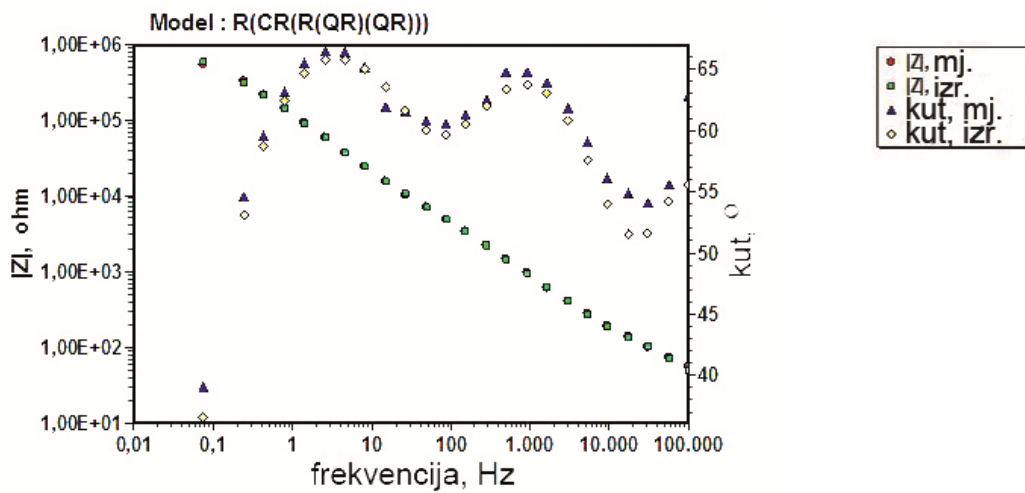
Slika 58. Nyquist prikaz za simulaciju kruga C na Uzorku 1



Slika 59. Bode prikazi za simulaciju kruga C na Uzorku 1



Slika 60. Nyquist prikaz za simulaciju kruga C na Uzorku 8



Slika 61. Bode prikazi za simulaciju kruga C na Uzorku 8

Pregledom Slika 52 – 61 može se lako uočiti da je impedancijski spektar modela C najbližnji impedancijskom spektru ispitivanih Uzoraka 1 i 8, za razliku od jednostavnog modela B koji je prikladan za Uzorak 0.

## 6. ZAKLJUČCI

U ovom istraživanju promatran je utjecaj otopine razvijača na površinska svojstva aluminijevog oksida ofsetne tiskovne forme. Predmet ovog rada su bile CtP termalne tiskovne forme, s obzirom da su jedne od najzastupljenijih tiskovnih formi na našem tržištu. Za ispitivanje su korištene metoda SEM analize i elektrokemijske impedancijske spektroskopije aluminijevog oksida koji čini slobodne površine na tiskovnim formama, te mjerenja pH vrijednosti uzoraka razvijača. Tim metodama su vizualno i kvantitativno praćene i objašnjene promjene na uzorcima koje se događaju uslijed procesa razvijanja tiskovnih formi. Također, rezultati elektrokemijske impedancije korelirani su s djelovanjem električnih elemenata, kondenzatora i otpornika, te su dobiveni električni sklopovi za modeliranje realnih elektrokemijskih sustava.

Ispitivanja provedena u ovom radu pokazala su da je utjecaj razvijača na kvalitetu slobodnih površina, iako je proces razvijanja standardiziran, značajan. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti slijedeće:

- Tokom procesa razvijanja dešavaju se neželjene promjene na strukturi aluminijevog oksida koje su izraženije u svježem razvijaču upravo zbog svojstva amfoternosti aluminijevog oksida. Starenjem razvijača, pH vrijednost mu pada (sa 13.05 na 12.82), pa tako otapanje aluminijevog oksida postaje slabije izraženo.
- Prilikom procesa razvijanja dolazi do hidratizacije bezvodnog aluminijevog oksida, te dolazi do *siliranja*, odnosno degradacije, aglomeracije i zatvaranja pora u strukturi, što je vidljivo na SEM snimkama.
- Elektrokemijska metoda impedancijske spektroskopije pokazala se kao relevantna metoda u otkrivanju i karakterizaciji dielektričnih svojstava i promjena u površinskoj strukturi oksidnih prevlaka.
- Modeliranjem realnih elektrokemijskih sustava pokazalo se da se strujni krug  $R(QR)(QR)$  može primijeniti za simulaciju neoslojenih, neobrađenih uzoraka aluminijskih folija, a da se za simulaciju površina aluminijevog oksida na tiskovnim formama razvijenim u otopini razvijača može primijeniti složeniji  $R(CR(R(QR)(QR)))$  strujni krug.

Prikazani rezultati ovog istraživanja, kao i definirani zaključci proširili su dosadašnja saznanja o površinskoj strukturi i površinskim pojavama na CtP tiskovnim formama. Analiza i utvrđivanje mehanizma promjena koje se događaju u strukturi aluminijevog oksida doprinose boljem tumačenju i razumijevanju stabilnosti slobodnih površina u reprodukcijском procesu. Definiranje dielektričnih svojstava oksidnih prevlaka na tiskovnim formama te modeliranje realnog strujnog kruga predstavljenog u ovom radu omogućuje proširenje metodologije izučavanja poroznih i hrapavih površinskih struktura ofsetnih monometalnih tiskovnih formi.

## 7. LITERATURA

- [1] Kumar M., *Standardizacija izrade i eksploatacija tiskovne forme za plošni tisak*, Viša grafička škola, Zagreb, 1978.
- [2] Kipphan H., *Handbook of Print Media*, Springer, Berlin, 2001
- [3] <http://www.ziljak.hr/tiskarstvo/tiskarstvo07/PojedinacniRadovi07/GojoCLANAK07.html>
- [4] <http://www.patentgenius.com/patent/4614571.html>
- [5] <http://www.freepatentsonline.com/5395489.html>
- [6] <http://www.freepatentsonline.com/4272342.html>
- [7] <http://prelog.chem.pmf.hr/~ernest/3302/elektrokemija.pdf>
- [8] Potter E.C., *Elektrokemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1968.
- [9] [http://hr.wikipedia.org/wiki/Električna\\_struja](http://hr.wikipedia.org/wiki/Električna_struja)
- [10] [http://hr.wikipedia.org/wiki/Istosmjerna\\_struja](http://hr.wikipedia.org/wiki/Istosmjerna_struja)
- [11] <http://karmela.fsb.hr/katedra/download/materijali/962.pdf>
- [12] [http://hr.wikipedia.org/wiki/Električna\\_impedancija](http://hr.wikipedia.org/wiki/Električna_impedancija)
- [13] Marušić K., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija i njezina primjena kod ispitivanja zaštite na patiniranoj bronci, Seminarski rad, FKIT, Zagreb, 2008.
- [14] Radošević J., *Elektrokemija*, Skripta, KTF, Split, 2007.
- [15] Lasia A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke Québec, 1999.
- [16] Fiebag U., Savariar-Hauck C., *Aqueous Developer for Lithographic Printing Plates*, Patent No.: US 6,649,324 B1, 2003.

- [17] Suzuki T., Totsuka M., Niitsu C., Shinozaki F., *Aqueous Alkaline Developing Solution*, Patent No.: US 5,532,116, 1996.
- [18] Schmitt U., *Erfahrungen mit den digitalen Kontrollmitteln und Testformen der FOGRA für die Qualitätssicherung*, FOGRA Symposium: Computer to Plate, München, 2005.
- [19] Mahović Poljaček S., *Karakterizacija površinskih struktura ofsetnih tiskovnih formi*, Doktorska disertacija, Zagreb, 2007.
- [20] Bartolomé M.J., López, V., Escudero E., Caruana G., González J.A., *Changes in the specific surface area of porous aluminium oxide films during sealing*, *Surface&Coating Technology* 200 (2006) 4530-4537.
- [21] Boukamp, B.A. *Equivalent Circuit*, Users Manual, Second Revised Edition, University of Twente Enschede, Netherlands, 1989.
- [22] PAR ZSimpWin 3.21 Copyright 1999-2004 by EChem Software, Ann Arbor, Michigan, USA