



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA
GRAFIČKO INŽENJERSTVO I DIZAJN



KARAKTERIZACIJA POVRŠINSKE STRUKTURE NEŠTAMPAJUĆIH ELEMENATA CTP TERMALNE ŠTAMPARSKJE FORME ZA OFSET ŠTAMPU

- doktorska disertacija -

Kandidat:
Mr Živko Pavlović

Mentor:
Prof. dr Dragoljub Novaković

Novi Sad, 2012.



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ • ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
21000 НОВИ САД, Трг Доситеја Обрадовића 6

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР :	
Идентификациони број, ИБР :	
Тип документације, ТД :	Монографска публикација
Тип записа, ТЗ :	Текстуални штампани материјал
Врста рада, ВР :	Докторска дисертација
Аутор, АУ :	Мр Живко Павловић
Ментор, МН :	Проф. Др Драгољуб Новаковић
Наслов рада, НР :	Карактеризација површинске структуре нештампајућих елемената СтР термалне штампарске форме за офсет штампу
Језик публикације, ЈП :	Српски
Језик извода, ЈИ :	Српски
Земља публиковања, ЗП :	Република Србија
Уже географско подручје, УГП :	АП Војводина
Година, ГО :	2012
Издавач, ИЗ :	Ауторски репринт
Место и адреса, МА :	Нови Сад, Трг Доситеја Обрадовића 6
Физички опис рада, ФО : (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	6/120/128/16/69/14
Научна област, НО :	Графичко инжењерство и дизајн
Научна дисциплина, НД :	Графичко инжењерство и дизајн
Предметна одредница/Кључне речи, ПО :	СтР, храпавост површине, нештампајући елементи, слободна површинска енергија, тираж, трошење материјала
УДК	
Чува се, ЧУ :	У библиотеци Факултета техничких наука у Новом Саду, Р.Србија
Важна напомена, ВН :	
Извод, ИЗ :	Дисертација даје преглед нових и релевантних истраживања и ставова у научној заједници на тему штампарских форми и утицаја процеса штампе на трошење нештампајућих елемената. У дисертацији је указано на континуално праћење топографских промена нештампајућих елемената штампарских форми како би се контролисао период експлоатације а тиме и процес репродукције. Такође даје прилог новим истраживањима са анализом великог броја експерименталних узорака са добијеним измереним подацима и одговарајућим корелацијама и представља напредак у схватању механизма трошења нештампајућих површина штампарских форми и њихов утицај на триболошке промене у односу на структуру основе алуминијума и слоја алуминијум оксида.
Датум прихватања теме, ДП :	
Датум одбране, ДО :	
Чланови комисије, КО :	Председник: Др Бранко Шкорић, редовни професор
	Члан, коментор: Др Мирослав Гојо, редовни професор
	Члан: Др Вера Лазић, редовни професор
	Члан: Др Бранко Милосављевић, ванредни професор
	Члан, ментор: Др Драгољуб Новаковић, редовни професор
	Потпис ментора



KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :		
Identification number, INO :		
Document type, DT :	Monographic puplication	
Type of record, TR :	Textual material, printed	
Contents code, CC :	PhD thesis	
Author, AU :	MSc Živko Pavlović	
Mentor, MN :	Dragoljub Novaković, Ph. D.	
Title, TI :	Surface structure characterization of non-printing elements of offset CtP thermal printing form	
Language of text, LT :	Serbian	
Language of abstract, LA :	English	
Country of publication, CP :	Serbia	
Locality of publication, LP :	Vojvodina	
Publication year, PY :	2012	
Publisher, PB :	Author's reprint	
Publication place, PP :	21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 6	
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	6/120/128/16/69/14	
Scientific field, SF :	Graphic engineering and design	
Scientific discipline, SD :	Graphic engineering and design	
Subject/Key words, S/KW :	CtP, material wear, non-printing areas, print run, surface free energy, surface roughness	
UC		
Holding data, HD :	The library of FTS, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 6	
Note, N :		
Abstract, AB :	Dissertation gives an overview of the current state, research and theories of printing forms and influence of printing process on wearing of non-printing elements within the science community. The dissertation points out the continuous monitoring of topographic changes of printing form non-printing elements to control the exploitation of a period of time and the process of reproduction. This work contributes to new research with the analysis of large number of experimental samples and calculated correlations and represents an advance in the comprehension of the surface wear mechanism of printing form non-printing elements and their influence on the tribological changes to the structure of the base layer of aluminium and aluminium oxide..	
Accepted by the Scientific Board on, ASB :		
Defended on, DE :		
Defended Board, DB :		
President:	Branko Škorić, Ph.D., full professor	Mentor's sign
Member, Co-mentor	Miroslav Gojo, Ph.D., full professor	
Member:	Vera Lazić, Ph.D., full professor	
Member:	Branko Milosavljević, Ph.D., associate	
Member, Mentor:	Dragoljub Novaković, Ph.D., full professor	

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Cilj rada i hipoteza istraživanja.....	1
1.2. Način rešavanja problema.....	3
2. ISTRAŽIVANJE TEORIJSKIH PRILAZA U REŠAVANJU PROBLEMA	5
2.1. Savremena dostignuća u CtP tehnologijama.....	5
2.1.1. Konstrukcija CtP sistema za ofset štampu	7
2.1.2. Ravni osvetljivači.....	7
2.1.3. Osvetljivači sa spoljašnjim cilindrom.....	8
2.1.4. Osvetljivači sa unutrašnjim cilindrom	9
2.2. Struktura štamparskih formi za CtP tehnologiju.....	10
2.2.1. Svojstva metala za izradu ofset štamparskih formi CtP tehnologije.....	12
2.2.2. Fizičko - hemijska svojstva metala za izradu ofset ploča	14
2.2.3. Karakteristike aluminijuma.....	15
2.2.3.1. Hemijske osobine aluminijuma.....	17
2.2.4. Osobine oksida i hidroksida aluminijuma.....	19
2.2.4.1. Aluminijumovi oksidi	19
2.2.4.2. Aluminijumovi hidroksidi	20
2.2.5. Površinska obrada aluminijumskog lima za štamparske forme.....	21
2.2.6. Oplemenjivanje površine aluminijumskog lima	23
2.2.6.1. Anodizacija aluminijuma	24
2.2.6.1.1. Uticaj anodizacije na hidrofilnost površine osnove ploče.....	27
2.2.7. Oksidna prevlaka i njene fizičke karakteristike	27
2.3. Površinske pojave na štamparskoj formi	29
2.3.1. Granična površina	29
2.3.2. Slobodna površinska energija	30
2.3.3. Površinski napon.....	31
2.3.4. Vlaženje	32
2.3.4.1. Kontaktni ugao.....	33
2.3.4.2. Selektivno vlaženje	36
2.3.5. Određivanje slobodne površinske energije	37
2.3.6. Adsorpcija	38
2.3.6.1. Orjentisana adsorpcija.....	42

2.4. Karakterizacija površinskih osobina materijala	43
2.4.1. Parametri hrapavosti površine.....	45
2.4.2. Instrumentalne metode za karakterizaciju površina.....	50
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	53
3.1. Uređaji, metode i materijali	57
3.1.1. Karakteristike štamparske forme, uređaja za osvetljavanje i razvijanje	57
3.1.2. Metoda uzorkovanja i merenja.....	58
3.1.3. Karakteristike uređaja korišćenog za proces štampe	59
3.1.4. Karakteristike sredstva za vlaženje korišćenog u procesu štampe.....	60
3.1.5. Karakteristike podloge i boje korišćene za štampu.....	62
3.1.6. SEM analiza neštampajućih površina štamparskih formi	63
3.1.6.1. Priprema uzoraka za SEM i EDS analizu	65
3.1.7. Energetska disperzija X-zraka (Energy Dispersive X-ray Spectrometry - EDS)	67
3.1.8. Uređaj za merenje hrapavosti.....	69
3.1.8.1. Priprema uzoraka za merenje hrapavosti	71
3.1.9. Uređaj za merenje kontaktnog ugla	72
3.1.9.1. Priprema uzoraka za merenje kontaktnog ugla i slobodne površinske energije.....	74
4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA	76
4.1. Analiza SEM snimaka površine neštampajućih elemenata.....	76
4.2. Analiza SEM snimaka preseka neštampajućih elemenata	84
4.3. EDS analiza neštampajućih elemenata	88
4.4. Rezultati merenja površinskih karakteristika.....	91
4.5. Rezultati merenja kontaktnog ugla i slobodne površinske energije.....	96
4.5.1. Kontaktni ugao.....	96
4.5.2. Slobodna površinska energija	98
5. DISKUSIJA	101
6. ZAKLJUČCI.....	108
LITERATURA.....	111

1. UVOD

1.1. Cilj rada i hipoteza istraživanja

Površinska struktura štamparske forme može se posmatrati kroz niz pojmova koji opisuju njena svojstva. Pre svega, kroz mikrostrukturu površine i karakteristike oksidne prevlake formirane na površini aluminijuma, metala koji se najčešće primenjuje za izradu štamparskih formi za ofset štampu. Struktura aluminijuma i oksid kojim je on oslojen, u velikoj meri utiču na fizičko-hemijsku stabilnost kopirnog sloja, tj. štampajućih elemenata, a samim tim i neštampajućih (slobodnih) površina u toku procesa štampe.

Izdržljivost aluminijuma prema mehaničkom trošenju, njegova postojanost i dugotrajnost, kao i zaštita od korozije, predmet su istraživanja različitih naučnih područja. Istraživanja su naročito značajna u području grafičke tehnologije, u izradi štamparske forme i njene eksploatacije u toku štampanja. Stabilnost i otpornost štamparskih formi za ofset štampu, veoma je važan segment, kako u za izradu i obradu samih formi, tako i u njihovoj eksploataciji - u toku štampanja. Površina štamparske forme se sastoji od porozne mikrostrukture aluminijum oksida koja joj istovremeno određuje funkcionalna svojstva i ograničava mogućnost reprodukcije. Međusobno delovanje različitih uticaja, najpre pri osvetljavanju površine štamparske forme, a zatim razvijanju i sušenju, izaziva odstupanja prethodno definisane površine od njenog oblika. Međutim, najveći broj promena koje nastaju, izaziva proces štampe. U njemu se javlja interakcija tih komponenti, pa se tako stvaraju promene u površinskoj teksturi, hrapavosti i usmerenosti štamparske forme u vidu oštećenja površine. Pojam nepravilnost površine, definisan je kao njeno odstupanje od idealnog oblika. Promene na površini se manifestuju kao oštećenja slobodne površine u smislu promene njene hrapavosti u toku procesa štampe.

Oštećenja tog tipa u mikrostrukturi površine, mogu negativno delovati na adsorpciju sredstva za vlaženje na slobodnim površinama, a samim tim i na optimalan odnos između sredstva za vlaženje i boje u procesu štampe.

Karakterizacija neštampajućih (slobodnih) površina štamparske forme za ofset štampu, odnosi se i na praćenje i definisanje mehaničkih promena u mikrostrukturi površina pre i nakon štampe određenog tiraža, merenje i analizu kontaktnog ugla koji se stvara između štamparske forme i tečnosti za vlaženje u toku štampe.

Program istraživanja obuhvata detaljnu analizu dostupnih svetskih rezultata iz ove oblasti istraživanja i u njemu će biti opisani aktuelni podaci i saznanja o istraživanim procesima. U teorijskom delu rada biće opisani najznačajniji parametri postupka izrade štamparskih formi, navedena svojstva štamparskih formi, osobine i dobijanje aluminijuma, osobine oksida aluminijuma, postupak obrade metala za izradu štamparske forme i anodizacija i priprema aluminijuma za izradu štamparskih formi kao ključnih elemenata bitnih za realizaciju istraživanja. Teorijske postavke su od značaja za povezivanje sa trenutnim rezultatima istraživanja u svetu,

što omogućava blagovremen i savremen pristup opisu ovih procesa i prilaz novim metodama istraživanja.

Dosadašnja istraživanja uz postojeće kontrolne merne trake na štamparskim formama omogućavaju praćenje i kontrolu kvaliteta štampajućih elemenata, tj. kopirnog - fotosetljivog sloja štamparskih formi nakon procesa osvetljavanja, razvijanja i u toku štampanja. Međutim, one ne obuhvataju praćenje promena u površinskim strukturama slobodnih površina, koje su jednako značajne za održavanje stabilnosti i odgovarajućih funkcionalnih svojstava štamparskih formi za vreme štampanja odnosno reprodukcije. Iz tog razloga je za proces posebno značajna karakterizacija upravo tih površina koje su sastavljene od prevlake aluminijum oksida. Na osnovi postojećih saznanja u istraživanjima u ovoj oblasti postavljena je hipoteza disertacije:

Za potvrdu hipoteze neophodno je realizovati eksperimentalna istraživanja površine štamparske forme i aluminijum oksida nakon eksploatacije u procesu štampe, a kao rezultat se očekuje doprinos sadašnjim svetskim istraživanjima u ovoj oblasti. Obradom i analizom literature i dobijenih rezultata i statističkim prikazom rezultata, očekuje se dobijanje parametara za potvrđivanje teorijskih pretpostavki i radnih hipoteze. Moguće je razviti model praćenja površinskih promena ofset štamparske forme u procesnim uslovima koji će značajno unaprediti eksploatacione karakteristike štamparskih formi. Za dokaz hipoteze neophodno je realizovati određen broj ciljeva koji su osnova dokazivanja. Oni obuhvataju sledeće:

- Karakterizaciju površinske mikrostrukture slobodnih površina štamparske forme, koja će se obaviti u odvojenim istraživanjima pomoću različitih metoda merenja. Ona će omogućiti detaljnu analizu površinskih mikrostrukture štamparskih formi.
- Definisane parametara površinske hrapavosti koji su osnova za analizu topografije slobodnih površina. Uz pomoć njih se mogu odrediti relevantni parametri hrapavosti koji prikazuju detaljnu karakterizaciju i promene u mikrostrukтури površina izazvane dužinom eksploatacije štamparske forme.
- Mehaničkim metodama za karakterizaciju površina moguće je utvrditi koje se promene događaju u površinskim strukturama štamparskih formi, naročito u slučaju ako se mikrostrukтура površine menja usled pritiska nastalog u toku štampanja.
- Kontaktni ugao između sredstva za vlaženje i površina koje će se ispitivati, neštampajućih elemenata štamparske forme, ukazuje na promene u interakciji sredstva za vlaženje i površinskih struktura slobodnih površina koje nastaju kao posledica duže eksploatacije štamparske forme u toku štampanja.
- Mikroskopskom analizom površinskih struktura slobodnih elemenata štamparske forme moguće je utvrditi korelaciju između rezultata dobijenih pojedinim metodama merenja radi dalje karakterizacije površina.

Ispitivanje površine neštampajućih delova štamparske forme, odnosno aluminijum oksida u površinskom sloju, i međuzavisnosti promena tih veličina u odnosu na parametre sredstva za štampu, mogu dati važne podatke za praćenje toka procesa štampe odnosno reprodukcije i tačnog određivanja mogućnosti eksploatacije štamparske forme. Sa fizičke strane, definisanjem i ostalih karakteristika materijala za štampu i boje, koja se koristi u utvrđivanju fizičkih veličina koje utiču na promenu hrapavosti, može se dodatno ukazati na promene u mikrostrukturi površina koje nastaju na površini štamparske forme.

1.2. Način rešavanja problema

Na osnovu teorijskih istraživanja i rezultata, definišaće se pristup karakterizaciji najvažnijih veličina označenih kao varijabilni faktori u procesu reprodukcije, a koji direktno utiču na mikrostrukturne promene slobodnih površina štamparske forme.

Prikazom rezultata istraživanja drugih autora, predstavice se osnovne smernice za teorijsko razmatranje karakteristika za eksperimentalno istraživanje osobina aluminijum oksida i njegovo ponašanje kao prevlake na termalnoj CtP štamparskoj formi za ofset štampu. Time će se lakše definisati uticaj dužine eksploatacije štamparske forme na postojanost slobodnih površina i njihova interakcija sa sredstvom za vlaženje i ostalim materijalima koji imaju uticaj na tok štampe. Najvažnije eksperimentalne metode su date kroz kratak opis potrebe za kvantifikacijom određenih procesnih parametara koji utiču na krajnje rezultate.

- Površinske karakteristike štamparske forme pre i posle štampanja

U toku štampe, usled delovanja sredstva za vlaženje i pritiska gumenog omotača i nečistoća od papira i boje, dolazi do promene mikrostrukture i topografije neštampajućih površina. Izravnavanje ili stvaranje drugih površinskih efekata, ima direktan uticaj na mogućnost reprodukcije, a time i na dugotrajnost neštampajućih elemenata. Merenjem specifičnih veličina parametara hrapavosti površina dolazi se do kvantifikacije uticaja materijala, koji učestvuju u procesu štampe, na površinsku mikrostrukturu aluminijum oksida. Analiza promena površinske strukture će biti urađena kroz metode kvantifikacije ispitivanih površina uz pomoć digitalnog uređaja za merenje hrapavosti radi dobijanja što potpunije slike potrebne za kvalitet opisa neštampajućih površina.

- Merenje karakteristika sredstva za vlaženje

Merenjem pH vrednosti, temperature i provodljivosti dobijaju se podaci pomoću kojih se može izraziti uticaj količine sredstva za vlaženje na neštampajuće površine u toku štampe, što je važan parametar za kontrolu kvaliteta reprodukcije otiska. Svaka promena pomenutih parametara direktno utiče na sloj aluminijum oksida koji se nalazi na površini štamparske forme, a samim tim i na površinske karakteristike prevlake.

- Merenje kontaktnog ugla

Formiranje kontaktnog ugla između čvrste materije (u ovom slučaju neštampanih površina štamparske forme sačinjenih od prevlake aluminijum oksida) i tečne materije (sredstva za vlaženje) veoma je značajno za pravilan tok štampanja. Odnos između boje i sredstva za vlaženje i kvalitetna reprodukcija slike sa štamparske forme na podlogu za štampu, u velikoj meri zavisi od kontaktnog ugla koji se stvara na površini neštampanih elemenata štamparske forme.

Nakon prikupljenih numeričkih podataka za određivanje promena površinske hrapavosti, vrste površine, informacija o karakteristikama sredstva za vlaženje i merenja kontaktnog ugla između sredstva za vlaženje i slobodnih površina štamparske forme, izvešće se analiza. Očekuje se da će rezultati ispitivanja, kroz obradu analiziranih veličina, biti doprinos dosadašnjim istraživanjima koji daju odgovor u kojoj meri proces štampe utiče na mikrostrukturne, a time i fizičke promene neštampanih površina štamparske forme za ofset štampu. Te promene na neštampanim površinama mogu dati značajna saznanja u pogledu upotrebne vrednosti materijala, kao i osnovu za definisanje korelacija koje se mogu koristiti pri proizvodnji štamparskih formi kao i u softverskim rešenjima za simulaciju procesa štampe, a time i budućeg izgleda grafičkih proizvoda.

2. ISTRAŽIVANJE TEORIJSKIH PRILAZA U REŠAVANJU PROBLEMA

2.1. Savremena dostignuća u CtP tehnologijama

Simultani razvoj uređaja, računarskih sistema i programskih aplikacija, u velikoj meri je uticao na napredak mnogobrojnih noviteta u različitim procesima grafičke industrije. Područje grafičke pripreme je doživelo značajne promene upravo zahvaljujući brzim tehnološkim promenama. Grafički film, korišćen kao prenosni medij u grafičkoj tehnologiji, gde se postupak izrade štamparskih formi odvijao kroz tri segmenta: računar-film-štamparska forma (Computer to Film to Plate), skoro u potpunosti je zamenjen novom tehnologijom direktnog osvetljavanja štamparske forme bez međuprenosača - grafičkog filma. Ona se naziva tehnologijom od računara do ploče (Computer to Plate - CtP). Computer to Plate bio je do nedavno nov pojam u svetu grafičke tehnologije, a danas je sve više u primeni gde su stare metode zamenile novim tehnologijama.

CtP tehnologija predstavlja postupak direktnog, kompjuterski kontrolisanog osvetljavanja štamparske forme koja ujedno eliminiše deo procesa povezanih sa osvetljavanjem i razvijanjem filma i njegovim kopiranjem na ofset ploču. Ova tehnologija omogućava i izradu štamparskih formi mnogo brže, smanjuje troškove, izostavljajući tradicionalne korake u grafičkoj pripremi (Adams i Romano, 1996). Kao i većina tehnoloških otkrića, CtP postupak izrade štamparskih formi rezultat je istraživanja na nekoliko različitih područja. Proširenje upotrebe štamparskih formi, laserske tehnologije, fotopolimernih materijala, hemije i stonog izdavaštva uticalo je na stvaranje postojećih CtP sistema (Kipphan, 2001, Holland, 2002, Gemeinhardt, 2001).

Istraživanja su pokazala: operacije u proizvodnji, primenom CtP tehnologije, smanjuju troškove za 50%, u poređenju sa CtF tehnologijom, i da je primenom CtP tehnologije za povratak investicija pri ulaganju u ovaj sistem potrebno manje od godinu dana (Baker, 1997).

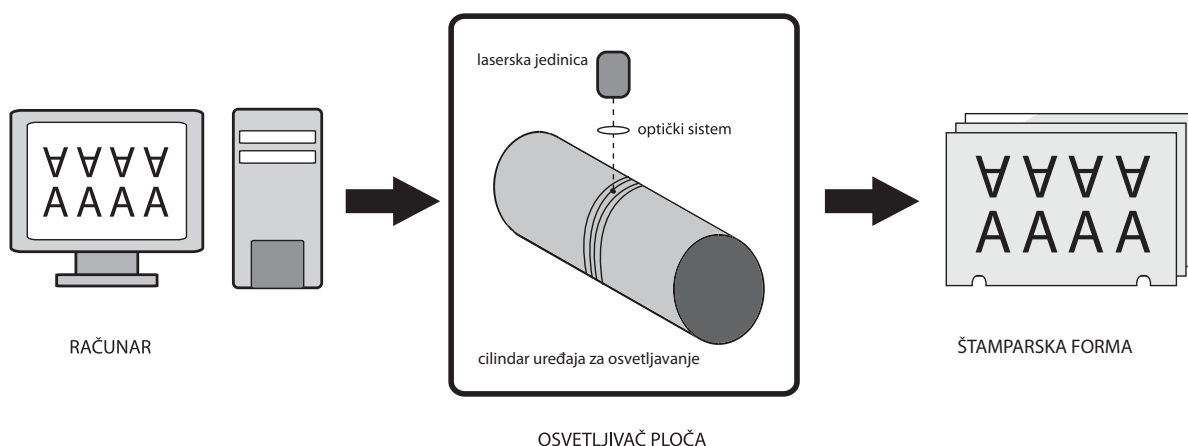
CtP tehnologija olakšava proces štampe jer daje bolji kvalitet tonskih vrednosti na štamparskim formama. U ovom domenu je prisutan i visok nivo automatizacije izrade štampajućih elemenata, pozicioniranja ploče, uklanjanja zaštitnih slojeva ploče, osvetljavanja, pranja, termičke obrade i odlaganja u završnoj fazi. Trenutne tendencije na ovom polju su usmerene ka razvijanju tehnologija koje otvaraju mogućnost uklanjanja preostalih varijabli i procesnih koraka u CtP postupku osvetljavanja i obrade ploča.

Kada je reč o počecima CtP tehnologije, oni su vezani za firmu EOCOM i prezentaciju Laserite sistema, početkom 1975. Ovaj sistem je bio prilagođen osvetljavanju Wipe ofset ploča, a proba je obavljena u štampariji dnevnih novina *Star Gazette* u Elmiri, NY, USA. Narednih dvadeset godina odlikuje period različitih pokušaja i nažalost, skoro ni jedno ponuđeno rešenje nije dovelo do značajnijeg uspeha. U leto 1993. u austrijskom gradu Bregenz kod izdavača Voralberger Nachrishten instaliran je sistem Gerber LE 55 APT/Autologic. Geografski položaj

Bregenza omogućio je da na ovoj instalaciji udruženja i firme iz susedne Nemačke - IFRA, NATS, EMPA i UGRA - urade seriju testova ekonomičnosti i kvaliteta. Dobijeni rezultati su pokazali da je kvalitet isti, pa čak i znatno viši u odnosu na konvencionalnu negativ ploču, a da su ukupni troškovi (investicija, prostor, radna snaga, materijal) po jednoj strani/ploči niži (Pešterac, 2004). Ova analiza stvorila je tehnologiji Computer to Plate slobodan prostor na svetskom tržištu.

Danas CtP predstavlja industrijski standard u razvijenim zemljama sveta, pre svega dominantno u području ofset štampe, gde zahtevi za kvalitetom i brzinom već izvesno vreme ne ostavljaju mnogo mesta za druge opcije. Iako je u međuvremenu razvijena tehnologija koja je otišla korak dalje, Computer to Press, gde je CtP sistem praktično integrisan u visoko automatizovanu štamparsku mašinu, pa se osvetljavanje štamparskih formi odvija direktno u mašini za štampu. Međutim, ovi sistemi nisu toliko dominantni jer su troškovi eksploatacije veoma visoki, optimalno su prilagođeni vrednostima tzv. srednjih tiraža, što na kraju cenu konačnog otiska čini nekonkurentnom na tržištu.

Osnovni elementi svakog CtP sistema (slika 1) su: računar, uređaj za osvetljavanje i štamparska forma. Sve tri komponente su u poslednjoj deceniji dostigle visok tehnološki nivo za širok spektar praktične upotrebe (Kipphan, 2001).



Slika 1. Osnovni elementi CtP sistema

Računar. On zauzima prvo mesto: od njega polaze informacije u digitalnom obliku potrebne za osvetljavanje ploče. Sve operacije, koje su prethodile dobijanju latentne slike na pozitiv ili negativ ofset ploči pri nekadašnjem načinu stvaranja štamparske forme, sada se obavljaju softverski, unutar računara (slaganje teksta i fotografija, tj. prelom, položaj stranica na tabaku) ili uz eventualnu pomoć eksternih uređaja (skeniranje ili fotografisanje digitalnim foto-aparatom). Korišćenje Raster Image Processor softvera za dobijanje rastriranih separacija i skladištenje velikih količina podataka, bilo ono privremeno ili trajno, takođe se obavlja pomoću računara. Posledica toga je skraćeno vreme potrebno za dobijanje digitalnog predloška i apsolutna preciznost. Međutim, i pored izuzetnih kapaciteta i performansi modernih računara, pravilo je da se ovi zadaci obavljaju na odvojenim konfiguracijama, a raspored i organizacija se često

razlikuju od jednog radnog toka do drugog. Primera radi, preporuka je da funkcije RIP-ovanja i impozicije budu na odvojenim računarima. Ali, u primeru radnog toka koji funkcioniše kao PostRIP (stranice se rasterizuju odvojeno, a tek onda sklapaju u celinu), moguće je ove dve funkcije obavljati na istom sistemu bez bitnih promena po pitanju opterećenja resursa.

Pored ovih funkcija, računar se koristi i da direktno kontroliše osvetljivač. Ali, ovde je izuzetno važno da je jednom računaru dodeljena isključivo ta funkcija. Zavisno od proizvođača, za ovu namenu se isporučuje standardna ali programski optimizovana konfiguracija (dakle, bez bilo kakvih suvišnih funkcija koje bi usporavale manipulaciju i transfer podataka) ili je računar već ugrađen u upravljačku konzolu osvetljivača.

Sistem za osvetljavanje. Informacije o štamparskim elementima, koji će biti oslikani na ploči, iz računara se prosleđuju do osvetljivača, koji najčešće laserskim putem prenosi svetlosnu ili toplotnu energiju (zavisno od vrste lasera, tj. tehnologije osvetljavanja) na osetljivu površinu ploče. Ovo je svakako centralni element CtP sistema sa svim svojim specifičnostima i faktorima koji utiču na izradu štamparske forme. Postoji više različitih konstrukcionih rešenja. Ali, i u okviru istog tipa konstrukcije, funkcionisanje u izvesnim detaljima varira od proizvođača do proizvođača.

Štamparska forma. Trenutno postoji širok izbor ofset ploča dostupnih na tržištu. One se razlikuju po materijalu od kojih je izrađen osnovni sloj, po vrsti materijala i osetljivosti kopirnog sloja i po fizičko-hemijskom tretmanu koji zahtevaju nakon osvetljavanja (Kipphan, 2001).

2.1.1. Konstrukcija CtP sistema za ofset štampu

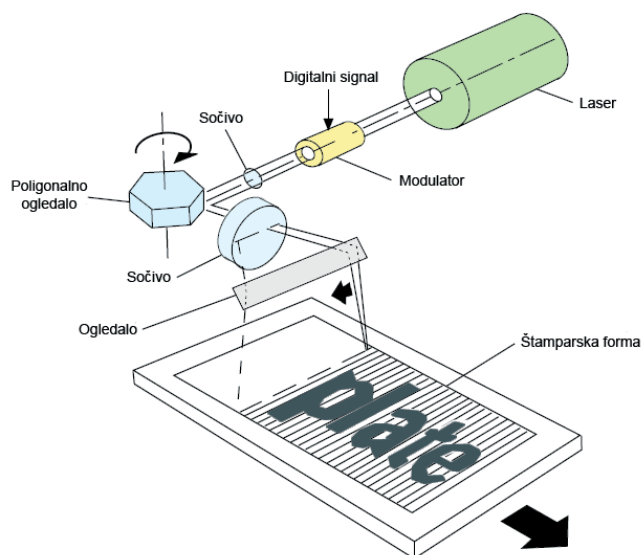
Tehnologija osvetljavanja ploča je direktno preuzeta i prilagođena novom materijalu na osnovu postojećih osvetljivača filmova (CtF – Computer To Film). Prema konstrukcijskoj izvedbi, razlikuju se tri tipa uređaja za osvetljavanje ploče: ravni, tzv. flat-bed osvetljivači, osvetljivači sa spoljašnjim cilindrom i sa unutrašnjim cilindrom (Pešterac, 2002).

2.1.2. Ravni osvetljivači

Kod ravnih osvetljivača, štamparska forma se postavlja horizontalno na ravnu podlogu tokom osvetljavanja, a najčešća izvedba se sastoji iz optičkog sistema sa ogledalom i korekturnim sočivima koji prenose laserski zrak, liniju po liniju, po površini ploče. Uprkos ovako kompleksnom optičkom sistemu, javljaju se deformacije u obliku rasterske tačke koje postaju izraženije kako zrak ide prema ivicama ploče (slika 2). Ovakve smetnje se takođe pojačavaju povećanjem formata. Rešenja za ovakav nepoželjan efekat postoje, ali se njihova implementacija pokazala skupom.

Zbog distorzije rasterske tačke, ovakvi uređaji za osvetljavanje štamparskih formi se uglavnom koriste za manje formate (maksimalno 50 x 70 cm). Zato su svoju idealnu primenu našli u novinskoj produkciji, gde je brzina veoma bitna. Kako se u novinskoj produkciji najčešće

upotrebljava jedna štamparska forma za jednu stranicu novina, te forme su relativno male tako da distorzija rasterskih tačaka i nije toliko izražena. Jednostavno rukovanje štamparskim formama i veoma kratko vreme za osvetljavanje, u kombinaciji sa tehnologijom CtP ploča koje koriste vidljivi ili UV deo svetlosnog spektra, dovele su do masovnog korišćenja ovih uređaja u novinskoj štampi (Kipphan, 2001).



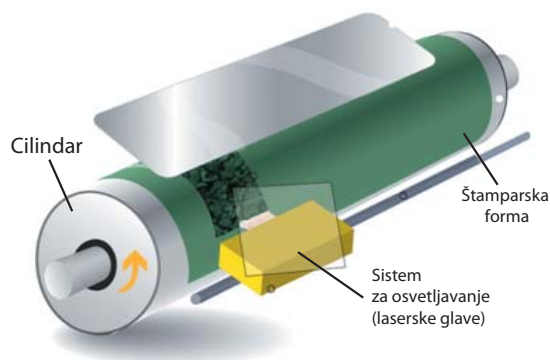
Slika 2. Princip osvetljavanja ravnog CtP osvetljiivača

Jedini postojeći CtP sistemi koji koriste UV lampe umesto lasera (proizvođača BasysPrint), takođe su ravne konstrukcije, ali ne sadrže optički sistem koji izaziva pomenutu smetnju, već glavu za osvetljavanje koja se kreće na bliskom rastojanju od ploče i direktno je osvetljava. Slična rešenja su iskorišćena i kod modela drugih proizvođača koji koriste laserski izvor svetlosti kod ravnih osvetljiivača (Basysprint, 2010).

Najveća prednost ovakvih sistema leži u lakom i jednostavnom rukovanju pločom, što ih opet čini primamljivim za novinsku štampu, zbog skraćenja ukupnog vremena potrebnog za dobijanje osvetljene ploče, tj. štamparske forme (Basysprint, 2010).

2.1.3. Osvetljiivači sa spoljašnjim cilindrom

Kod ovakvih uređaja, ploča se pozicionira po spoljašnjoj strani cilindra na sličan način kao što je to slučaj na standardnoj ofset mašini. Glava za osvetljavanje je postavljena iznad cilindra i fokusira jedan ili više laserskih zraka na površinu ploče i ispisuje sliku pomerajući se duž ose cilindra (slika 3), koji se pritom okreće definisanom brzinom, zavisno od modela između 150 i 1400 obrtaja u minuti, obezbeđujući na taj način idealno pozicioniranje svake tačke na ploči (Pešterac, 2002). Brzina rotiranja nije ograničena mehanizmom za učvršćivanje ploče ili balansom cilindra, već snagom lasera tj. vremenom potrebnim da se izvrši osvetljavanje (Kipphan H., 2001).

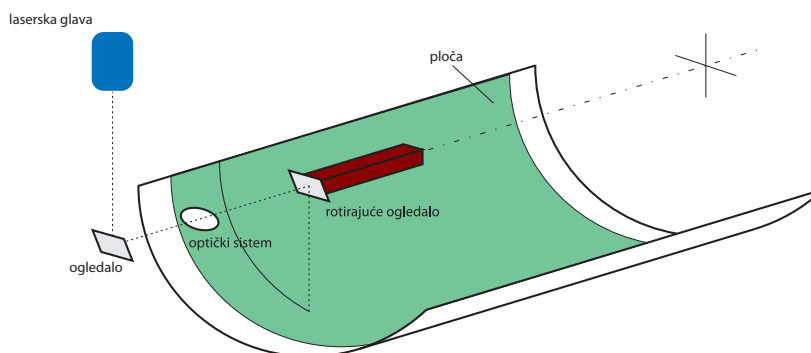


Slika 3. Princip osvetljavanja CtP osvetljivača sa spoljašnjim cilindrom

Prednost ovakve konstrukcije je jednostavnost (mehanička i optička), koja omogućava lako fokusiranje više lasera istovremeno, što skraćuje vreme da se ploča osvetli. Sa druge strane, ovakav način montiranja ploče na cilindar, gotovo da onemogućava integraciju uređaja za bušenje (registar sistem), pa je neophodno posedovati ovaj uređaj van osvetljivača.

2.1.4. Osvetljivači sa unutrašnjim cilindrom

Kod osvetljivača sa unutrašnjim cilindrom, ploča se pozicionira po unutrašnjem obodu cilindra (obično pod uglom većim od 180°). Na geometrijskoj osi takvog cilindra nalazi se optički sistem na čijem je kraju ogledalo koje rotira velikom brzinom (više od 40.000 obrtaja u minutu) i usmerava zrake ka površini ploče, dok se ceo sistem polako pomera aksijalno. Da bi osigurali stabilnost sistema i vibracije sveli na minimum, neki proizvođači ovakvih osvetljivača ugrađuju granitnu osnovu. Sama ploča je najčešće fiksirana u jednom položaju. Kod ovih uređaja štamparska forma se pričvršćuje pomoću podpritiska, tako da je kopirni sloj okrenut prema unutrašnjosti cilindra (ploča se pozicionira po unutrašnjem obodu cilindra). Glava za osvetljavanje se nalazi u centru cilindra (ili izvan nje) i snop svetlosti se usmerava prema štamparskoj formi, tj. prema kopirnom sloju (slika 4).



Slika 4. Princip osvetljavanja CtP osvetljivača sa unutrašnjim cilindrom

Postoje dva načina osvetljavanja štamparske forme: rotiranje svetlosnog izvora oko ose ili rotiranje optičkog sklopa. Pri prvom načinu, rotira se svetlosni izvor i pomera se po dužini štamparske forme i tako je osvetljava. Prednosti ovakvog sistema se ogledaju u blizini svetlosnog izvora prema štamparskoj formi, pa je moguće koristiti izvore manjih snaga zbog manjeg rasipanja svetlosnog intenziteta. Takođe, ovakva konstrukcija omogućava i izuzetnu tačnost pri oslikavanju, jer se rotacijom svetlosnog izvora mnogo lakše manipuliše nego rotacijom optičkog sklopa (ogledala) (Kipphan, 2001).

Drugo rešenje je kada je svetlosni izvor fiksiran, a rotira se optički sklop, tj. ogledalo, uz istovremeno pomeranje duž ose cilindra. Ta rotacija je izuzetno brza, preko 40.000 obrtaja u minutu, i pomoću nje ogledalo usmerava zrake ka površini ploče, a svetlosni izvor (zajedno sa optičkim sklopom) pomera se duž ose cilindra. Negativne pojave u vidu vibracija su dovele do smetnji - bilo je izuzetno teško usmeriti više zraka precizno prema štamparskoj formi.

Kako je teško precizno usmeriti više zraka na ovaj način, neki proizvođači su odbacili sistem sa ogledalima u korist rotirajuće glave sa laserskom grupom (npr. Lüscher XPose!). Ovako postavljen, izvor svetlosti je blizu površine ploče, pa se povećava preciznost i smanjuje rasipanje laserske energije. Često se ovakve konstrukcije postavljaju na anti-vibracione podloge, što dodatno povećava izdatke kao i samu težinu uređaja, a ponekad može da predstavlja određenu smetnju.

Prednosti svih ovih uređaja ogledaju se u jednostavnosti promene formata štamparskih formi, jer nema potrebe da se izvede rebalansiranje uređaja, kao što je to slučaj sa sistemom sa spoljašnjim cilindrom.

Negativne osobine ovakvih sistema predstavljaju komplikovanost pozicioniranja štamparskih formi prema unutrašnjem delu cilindra (zapravo polucilindra), i nemogućnost korišćenja više izvora svetlosti istovremeno.

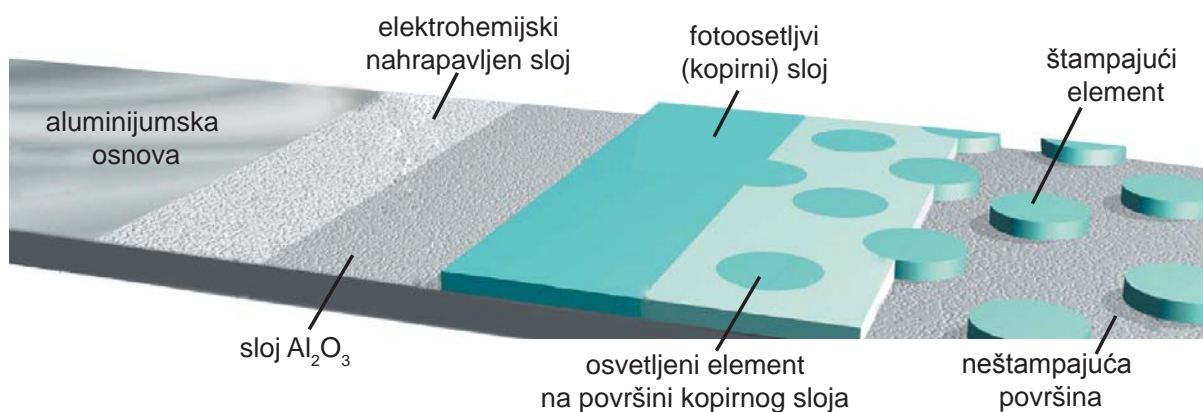
2.2. Struktura štamparskih formi za CtP tehnologiju

Štamparska forma je nosilac grafičkog zapisa, koji se uz pomoć boje za štampu i odgovarajućeg pritiska - prenosi na podlogu za štampu. U osnovi, svaka ofset ploča sastoji se od podloge ili nosača, najčešće aluminijuma sa nahrenavljenom i anodiziranom površinom, koji je presvučen slojem aluminijum-oksida (Al_2O_3), preko kojeg je nanet foto-osetljivi kopirni sloj (slika 5). U procesu ofset štampe, prenos slike sa štamparske forme omogućen je uz karakterističan odnos neštampajućih i štampajućih površina koje se nalaze u prividno istoj ravni. Međutim, razlika u visini, koja se iz tehnoloških razloga ne može izbeći, iznosi oko 2 do 3 μm i nema značajnijeg uticaja na sam proces reprodukcije (Magdy Ezzat Abd El Kader, 2004).

U funkcionalnom smislu, slobodne i štampajuće površine imaju različita fizičko-hemijska svojstva, pri čemu su slobodne površine hidrofilne - oleofobne. One se sastoje od polarnog aluminijum oksida, dok su štampajuće površine sačinjene od nepolarnog fotoosetljivog sloja pa se ponašaju kao hidrofobne - oleofilne. Ova karakteristika štampajućih i neštampajućih

elemenata omogućava sredstvu za vlaženje da se adsorbuje za slobodne - hidrofilne površine, dok se boja vezuje za štampanje - oleofilne površine (Lovreček i Gojo, 2003).

Imajući u vidu da ni jedna metalna površina nije istovremeno hidrofilna i hidrofobna, za izradu ofset štamparske forme posebno se obrađuju slobodne površine koje su sačinjene od aluminijum oksida, a posebno štampanje površine koje su sačinjene od foto-osetljivog - kopirnog sloja. Iako aluminijum ima sposobnost da spontano oksidira sa kiseonikom iz vazduha, elektrohemijским procesom anodne oksidacije se na površini aluminijuma stvara oksidni sloj određene debljine i osobina. Zbog svoje porozne strukture, aluminijum oksid će u toku nanošenja foto-aktivnog sloja omogućiti njegovu bolju adheziju na površinu, pa će tako uticati na bolju adsorpciju sredstva za vlaženje na slobodne površine u procesu štampe (Mahović, 2007).



Slika 5. Površinska struktura ofset CtP štamparske forme

Osvetljavanjem se, u postupku izrade štamparskih formi, na površini foto-osetljivog sloja stvara budući štampanje element - slika, koja će se u procesu štampe preneti na podlogu za štampu. Prilikom osvetljavanja dolazi do foto-hemijske promene u kopirnom sloju, pri čemu eksponirane površine sloja postaju hemijski rastvorljive u određenom rastvoru i nazivamo ih pozitiv štamparske forme. One štamparske forme čija površina nakon osvetljavanja postaje hemijski postojana u određenom rastvoru, nazivamo negativ štamparske forme (Urano, Kohori, Okamoto 2004).

U toku štampe, sredstvo za vlaženje će se usled pojave tzv. selektivne adsorpcije zadržati samo na slobodnim - hidrofilnim površinama. Boja za štampu, koja se nanosi preko cele površine štamparske forme prihvatiti će se samo za štampanje elemente, odnosno hidrofobne površine. U procesu štampe, na podlogu se prenosi boja sa štampanje površina i sredstvo za vlaženje sa slobodnih površina. Rezultat procesa je reprodukcija sa informacijom prenesenom sa štamparske forme na podlogu za štampu, dok sredstvo za vlaženje, koje se u procesu štampe u tankom sloju prenosi na površinu štamparske podloge, ubrzo nakon reprodukcijškog procesa isparava (Aurenty, Lemery i Gandini, 1997).

Na proces štampe i na prenos slikovnih elemenata sa površine štamparske forme na podlogu za štampu, utiče niz parametara. Oni obuhvataju uslove u kojima se odvija izrada štamparskih

formi (Mahović, 2007), i one u kojima se odvija proces štampe i tiraž za koji se štamparska forma upotrebljava (Pavlović, Novaković, Gojo, 2010). Zbog toga je mehanizam formiranja štampajućih i neštampajućih elemenata i izrada štamparskih formi, a posebno karakterizacija štampajućih i neštampajućih površina, kao i njihova interakcija sa supstancama i materijalima koji učestvuju u procesu reprodukcije, od posebnog interesa za određivanje površinskih svojstava i stabilnosti štamparskih formi.

2.2.1. Svojstva metala za izradu ofset štamparskih formi CtP tehnologije

Od ukupno oko 80 metala koji se nalaze u prirodi, samo su neki pogodni za izradu štamparskih formi. Upotrebljavaju se uglavnom metali u valjanom obliku, limovi i folije, kao i žice za izradu sita. Osim ovih, štamparske forme mogu predstavljati i metalne prevlake, koje se izrađuju hemijskim ili elektrohemijskim postupcima.

Prikladnost metala za izradu štamparskih formi zavisi od njegovih mehaničkih i hemijskih svojstava. Mehanička svojstva metala koja su značajna za izradu ofset štamparskih formi su: tvrdoća, elastičnost, dimenzionalna stabilnost, zatezna jačina, mogućnost valjanja u limove i folije, otpornost na habanje i druga.

Pre početka procesa štampe, štamparska forma je izložena istezanju pri postavljanju na cilindar i oblikovanju po obimu cilindra. Ovako napregnuta forma treba da izdrži i naprezanja tokom štampe. Ako fizičko-mehanička svojstva forme ne odgovaraju predviđenim naprezanjima, u toku štampe može doći do plastičnih deformacija štamparske forme, pa i loma, najčešće u vidu pucanja na mestima koncentracije napona.

Za ispitivanje mehaničkih svojstava materijala od kojih su načinjene ofsetne ploče, koriste se metode ispitivanja zatezne jačine i relativnog izduženja ofset ploče, ispitivanje tvrdoće, ispitivanje dvostrukim previjanjem i ispitivanje na duboko izvlačenje.

Tvrdoća je svojstvo materijala da se odupire mehaničkim silama koje nastoje da razbiju njegovu površinu. Tvrdoća metala i legura za izradu štamparske forme mora da bude što veća, da bi se postigao veliki tiraž.

Dimenzionalna stabilnost je svojstvo materijala da ne menjaju svoje dimenzije pod uticajem određenih opterećenja kao i promena temperature i relativne vlažnosti vazduha.

Elastičnost je svojstvo materijala da pod dejstvom sila promene prvobitni oblik, te da se po prestanku dejstva sile vrata u svoj prvobitni oblik. Elastičnost je ograničena granicom elastičnosti. Usled prekoračenja granice elastičnosti, dolazi do plastične deformacije štamparske forme. To je posebna opasnost kod rotacione štampe, jer se pri napinjanju na štamparski cilindar ofsetna ploča jako zakrivljuje.

Relativno izduženje ukazuje koliko se metal izduži prilikom kidanja u poređenju sa početnom dužinom:

$$R_o = \frac{I_i - I_o}{I_o} \times 100 \quad (1)$$

Gde je:

I_0 - početne dužina metalnog uzorka

I_1 - dužina nakon kidanja

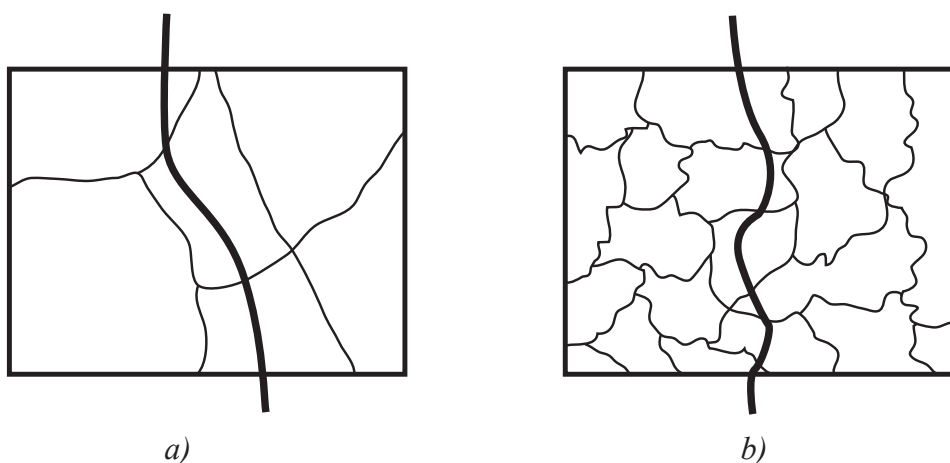
R_0 - relativno izduženje

Čvrstoća je svojstvo materijala da se odupire mehaničkom i termičkom naprezanju izazvanom spoljašnjim silama. Štamparska forma, koja je postavljena na štamparski cilindar ofsetne mašine, napregnuta je uglavnom na istežanje i pritisak.

Na tvrdoću i čvrstoću metala i legura utiče atomska građa elementarnih kristalnih rešetki i veličina kristalnih zrna. Pri normalnoj temperaturi i pritisku, metali su kristalne čvrste materije.

Metali i legure, pravilne kristalne rešetke, meki su i neotporni na mehanička naprezanja, dok su metali i legure deformisane kristalne rešetke, u kojima se nalaze i različite veličine atoma dodatih komponenata, mnogo tvrdi i otporniji na razne vrste mehaničkih naprezanja. Na primer, legura sa deformisanom kristalnom rešetkom, u štamparskoj mašini se teže kida, elastičnija je i ima bolju dimenzionalnu stabilnost.

Kristalna struktura metala za izradu štamparskih formi mora biti sastavljena od što manjih kristala, jer su takvi metali tvrdi i čvršći, što daje povoljne rezultate u procesu nagrizanja ili graviranja štamparskih formi. Što je veći broj kristalnih zrna, više je neravnina i defekata na graničnim površinama, pa je takav metal tvrdi i čvršći od metala sa malim brojem velikih kristalnih zrna. Ilustracija veličina i broja kristalnih zrna u metalu prikazani su na slici 6.



Slika 6. Prikaz veličine i broja kristalnih zrna u metalu a) metal sa malim brojem velikih kristalnih zrna , b) metal sa velikim brojem malih kristalnih zrna

Veća tvrdoća legura je razlog što se za izradu ofset ploča ne koriste čisti metali, već oni sa malim nečistoćama ili različite legure (Kiurski, 2004).

Za izradu štamparskih formi koriste se sledeći metali: cink (Zn), aluminijum (Al), magnezijum (Mg), bakar (Cu), hrom (Cr), nikal (Ni), čelik (Fe). Od navedenih, Zn, Al, Mg, Cu i Fe koriste se u valjanom obliku, a Ni, Cr i Cu kao galvanske prevlake. Cink (Zn) se upotrebljavao u visokoj štampi za izradu štamparskih formi za reprodukciju višetonskih originala.

Bakar (Cu) se upotrebljava za izradu štamparskih formi za duboku štampu. Bakar se u tehnici duboke štampe upotrebljava u obliku galvanskih prevlaka. Postupak izrade štamparskih formi za duboku štampu izvodi se hemijskim i elektrogravirnim postupkom.

Hrom (Cr) se upotrebljava u ravnoj i dubokoj štampi u obliku galvanskih prevlaka.

2.2.2. Fizičko - hemijska svojstva metala za izradu ofset ploča

Karakteristike površinske mikrostrukture osnove ofsetne štamparske forme, tačnije fizičko-hemijska svojstva i stvarni reljef površine, važni su faktori koji utiču na krajnja svojstva dobijenog štampanog otiska. Od fizičko - hemijskih svojstava metala koji se koriste za izradu štamparskih formi važna su: otpornost prema koroziji, sposobnost za nagrizanje, mogućnost izrade galvanske prevlake, hidrofilnost i oleofilnost.

Pri izradi štamparske forme za ravnu štampu, potrebno je postići takvu adsorpciju kopirnog sloja na štampajućim elementima da kosinus ugla bude približno -1 i na slobodnim površinama približno 1. Ova svojstva moraju biti očuvana i u toku štampe, kada na štamparsku formu naizmenično deluju rastvor za vlaženje i štamparska boja.

Sposobnost štampajućih i slobodnih površina da tokom štampanja zadrže svoja hidrofobna i hidrofilna svojstva, naziva se fizičko-hemijska stabilnost. Na fizičko-hemijsku stabilnost utiču površinska svojstva štampajućih i slobodnih površina i specifična površina ofsetnih ploča.

Kako su metali aktivne materije, njihova površina može da adsorbuje molekule drugih materija sa kojima su u kontaktu. U vazduhu se adsorbuje sloj molekula kiseonika koji menja površinska svojstva metala, jer sa nekim metalima kiseonik reaguje hemijski i na površinama se stvara metalni oksid (hemisorpcija). Čiste površine metala, bez oksidne prevlake su hidrofobne ili oleofilne, odnosno ne adsorbuju vodu (Đorđević i Dražić, 1989).

Oksidna prevlaka bitno utiče na površinska svojstva metala. S obzirom na to da je prevlaka aluminijum oksida polarna, više ili manje privlači molekule vode, pa je oksidovana površina metala hidrofilna. Aluminijum sa oksidnom prevlakom pokazuje jak hidrofilan karakter (tabela 1).

Tabela 1. Vlaženje metala uljem

Metal	Kontaktni ugao na metalu	
	Sa oksidnom prevlakom	Bez oksidne prevlake
Cink	33°	30°
Bakar	77°	60°
Bronza	86°	83°
Nikl	100°	83°
Nerdajući čelik	120°	86°
Aluminijum	140°	50°
Hrom	150°	107°

Postojanost štampanih elemenata na metalima pri vrhu tabele je velika, dok su na metalima pri dnu tabele postojanije slobodne površine. Tabela ukazuje na činjenicu da je aluminijum, uz pogodnu obradu, prikladan i za formiranje slobodnih i za formiranje štampanih površina.

Tabela 2. Litografski red metala

Maksimalna hidrofobnost	Metal sa oksidnom prevlakom	Metal bez oksidne prevlake	Maksimalna oleofilnost
↑	Cink Zlato Bakar Bronza Nikal Nerđajući čelik Aluminijum Hrom	Cink Aluminijum Zlato Bakar Bronza Nikal Nerđajući čelik Hrom	↑
↓			↓
Maksimalna hidrofilnost			Maksimalna oleofobnost

2.2.3. Karakteristike aluminijuma

Aluminijum (Al) je metal koji se najčešće koristi za izradu osnove za ofset štamparske forme na koje se kasnije nanosi fotoosetljivi sloj. Aluminijum je metal (redni br. 13 u PSE) iz III grupe periodnog sistema elemenata (PSE) sa atomskom masom 26,98. U prirodi se ne javlja u atomskom stanju, već samo u obliku jedinjenja. Po rasprostranjenosti elemenata u prirodi, zauzima treće mesto, posle kiseonika i silicijuma. Osim što je jedan od najrasprostranjenijih elemenata, aluminijum je zbog svojih svojstava i jedan od najvažnijih tehničkih metala. Mala gustina, visoka termička i električna provodljivost daju mu veoma široku primenu. Aluminijum je plavičasto-beo metal čija je površina obično presvučena finim slojem oksida. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike aluminijuma su: gustina (na 20°C) 2,7 kgm³; tačka topljenja 659,7°C, tačka ključanja 1800°C. Kovan je i tegljiv i može se izvlačiti u listiće, žicu, folije (aluminijumski lim). Otpornost na kidanje aluminijuma je relativno mala, ali kada se dodaju male količine drugih metala, otpornost se višestruko uvećava. Čist aluminijum je najčešće suviše mekan, pa se u industriji koristi kao legura, sastavljena od 99,5% Al uz 0,5% dodataka koji mu obezbeđuju veću tvrdoću, elastičnost, relativnu rastegljivost i bolju čvrstoću (Filipović, Lipanović, 1991), što mu u grafičkoj reprodukciji omogućava bolja funkcionalna svojstva u procesu ofset štampe (Kumar, 1978).

Kao supstrat za ofset ploče, čist aluminijum (99,5% - serija 1S) - postupkom toplog i hladnog valjanja - oblikuje se u folije debljine od 0,1 do 0,5 mm (slika 7).

Za visoke tiraže (posle osvetljavanja i razvijanja podvrgavaju se termičkoj obradi – pečenju) koriste se legure aluminijuma serije 3S, sastava: 98,5% Al, 1% Mn ili 5S, sastava: 98% Al, 1% Mg (Doyle, 1995).



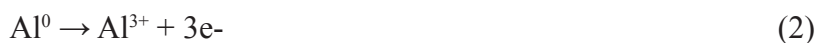
Slika 7. Izgled aluminijumskih rolni od kojih se izrađuju ofset ploče

Prema svom položaju na negativnom kraju reda potencijala ne može se očekivati da će aluminijum biti vrlo otporan prema koroziji. Međutim, aluminijum pokazuje postojanost veću od očekivane u atmosferi, vodi, a delimično i u kiselim i baznim sredinama. Činjenica da je relativno postojan na vazduhu ili u neutralnim vodama, objašnjava se stvaranjem čvrstog nevidljivog filma aluminijum oksida na površini metala. Ako se taj film ošteti, sam se obnavlja, međutim, on izaziva relativne teškoće u elektroplatanju na aluminijumu i lemljenju aluminijuma. Film je topljiv u jakim kiselinama i bazama, pa se aluminijum, izložen takvim sredstvima, otapa uz razvijanje vodonika.

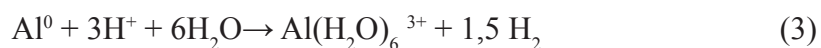
U neutralnim rastvorima, aluminijum korodira, tzv. pitting korozijom, koja se pospešuje prisutnošću hlorovih jona. U prirodnim vodama pitting aluminijuma se najbolje objašnjava mehanizmom kombinovanog delovanja kalcijum-bikarbonata (prolazna tvrdoća), otopljenog kiseonika (kao katodnog depolarizatora), hlorovih jona i jona plemenitih metala (koji stvaraju galvanski članak različitih metala). Zbog toga, prisutnost malih količina otopljenog bakra (otprilike 0,01 ppm) izaziva u znatnoj meri pitting aluminijuma u vodovodnim vodovima. Produkti korozije sastoje se uglavnom od vodonika i porozne mase aluminijum oksida stvorenog verovatno hidrolizom aluminijumovih soli, koje su primarni produkti reakcije.

Koroziona stabilnost nastalog oksidnog sloja, koji se radi zaštite, ali i drugih tehničkih razloga, može naneti na aluminijum hemijskim ili elektrohemijskim postupcima, daje povoljna svojstva aluminijumu i proširuje njegovu primenu, naročito u području grafičke tehnologije za izradu štamparskih formi za ofset štampu (Lovreček, 1990).

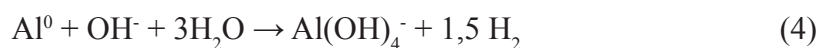
Aluminijum, u reakciji sa drugim elementima, učestvuje kao elektron-donor, a svoje veze stvara isključivo u oksidacijskom stepenu (+3). Prema tome, jednoznačno je određen kao trovalentan, pa u reakciji ulazi u jonskom obliku Al^{3+} prema izrazu (Pourbaix, 1966):



Aluminijum reaguje sa rastvorima kiselog i baznog karaktera, što ukazuje na njegove amfoterne osobine. Međutim, reakcije sa kiselinama su selektivne. Jer, oksidativne kiseline, bez obzira na koncentraciju, spontano stvaraju na površini aluminijuma zaštitni oksidni sloj koji sprečava dalju reakciju, odnosno rastvaranje. Sa druge strane, neoksidirajuće kiseline razaraju oksidni sloj nakon čega sledi rastvaranje metalnog aluminijuma. Kao produkt te reakcije nastaje hidratizovani Al^{3+} jon prema izrazu:



Rastvaranjem u baznim rastvorima nastaju odgovarajući aluminati, takođe uz razvijanje vodonika:



2.2.3.1. Hemijske osobine aluminijuma

Na specifična svojstva aluminijuma i svojstva njegovih veza utiče upravo njegov položaj u periodnom sistemu, kao i njegova elektronska konfiguracija: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Prema njoj, aluminijum, kao i ostali elementi iz grupe, ima samo jedan neupareni elektron u poslednjoj orbitali, što je razlog relativno velikog afiniteta aluminijuma prema stvaranju spojeva. Mali koeficijent elektronegativnosti, koji iznosi 1,5, ukazuje na nepostojanje spojeva sa negativnim nivoom oksidacije. Međutim, aluminijum vrlo lako prelazi u viši stepen oksidacije (+3), u kojem stvara većinu svojih veza. Dokaz tome je položaj u redu potencijala. Aluminijum se nalazi u gornjem delu negativnog reda potencijala tablice sa redoks potencijalom $E^0 = -1,66 \text{ V}$, prema reverzibilnoj vodonikovoj elektrodi pri 25°C (Filipović, Lipanović, 1991).

Iako aluminijum nije plemenit metal, vrlo je otporan prema atmosferi i mnogim hemijskim sredstvima. Uzrok postojanosti je film oksida koji se stvara odmah na svežoj površini čistog aluminijuma i tako ga štiti od uticaja atmosfere. Iako je debljina tog filma minimalna, on praktično hermetički pokriva metal i štiti ga od dalje oksidacije. Na površini se takođe, pri postupku topljenja aluminijuma, stvara oksidna korica, koja ga štiti od jake oksidacije. Zaštitni oksidni film stvara se i na aluminijumskim legurama i na drugim legurama koje sadrže aluminijum (Tehnička enciklopedija, 1963).

Vodonik se dobro rastvara u tekućem aluminijumu, a delimično i u čvrstom (rastvorljivost drugih gasova: azota, kiseonika, ugljen dioksida i sumpor dioksida je minimalna). Aluminijum može primiti vodonik i iz vlage sadržane u gasovima loženja. Vlaga se raspada u tečnom aluminijumu po reakciji :



Iako je kompaktni aluminijum na vazduhu postojan, aluminijumska prašina oksidiše već na sobnoj temperaturi i vlažnom vazduhu. Pri tome se oslobađa velika količina toplote i metalna prašina se može upaliti, a zbog vodonika koji nastaje dolazi i do eksplozija.

Hlor i ostali halogeni elementi reaguju direktno sa aluminijumom. Stvara se hlorid $AlCl_3$ i mnogo toplote. Prisutnost vlage ubrzava ovu reakciju. Uvođenjem hlora u tečni aluminijum stvara se hlorid, koji isparava. Sličan uticaj kao hlor ima i gas HCl , naročito uz prisustvo vlage i na povišenoj temperaturi.

Ugljen-monoksid i ugljen-dioksid reaguju sa aluminijumom tek na visokim temperaturama: stvaraju se aluminijum oksid i aluminijum-karbid Al_4C_3 i ugljenik.

Amonijak deluje tako da oksidni film odeblja i time se pojačava otpornost metala prema koroziji.

Sumpor i njegovi spojevi SO_2 , SO_3 i H_2S sa aluminijumom do temperature oko $800^\circ C$ uopšte ne reaguju, a na višim temperaturama stvara se manja količina Al_2S_3 .

Ugljenik je u tečnom aluminijumu vrlo malo rastvorljiv. Na visokim temperaturama može se stvoriti karbid Al_4C_3 .

Rastvorljivost aluminijuma je velika u natrijumovoj ili kalijumovoj bazi, kao i u sonoj i fluorovodoničnoj kiselini. Aluminijum i neke njegove legure su vrlo postojani prema mnogim organskim kiselinama i drugim spojevima, zbog čega se upotrebljavaju u prehrambenoj industriji za ambalažu i sudove (Mortimer, 2008).

Aluminijum se u prirodi ne pojavljuje u elementarnom stanju, a najveće količine se nalaze u raznim alumosilikatima. Dobija se uglavnom iz ruda bogatih aluminijumom: kriolita i boksita. Za industrijsko dobijanje aluminijuma upotrebljava se isključivo ruda boksit.

Boksit je sastavljen od aluminijumovog hidroksida, kao što su hidrargilit, bemit i dijaspor, te je obično zaprljan različitim količinama hidratizovanih oksida gvožđa (III) i silicijuma. Oni se po svojim osobinama dosta razlikuju, što je prikazano u tabeli 3.

Tabela 3. Osobine mineralnih vrsta od kojih se dobija aluminijum oksid

	Hidrargilit	Bemit	Dijaspor
Sastav	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	$Al_2O_3 \cdot H_2O$
Kristalni sistem	monoklinski	rompski	rompski
Relativna gustina	2,42	3,01	3,44
Temperatura dehidratacije	150°	350°	450°
Dehidratacija nastaje	$\gamma - Al_2O_3$	$\gamma - Al_2O_3$	$\alpha - Al_2O_3$
Topljivost u bazi konc. 100g/l Na_2O na 125° , Al_2O_3 g/l	128	54	netopljivo
Sadržaj Al_2O_3 %	65,4	85	85

Kako se aluminijum dobija elektrolizom rastvora čistog aluminijum(III)-hidroksida u rastopljenom kriolitu, taj postupak se deli na dobijanje čistog Al_2O_3 i na elektrolizu Al_2O_3 (Filipović, Lipanović, 1991).

Pošto zbog fizičko-hemijskih razloga nije moguća direktna redukcija aluminijum oksida u dovoljno čist aluminijum, danas se tehničko dobijanje komercijalnog aluminijuma izvodi u dve faze i to:

- a) Odvajanje dovoljno čistog aluminijum oksida (glinice) iz prirodnih sirovina podesnim postupcima pri čemu se danas pretežno primenjuje *Bayerov postupak*.
- b) Elektroliza dobijenog aluminijum oksida u rastopljenom kriolitu po postupku *Herulta i Halla*.

Elektrolizu vodenog rastvora neke aluminijumove soli, nije moguće provesti zbog izuzetno negativnog redukcijskog potencijala aluminijuma (-1,66V). Ipak, metalni aluminijum ne pokazuje svojstva koja bi bila u skladu sa ovako negativnim redukcijskim potencijalom, jer se njegova oksidacija vrlo brzo zaustavlja. Na površini aluminijuma se stvara zaštitni sloj, verovatno oksidnog karaktera, zbog kojeg aluminijum poprima znatno plemenitiji karakter (Filipović, Lipanović, 1991).

2.2.4. Osobine oksida i hidroksida aluminijuma

Za karakterizaciju površinskih struktura ofset štamparskih formi od niza spojeva aluminijuma, svakako je najinteresantniji aluminijum oksid. Spojevi aluminijum oksidnog i oksihidratnog karaktera, bez obzira jesu li nastali spontano ili su hemijski ili elektrohemijski formirani, predmet su istraživanja mnogih autora, jer je evidentno njihovo značenje u interakciji aluminijuma sa raznim medijima.

2.2.4.1. Aluminijumovi oksidi

U literaturi se navodi više modifikacija aluminijum oksida, označenih sa α , β , γ , δ , ali svi autori ne smatraju postojanje tih modifikacija dokazanim. Praktično, zanimljive su samo dve modifikacije aluminijum oksida i to:

a) heksagonalni $\alpha - Al_2O_3$, koji se u prirodi nalazi kao korund, nastaje pri zagrevanju svih hidroksida i ostalih modifikacija aluminijum oksida na temperaturama iznad $1000^\circ C$ i

b) teseralni $\gamma - Al_2O_3$, koji nastaje kad se iz aluminijum hidroksida izbacila voda na temperaturi ispod 950° i naziva se glinica.

Prirodni korund, kad je bezbojan, naziva se takođe hijalin i leukosafir, a obojen malim količinama drugih metalnih oksida zove se rubin (crven), safir (tamno plav), orijentalni topaz (žut), orijentalni ametist (ljubičast), orijentalni smaragd (zelen). U smeši sa magnetitom, hematitom, kremenom i silikatima stvara smirak (šmirgl).

Veštački korund se proizvodi od boksita topljenjem u električnoj peći, sa dodatkom koksa ili antracita i strugotina gvožđa i slično. Prirodni i veštački korund se upotrebljavaju kao

abraziv - sredstvo za brušenje ili poliranje i kao kiseli vatrostalni materijali. Granulirani korund dodaje se i materijalu od kojeg se prave podovi, kako bi im se povećala otpornost na habanje i smanjila klizavost (Tehnička enciklopedija, 1963).

Glinica se dobija kalciniranjem aluminijumovog-oksida u okretnim pećima na temperaturi od 1200° C. Najveće količine glinice se upotrebljavaju za proizvodnju aluminijuma. Osim toga, upotrebljava se kao abraziv, za proizvodnju specijalnog stakla sa malim koeficijentom rastezanja, za specijalne glazure na porculanu, kao sirovina za proizvodnju zubarskih porculana...

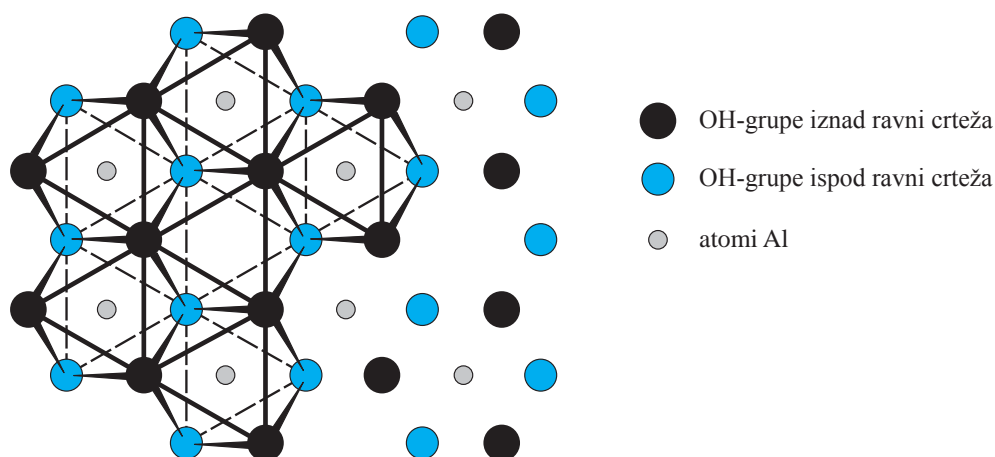
2.2.4.2. Aluminijumovi hidroksidi

Dodatkom baze rastvoru koja sadrži Al^{3+} jone, taloži se voluminozni aluminijum-hidroksid $Al(OH)_3$ sa promenljivim sadržajem vode. Daljim stajanjem polako, a zagrevanjem brže, amorfni aluminijum hidroksid prelazi u kristalizirani $Al(OH)_3$. Postoje dva definisana oblika ovog hidroksida:

- α -hidroksid (bajerit) i
- γ -hidroksid (hidrargilit i gibsit).

Osim hidroksida poznat je i oksid-hidroksid, $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Oksid-hidroksid se takođe javlja u dva definisana oblika: α -oksid-hidroksid (dijaspore) i γ -oksid-hidroksid (bemit). α - i γ -hidroksidi i oksid-hidroksidi imaju isti sastav, ali se razlikuju u strukturi.

Struktura hidrargilita je slojevita, a idealizovani deo jednog sloja $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ prikazan je na slici 8.



Slika 8. Idealizovani deo jednog sloja $Al_2O_3 \cdot H_2O$

Dijaspore, $\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$ ima analognu strukturu, tj. svaki atom aluminijuma je okružen sa šest atoma kiseonika. Međutim, kod dijaspora su sve oktaedarske rupe zauzete atomima aluminijuma. Struktura bemit, $\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$, razlikuje se od strukture dijaspora po tome što atomi kiseonika nisu tako gusto složeni i stvaraju nepravilan oktaedar oko atoma aluminijuma. Na taj način se u neposrednoj blizini atoma Al nalaze četiri atoma kiseonika.

Svi navedeni oblici hidroksida i oksid-hidroksida dehidratacijom daju odgovarajuće oblike Al_2O_3 . Dehidratacijom dijaspora, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nastaje $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund) jer su i u korundu atomi kiseonika raspoređeni na isti način. Dehidratacijom γ -hidroksida nastaje prvo γ -oksi-hidroksid (bemit), ali dehidratacijom bemita se ne dobija $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sa strukturom tipa spinela, nego dehidratacija prolazi nekoliko međufaza. Broj i strukture međufaza su još uvijek predmet mnogih istraživanja, ali je uobičajeno da se sve međufaze zajednički nazivaju $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Međutim, većim zagrevanjem sve strukture $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prelaze u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Kao posledica razlika u strukturi, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je gust, tvrd, nije hidrofilan i ne otapa se u kiselinama. Međutim, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je hidrofilan, nije tvrd i otapa se u kiselinama. Osim toga, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima veliku površinu pa se može upotrebiti kao odličan adsorbent.

Na formiranje, rast i konačan oblik i svojstva oksida utiče čitav niz faktora. Koji će od ovih oblika nastati na površini aluminijuma, zavisi pre svega od medija kojem je aluminijum izložen, pH rastvora, temperature rastvora i pritiska. Transformacija iz jednog oblika u drugi posledica je procesa rekristalizacije i dehidratacije (Filipović, Lipanović, 1991).

Barišić i Bolanča (1989) vršili su istraživanja vezana za hidrofilnost bemitiziranog aluminijuma, da bi kasnije (1991, 1992) ispitivali hidrofilnost aluminijumovog oksida sa različitim pristupom i njegovo ponašanje u zavisnosti od temperaturnih promena i uslova oksidacije. Novija istraživanja (Aerts i drugi 2007) pokazala su da temperatura pri formiranju sloja aluminijum oksida ima značajan uticaj na mehaničke osobine poroznog anodiziranog oksida aluminijuma, što direktno može imati uticaja na dugotrajnost štamparske forme, tj. neštampajućih elemenata u procesu štampe.

2.2.5. Površinska obrada aluminijumskog lima za štamparske forme

Površina aluminijuma adsorbuje molekule kiseonika iz vazduha što dovodi do promene njegovih površinskih svojstava i stvaranja zaštitne oksidne prevlake. Čista površina bez oksidnih prevlaka je hidrofobna, odnosno oleofilna. Površina aluminijuma je nepolarna i ne može da adsorbuje vodu. Međutim, oksidna prevlaka (Al_2O_3) je polarna i hidrofilna, pa se kod proizvodnje ofset ploča koristi površinski oksidiran aluminijumski lim.

Da bi se aluminijum koristio kao podloga ofset ploče, njegova površina mora biti nahrapavljena (ozrnčana) jer se time obezbeđuje (Pešterac, 2005):

- povećanje specifične površine, što omogućava bolju adsorpciju sredstva za hidrofilizaciju i bolje prianjanje kopirnog sloja;
- ravnomernije raspoređivanje rastvora za vlaženje, čime se smanjuje njegova potrošnja (dolazi do smanjenja međufaznog napona čvrsto-voda i povećavanja međufaznog napona čvrsto-vazduh);
- smanjenje mogućnosti klizanja štamparske boje van štampajućih površina.

Ako se ne izvede odgovarajuće hrapavljenje površine, ona može imati sledeće negativne posledice u toku štampe:

- kada je zrno prekrupno, na ploči se zadržava previše rastvora za vlaženje, što dovodi do promene mehaničkih karakteristika papira, ispiranja boje sa štampanih površina, emulgiranja i toniranja;
- krupna zrna dovode do nazublivanja granica između štampanih i slobodnih površina, što pri štampi tonske vrednosti (TV) može da dovede do gubitaka malih rasterskih tačaka;
- presitno nahrapavljena površina dovodi do loše adhezije kopirnih slojeva, lošeg vlaženja i klizanja štamparske boje van štampanih površina.

Postoji više načina hrapavljenja (zrnčanja) površine aluminijumskog lima koji se koriste za izradu ofset ploča:

- mokro ili suvo peskarenje,
- vazdušno peskarenje,
- četkanje,
- hemijsko i elektrohemijsko zrnčanje.

Mokro ili suvo peskarenje je mehaničko hrapavljenje površine abrazivnim sredstvom, kao što je silicijum karbid u obliku kuglica, prečnika do 15 mm, koje tretiraju površinu aluminijumskog lima. Ako se procesu doda voda, radi se o mokrom peskarenju. Tačnim doziranjem količine abraziva i vode direktno se utiče na finoću i strukturu formiranih mikroznana na površini aluminijumskog lima (Hoshino i drugi, 2005).

Vazdušno peskarenje je postupak u kome pesak (abrazivna zrnca) pod visokim vazdušnim pritiskom udara po površini aluminijumskog lima i hrapavi površinu.

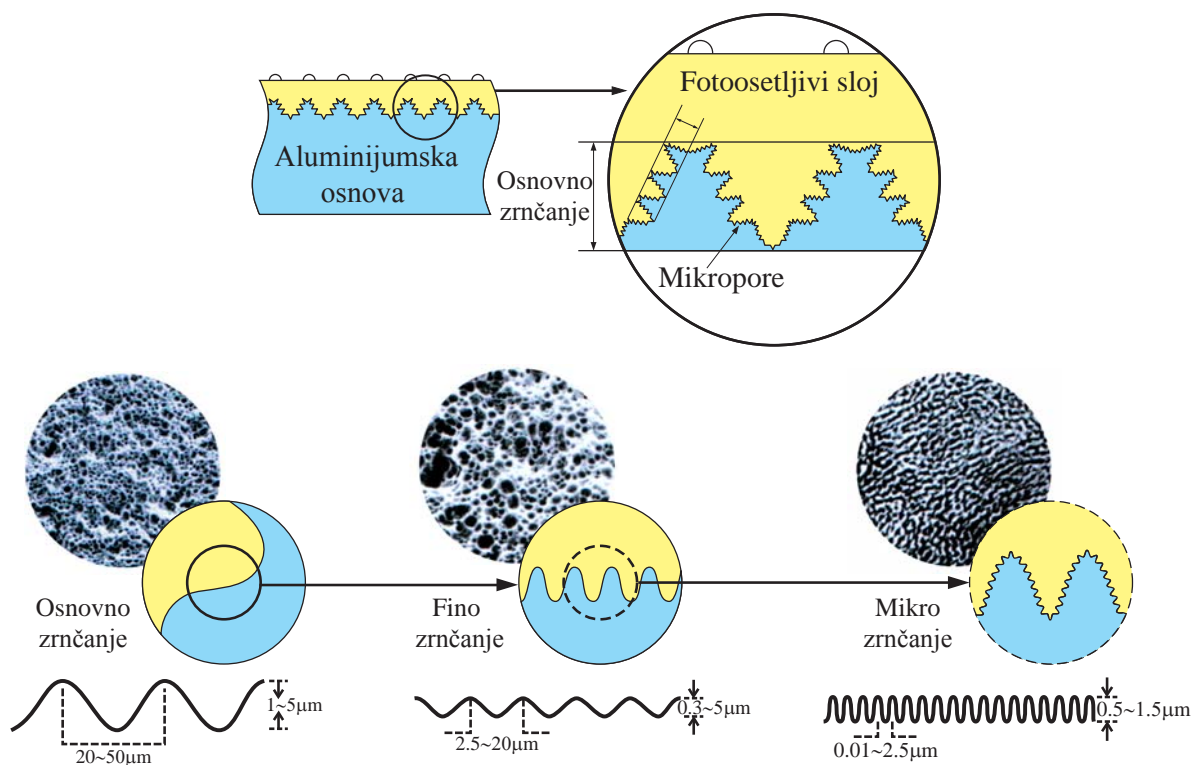
Četkanje je postupak hrapavljenja kod kojeg se aluminijumska folija provodi između valjaka sa gustim čeličnim četkama. Veoma fino zrno postiže se upotrebom najlonskih četki i korunda (aluminijum oksid u prahu), koji se nanosi na površinu aluminijuma neposredno pre četkanja. Ako se za vreme četkanja koristi i rastvor za zaštitu od prirodnih oksida, govori se o mokrom četkanju.

Hemijsko zrnčanje je hrapavljenje površina aluminijuma delovanjem hlorovodonične kiseline. Postupak hemijskog zrnčanja je analogan hemijskom nagrivanju metala, pri čemu proces nagrivanja traje samo nekoliko minuta i zavisi od vrste metala, vrste i koncentracije elektrolita i temperature.

Različita hrapavost ili veličine zrna, koji nastaju na površini ofsetne ploče nakon nekog od postupaka ozrnčavanja, možemo klasifikovati prema obliku. Zahteve ofset tehnike najbolje zadovoljavaju nejednako trouglasta i nejednako šiljata zrna (Pešterac, 2005).

Najzastupljeniji postupak u današnje vreme je svakako elektrohemijski. On uključuje proces elektrohemijskog rastvaranja površine aluminijuma da bi se dobila sitnozrnasta nahrapavljena površina i proces hemijskog oplemenjivanja površine, kojim se na površini aluminijuma stvara sloj aluminijum oksida (Mahović, 2007).

Na slici 9. prikazana je površina ofset ploče dobijene višestrukim zrnčanjem. Proces osnovnog zrnčanja obezbeđuje najkrupnije zrno i dobru hidrofilizaciju. Na osnovnom zrnu izvedena su dodatna zrnčanja: fino zrnčanje koje obezbeđuje izdržljivost površine na tiraž, i mikro zrnčanje koje omogućava dobar balans između boje i sredstva za vlaženje.



Slika 9. Površina ofset štamparske ploče dobijena višestrukim zrnčanjem

2.2.6. Oplemenjivanje površine aluminijumskog lima

Da bi se izbegla dezoksidacija i obezbedili što stabilniji hidrofilni slojevi, oplemenjuje se prethodno ozrnčana površina aluminijumskog lima. Hemijskim ili elektrohemijskim oplemenjivanjem površine aluminijuma pojačava se hidrofilitnost aluminijum oksida.

Hemijsko oplemenjivanje je postupak kojim se na površinu ozrnčanog aluminijuma nanose hidrofilni teško rastvorljivi slojevi, kao što su fosfati, hromati ili fluoridi. Ovi slojevi formiraju na površini aluminijuma tanke, tvrde i porozne prevlake koje odlično adsorbuju sredstva za hidrofilitaciju.

Elektrohemijsko oplemenjivanje površine aluminijumskog lima naziva se anodizacija aluminijuma. U ovom slučaju stvara se na površini aluminijuma prevlaka aluminijum oksida (Al_2O_3). Debljina oksidne prevlake iznosi od 2 do 4 μm . Ona je porozna i obezbeđuje veliku specifičnu površinu za adsorpciju sredstva za hidrofilitaciju. Oksidne prevlake su nekoliko

puta tvrđe od aluminijuma, pa su na elektrohemijski formiranim oksidnim prevlakama slobodne i štampajuće površine vrlo stabilne (Brinkman i Kernig, 2006).

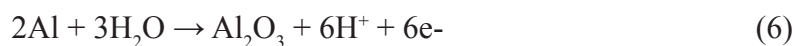
Proces anodizacije prati elektrohemijsko zrnčanje i pretvaranje zrna aluminijuma na površini u aluminijum oksid Al_2O_3 , bez promene topografije površine. Na morfologiju i svojstva anodiziranog sloja prvenstveno utiču uslovi postupka anodizacije: sastav i koncentracija elektrolita, napon, gustina struje, temperatura i vreme anodizacije (Dimogerontakis, Campestrini i Terryn, 2004). Pokazalo se da se variranjem uslova anodizacije mogu dobiti oksidni slojevi čija debljina, veličina ćelija, debljina zidova, te širina i dubina pora variraju u širokom rasponu vrednosti.

Gobbetti (1991), Lin i drugi (2001) su u svojim istraživanjima i prijavljenim patentima detaljno opisali potrebne tehničke uslove za anodizaciju. Prema Limbachu i drugima (2003), postignut je određen kompromis između plitkih pora koje stvaraju sitnozrnastu hrapavost, omogućavaju bolju reprodukciju detalja, a zahtevaju minimalnu količinu sredstva za vlaženje. Ali, istovremeno, lako gube svojstvo adsorpcije vode, te tako na sebe prihvataju boju i dubokih pora, koje sačinjavaju grublju površinsku strukturu štamparske forme, daju lošije reprodukcije, ali i bolju adsorpciju sredstva za vlaženje i veću stabilnost u procesu štampe (Nishino i drugi 2004).

2.2.6.1. Anodizacija aluminijuma

Sloj filma na aluminijumu, dobijen hemijskim putem, skoro je nevidljiv i veoma tanak, pa se lako može oštetiti, ali se sam obnavlja na vazduhu, kao i u mnogim vodenim rastvorima zahvaljujući ekstremno brznoj oksidaciji svakog izloženog dela aluminijuma. Proces elektrohemijskog formiranja oksidnog filma za različite tehničke namene, a prvenstveno za veću zaštitu od korozije, prerađenog aluminijuma i njegovih legura poznat je pod nazivom anodizacija.

Anodizacija aluminijuma je kompleksan proces, a mehanizam formiranja poroznog sloja nije do sada jednoznačno određen. Pri tome, aluminijum prelazi u jonski oblik $3+$ prema izrazu (1), a sumarna reakcija uključuje (Groves, 2002):



Tri uobičajena procesa za anodizaciju aluminijuma, koja funkcionišu na istom principu, prikazana su u tabeli 4.

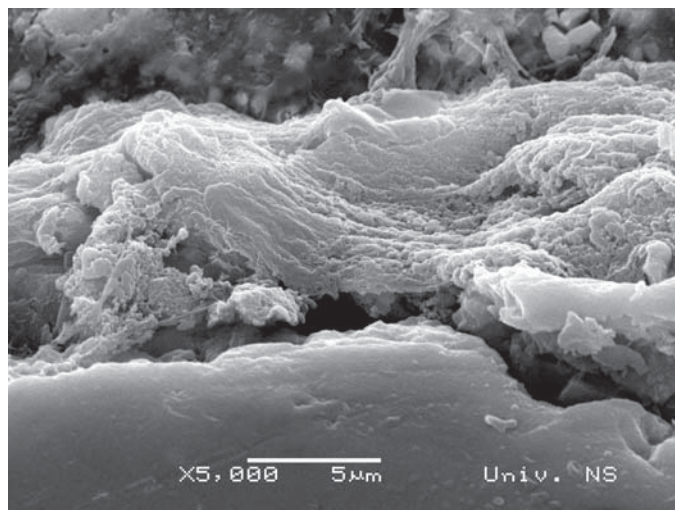
Tabela 4. Procesi anodizacije aluminijuma

Proces	Konc. elektrolita	Trajanje procesa	Temperatura	Gustina struje	Napon	Izgled prevlake
Hromna kiselina	3%	1 sat	40-45°C	3-10 mAcm ⁻²	0-40 V, 15 min. 40-50 V, 5 min 5 V, 5 min.	mlečno bela
Sumporna kiselina	10-75% (10-30%)	10-50 min (30 min)	20-25°C	15 mAcm ⁻² , pada na 5 mAcm ⁻²	10-20 V	bezbojna
Oksalna kiselina	3-8%	1 sat	25-35°C	30-50 mAcm ⁻²	50-100 V izmerene ili istosmerne struje	transparentna žuta ili smeđa

Odmašćeni aluminijum, spojen kao anoda, uroni se u kiseli elektrolit uz podešenu gustinu struje od 3 do 5 mAcm⁻², u zavisnosti od procesa. Anodna reakcija je izbacivanje kiseonika iz vode, pri čemu se deo tog kiseonika troši za oksidaciju aluminijuma u delimično hidratizovani oksid. Nastali oksid vrlo dobro prijanja na metal, nije provodnik i porastom debljine uzrokuje sve teži prolaz struje. Međutim, brzina povećavanja njegove debljine zavisi od struje kroz ćeliju, tako da je u poslednjim stadijumima procesa povećavanja debljine filma potrebno neproporcionalno dugo vreme, ili se povećanjem napona ubrzava ionako spori rast nastalog debljeg, ali nejednakog oksidnog filma (Potter, 1968).

Gustina, čvrstina, fleksibilnost i debljina anodiziranih filmova menjaju se u zavisnosti od elektrohemijskih radnih uslova. Debljina oksidnog sloja, u zavisnosti od namene, iznosi od 2,5 do 25 µm. Anodizirani filmovi su u određenoj meri topljivi u kiselom elektrolitu u kome se stvaraju. Ipak, moguć je rast oksida do zadovoljavajuće debljine, jer brzina njegovog stvaranja prelazi brzinu rastvaranja. Od tri najčešće korišćena elektrolita za anodizaciju aluminijuma, sumporna kiselina pokazuje najveću brzinu otapanja oksidnog filma i uzrokuje da nakon, otprilike dva sata anodiziranja, film postigne graničnu debljinu od oko 50 µm. U tom stadijumu, brzina nastajanja filma dovoljno se smanji da postane jednaka brzini njegovog rastvaranja.

Oksalna kiselina najmanje rastvara anodizirani film, pa se u tim uslovima, i nakon četiri sata anodizacije, još uvek stvara oksidni film uz iskorišćenje struje iznad 60%. Kada se anodizacija vrši u boratnim rastvorima, koji ne rastvaraju aluminijumov-oksidi (slika 10), film je neporozan i vrlo tanak (oko 0,25 µm) (Gobbetti, 1991).



Slika 10. Izgled preseka oksidne prevlake Al_2O_3

Anodizacija sa hromnom kiselinom je naročito pogodna za obrađene delove, jer kiselina zaostala u pukotinama nakon obrade, ne utiče značajno na aluminijum. Međutim, u ovom slučaju je naročito zanimljivo što oksidni film, pri tom postupku, raste približno istom brzinom na svim površinama nepravilno oblikovane anode. To znači da postoji odgovarajuća uniformnost gustine struje na anodi ili da je sposobnost ujednačenog pokrivanja visoka. Za elektrohemijsku ćeliju sa hromnom kiselinom, razlika između anodne i katodne sposobnosti ujednačenog pokrivanja je veoma značajna. Razvijanje kiseonika i oksidacija aluminijuma su vrlo dobro raspodeljeni na anodi, tako da je za katodu karakteristično slabije ujednačeno pokrivanje hroma.

Bengough i Stuart su 1923. godine prvi uveli primenu 3%-tne hromne kiseline. Proces anodizacije traje jedan sat, a u toku tog vremena napon ćelije se postepeno podiže na 50V. Beli oksidni film koji se dobije je gust, debeo oko 2,5 μm , a na kraju se obrađuje u vreloj vodi (Groves, 2002).

Suprotno tome, anodizacija u sumpornoj kiselini daje mnogo deblji i bezbojni film u kraćem vremenu. Napon se održava uglavnom nepromenjen na oko 20V, a protok struje pada sa porastom debljine oksidnog sloja. Pošto je sumporna kiselina previše korozivna prema anodiziranom metalu, retko se upotrebljava za anodizaciju komplikovano oblikovanih metalnih predmeta gde bi mogla zaostati u šupljinama. Međutim, na taj način se može dobiti oksidni sloj, posebno pogodan za bojenje i dekorativnu završnu obradu metala. Razni dodaci, među kojima kalijumbihromat, glicerol i dekstrin, mogu se upotrebiti za modifikaciju strukture filma dobijenog oksidacijom. Fleksibilniji filmovi dobijaju se upotrebom naizmjenične struje, mada su čak i najfleksibilniji veoma kruti i podnose samo najblaže izvlačenje anodiziranog lima (Potter, 1968).

Otpornost na koroziju se povećava postupkom anodizacije - ona stvara porozne šestougone ćelije na površini metala i koje su odvojene od osnovnog sloja barijernim slojem. Porozna struktura anodnog filma poboljšava upijajuće karakteristike aluminijuma što mu omogućava širu primenu u industriji - anodizovan aluminijum se lakše može obojiti različitim tehnikama i kao takav upotrebljavati za različite industrijske namene (Suay i drugi, 2003). Otpornost aluminijuma na

koroziju zavisi od svojstva anodnog sloja i od njegove čvrstine i debljine. Svaka prevlaka koja se stvara preko anodnog sloja, smanjuje poroznost anodnog sloja, ali istovremeno povećava otpornost metala na koroziju, što je veoma važno za industrijsku upotrebu aluminijuma (Xu-hui i drugi, 2006).

2.2.6.1.1. Uticaj anodizacije na hidrofilitnost površine osnove ploče

Oksidni sloj na aluminijumu menja površinska svojstva aluminijuma kao što su tvrdoća površine, hidrofilitnost, sposobnost adsorpcije. Različito formirani oksidni slojevi na aluminijumu utiču na krajnje karakteristike površine ploče, posebno na hidrofilitnost.

Površinski tretman aluminijumske površine anodnom oksidacijom u rastvoru fosfatne kiseline, pri različitim koncentracijama rastvora i promenom vremena trajanja anodizacije, daje drugačije rezultate.

Da bi se ustanovile promene nastale na ovaj način, upotrebljena je metoda merenja kontaktnog ugla kod različitih pH vrednosti. Vrednost kontaktnog ugla zavisna je od promene pH vrednosti rastvora kojim je anodizirana površina aluminijuma, kao i od koncentracije elektrolita pri anodizaciji (Bolanča, Barišić i Bolonča, 1989).

Vrednost kontaktnih uglova zavisi od pH vrednosti rastvora sa kojom je anodizovani aluminijum u kontaktu. Smanjenjem trajanja anodizacije, povećava se maksimum kontaktnih uglova, koji se i u jednom i u drugom slučaju nalazi u području vrednosti pH oko 6,7.

Kada se oksidirani aluminijum, odnosno čvrsta faza, nalazi u kontaktu sa rastvorom elektrolita, na granici faza se formira dvosloj. Situacija u dvosloju, odgovorna je za ponašanje oksidnog sloja. Na oksidiranom aluminijumu u prisustvu elektrolita dolazi do amfoterne disocijacije. Pri manjim pH vrednostima na površini preovladava pozitivni, a pri većim negativni naboj.

Vrednost pH je faktor koji bitno utiče na gustinu i raspored naboja. Uz prisustvo električnog naboja, vezana je i pojava hidrofilitnosti površine. Maksimum na krivama kontaktnog ugla, vezan je za najslabiju interakciju između rastvora i podloge. U toku anodizacije, joni iz rastvora elektrolita se vežu uz ili u oksidni sloj. Između ostalog, i njihova prisutnost utiče na tokove dobijenih kriva. Istraživanja pokazuju da je hidrofilitnost oksidnog sloja vezana za karakteristike anodizacije kao i interakciju na granici faza oksidni sloj/elektrolit. Veća hidrofilitnost oksidnog sloja se postiže upotrebom elektrolita manje koncentracije uz duže vreme anodizacije.

Adsorbicija, koja je merilo poroznosti površine ploče raste zajedno sa debljinom oksidnog sloja. Pri debljem sloju, pore oksida su udaljenije i imaju veći volumen (Bolanča, Barišić i Bolonča, 1989).

2.2.7. Oksidna prevlaka i njene fizičke karakteristike

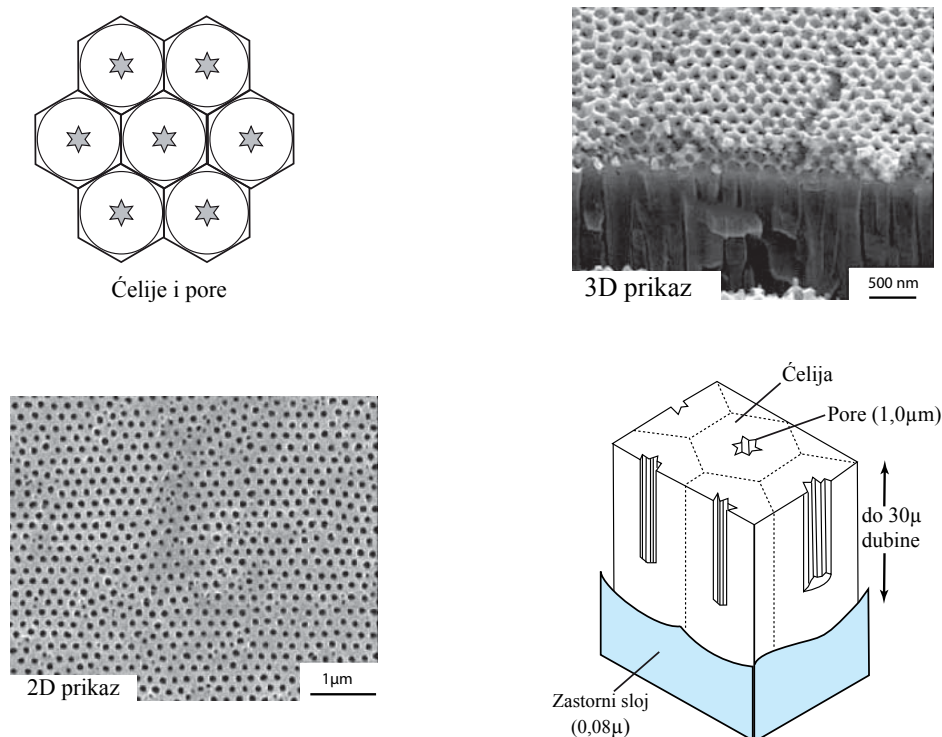
Oksidna prevlaka, koja se formira na površini tzv. košuljice metala, od velikog je značaja za poboljšanje svojstva metala, pogotovo za industrijsku primenu. Zbog toga su formiranje i karakteristike oksidne prevlake predmet istraživanja mnogih autora (Moon i Pyun, 1998; Moon

i Pyun, 1999; Lin, Chang i Fu, 2001; Van Gils i drugi, 2003; Hagelsieb, 2007; Aerts i drugi, 2007).

Formiranje anodiziranog oksidnog sloja na površini aluminijuma, pri postupku pripreme za izradu štamparskih formi, do danas nije uniformno definisano. Pretpostavlja se da se na površini aluminijuma inicijalno stvara kompaktni, uslovno neporozan sloj, tzv. zastor, debljine oko 0,15 μm , a time i izrazito porozni i znatno deblji sloj oksida.

Nastali oksid je bezvodan, ali sa tendencijom hidratacije. Sastoji se od kristalnog i amornog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i anjona iz elektrolita. Udeo kristalnog oksida povećava se sa rastom napona formiranja oksida i temperature, te smanjenjem koncentracije elektrolita. Postojanje kristalnog i amornog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ važna je komponenta većine teorija o stvaranju oksida na površini aluminijuma, s time da još uvek nije u potpunosti razjašnjeno raste li sloj zastora prvenstveno na površini kontakta oksid-elektrolit, metal-oksidi ili u sredini između (Bolanča, Barišić, Mikota, 1992).

Zbog nehomogene strukture i debljine zastornog sloja, na nizu tačaka dolazi do lokalnog povećanja gustine struje, pa uz rastvaranje tog, primarno stvorenog sloja, na tim mestima dolazi do prolaska Al^{3+} jona, koji dalje reaguju sa vodom i/ili anjonima. Time započinje rast drugog, poroznog i znatno debljeg sloja Al_2O_3 . Porozni sloj oksida je građen od niza pravilnih ćelija heksagonalnog oblika, koje se sastoje od centralne pore dijametra $1 \pm 2,5 \mu\text{m}$ okružene oksidnim „zidom“ debljine $1 \pm 2 \mu\text{m}$ koji je pozicioniran normalno na površinu i razdvojen od metala zastornim slojem (Gonzalez i drugi, 1999). Među njima ne postoji slobodan prostor, već su kompaktno smeštene jedna uz drugu. Broj ćelija je velik i kreće se oko $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Sloj dobija porozni karakter u vertikalnim porama, koje su smeštene u sredinu svake heksagonalne prizme i prikazan je na slici 11.



Slika 11. Prikaz oblika ćelije i pore oksida

U idealnom slučaju, sve prizme su jednake visine. Međutim, zbog lokalnih uslova kristalizacije (gustina struje, temperatura, koncentracija anjona), one mogu rasti do različitih nivoa. Ukoliko se pore ne zatvore, npr. postupkom siliranja, aluminijum uprkos poroznosti oksidnog sloja više neće doći u kontakt sa okolinom. Na taj način će se sprečiti da zastorni sloj, pa i same pore, svojom dubinom ne dosegnu celu visinu ćelija (Lizarbe i drugi, 1992).

Postupak zatvaranja pora (siliranja) najčešće se odvija u vreloj destilovanoj vodi ili vrućem baznom rastvoru radi poboljšanja antikorozivnih svojstava aluminijuma. Siliranjem se zatvaraju pore, odnosno, otvor pora u heksagonalnim prizmama, što je posledica transformacije bezvodnog aluminijumovog oksida u bemit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Moon i Pyun, 1998).

U postupku pripreme ofset štamparskih formi, anodizacija i formiranje površinske strukture oksida odvija se u različitim elektrolitima. Najčešće se za to primenjuje anodizacija u vodenom rastvoru hlorne kiseline (Dimogerontakis i drugi, 2006), anodizacija u kombinovanom elektrolitu hlorne i fosforne kiseline (Gobbetti, 1991), anodizacija u vodenom rastvoru nitratne kiseline (Koroleva i drugi, 2005), anodizacija u sumpornoj kiselini (Bolanča, Barišić i Bolanča, 1991) i anodizacija u kombinovanom elektrolitu nitratne i borne kiseline (Amor i Ball, 1998).

Sastav i koncentracija elektrolita, napon, gustina struje, temperatura i vreme anodizacije utičeuna morfologiju i svojstva anodiziranog sloja. Pokazalo se da različiti uslovi anodizacije utiču na formiranje anodiziranih slojeva različitih debljina, različite veličine ćelija, debljine zidova, te na različitu širinu i dubinu pora u površinskoj strukturi aluminijuma.

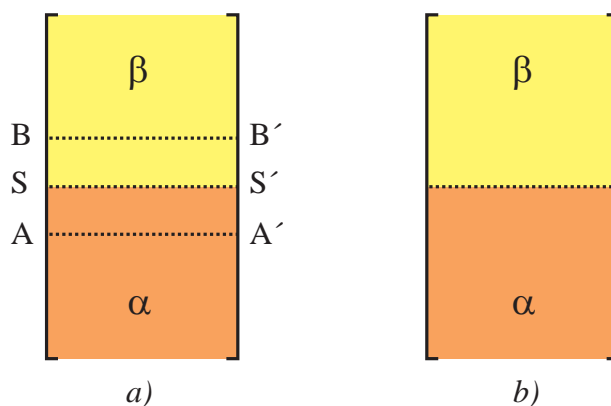
S obzirom na to da navedene veličine variraju u širokom rasponu, u zavisnosti od uslova anodizacije, međusobno će se razlikovati i interakcija oksidnih slojeva u kontaktu sa tečnom fazom, npr. u postupku razvijanja štamparskih formi i prilikom adsorpcije sredstva za vlaženje u toku procesa štampe.

2.3. Površinske pojave na štamparskoj formi

Proces ofset štampe u suštini počiva na fizičko-hemijskim odnosima graničnih površina. Pri prenosu boje sa štampajućih elemenata ofset štamparske forme na podlogu (papir, karton, PE...) od značaja su molekularni procesi adhezija i kohezija. Uzajamno delovanje površinskog napona, graničnog površinskog napona, adsorpcije, vlaženja, odnos tečnosti za vlaženje i boje, rast temperature boje i drugo, čine ofset štampu kompleksnim procesom, a poznavanje navedenih pojmova, njihovo delovanje i međusobni odnosi su od velikog značaja u kontroli procesa ofset štampe.

2.3.1. Granična površina

Granična površina je zajednička površina dodira dva materijala. Sredstvo za vlaženje i površina ofset štamparske forme čine zajedničku površinu dodira.



Slika. 12. Šematski prikaz granice dve faze

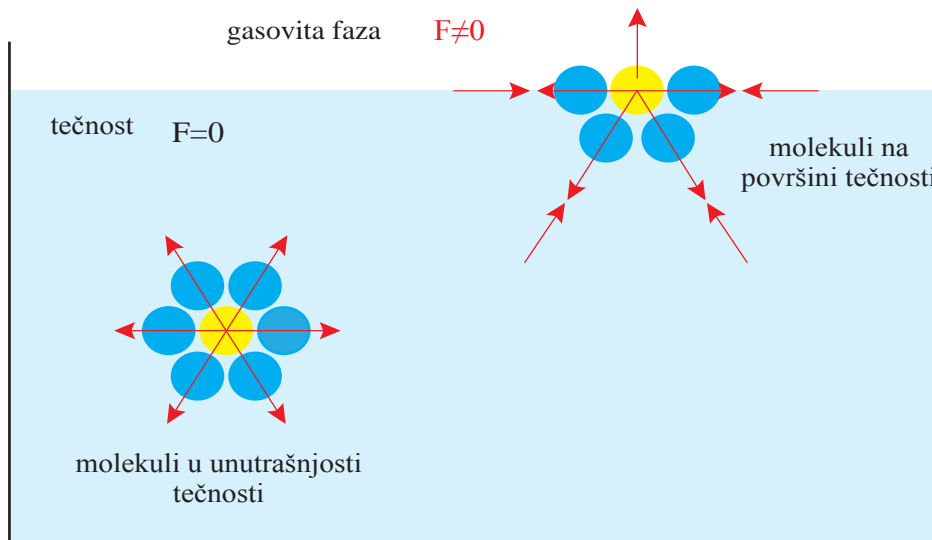
Kada se dve faze dodiruju, razdvojene su graničnim slojem.

Na slici 12 a. prikazane su dve faze α i β , njihove granične površine AA' i BB', kao i granični sloj SS'. U graničnom sloju S osobine faza α i β se menjaju od čiste faze α , preko pomešanih osobina do čiste faze β . Granični sloj je veoma tanak, njegova debljina iznosi samo nekoliko prečnika molekula.

Na slici 12 b. vide se dve faze u dodiru, ali bez graničnog sloja. Bilo koja površina SS' u graničnoj oblasti paralelna granicama AA' i BB' naziva se granični sloj. Na ovaj način definisan granični sloj ima površinu, ali ne i debljinu. Granični sloj ne sprečava prelaženje čestica iz jedne faze u drugu i obrnuto (Van Oss i drugi, 1993).

2.3.2. Slobodna površinska energija

Slobodna površinska energija je posledica privlačnih sila između molekula. Čestica koja se nalazi u masi supstance, okružena je istovrsnim česticama. Sile međusobnog delovanja tih čestica se zbog toga kompenzuju i njihova rezultatna je sila jednaka nuli. Kod čestica koje se nalaze na granici faza, sile međudelovanja nisu kompenzovane ili su kompenzovane tek delimično. Ako posmatramo sistem tečno-gasovito, čestice tečnosti na granici faza nemaju kompenzovane privlačne sile jer je u donjoj polukugli okružena istovrsnim molekulima tečnosti, a u gornjoj polukugli česticama gasa. Kako tečnosti imaju jače privlačne međumolekularne sile, na čestice na površini tečnosti deluje rezultatna sila usmerena prema unutrašnjosti tečnosti (slika 13). Takve čestice stalno prelaze sa površine tečnosti u njenu unutrašnjost i obrnuto. Višak energije površinskog sloja supstance, u poređenju sa energijom čestica u unutrašnjosti te iste supstance, naziva se površinska energija (Moore, 1955).



Slika 13. Šematski prikaz međumolekulskih sila tečnosti

Usled površinske energije javlja se sila koja deluje paralelno sa površinom i nastoji da njenu veličinu maksimalno smanji - površinski napon (σ). Površinska energija neke supstance je jednaka:

$$E = \sigma * A \text{ [J]} \quad (7)$$

gdje je σ [Nm^{-1}] površinski napon, A [m^2] površina supstance.

Molekuli tečnosti se međusobno privlače, a međumolekulske privlačne sile uslovljavaju postojanje tečnosti. Na slici 14. prikazan je presek kroz tečnost iz koga se vidi da su privlačne sile između molekula u unutrašnjosti tečnosti u ravnoteži, jer je svaki molekul unutar tečnosti okružen istim molekulima. Na molekule na površini, s jedne strane, deluju privlačne sile molekula tečnosti, a sa druge - privlačne sile molekula gasovite faze, koje privlačne sile molekula tečnosti nisu u stanju da uravnoteže, tako da na površini tečnosti dolazi do tangencijalnog zatezanja.

Rezultanta međumolekulskih sila za molekule u površinskom sloju nije jednaka nuli, već je upravljena u unutrašnjost tečnosti, pa se molekuli u površinskom sloju tečnosti nalaze pod dejstvom pritiska, koji je upravljen u unutrašnjost tečnosti. Ovaj pritisak se naziva kohezioni pritisak.

2.3.3. Površinski napon

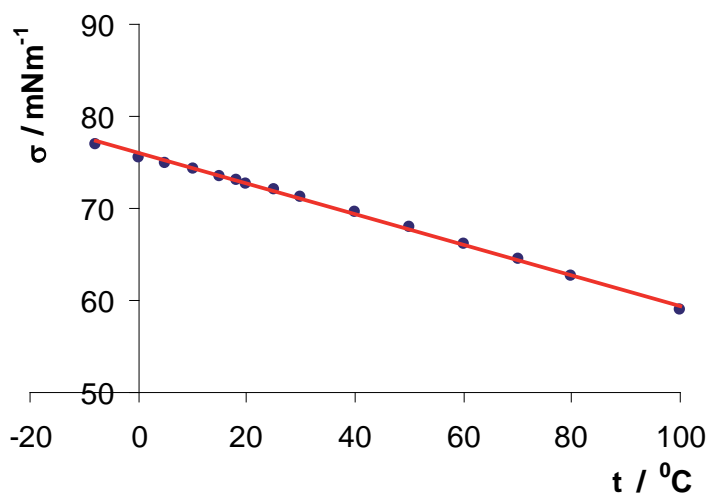
Sila koja sprečava širenje tečnosti po određenoj površini, naziva se površinski napon. Da bi se jedan molekul tečnosti doveo na površinu, potrebna je određena energija, što ukazuje da svi molekuli na površini tečnosti poseduju izvestan iznos potencijalne energije koja se zove površinska energija. Dovođenje molekula tečnosti na površinu znači povećanje površine, i obrnuto odvođenje molekula tečnosti sa površine predstavlja njeno smanjenje.

Kako ravnotežnom stanju odgovara minimum potencijalne energije, a svaki sistem teži da dođe u stanje ravnoteže, to površina tečnosti teži da dobije najmanju vrednost, tj. da se skupi. Ova sila u tečnosti se naziva:

površinski napon, σ [Nm^{-1}]

Izraz površinski napon odnosi se na silu koja postoji između tečnosti i vazduha, tečnosti i čvrstog tela, čvrstog tela i vazduha, kao i između dve tečnosti i naziva se još međufazni napon i predstavlja meru odbojnosti između dve materije (Đorđević i Dražić, 1989).

Osim od hemijske strukture materije, površinski napon zavisi i od temperature. Povećanjem temperature raste kinetička energija čestica, one se brže kreću, slabe privlačne sile između čestica, one se udaljavaju jedna od druge i površinska napetost se smanjuje (slika 14.), te na kritičnoj temperaturi, kada se tečnost pretvara u paru (gas), njena vrednost je jednaka nuli.



Slika 14. Zavisnost površinskog napona vode u kontaktu sa vazduhom od promene temperature

Smanjenjem površinskog napona, a time i slobodne površinske energije moguće je ostvariti stvaranje geometrijskih oblika sa najmanjom površinom (oblik kugle ima najmanju geometrijsku površinu).

2.3.4. Vlaženje

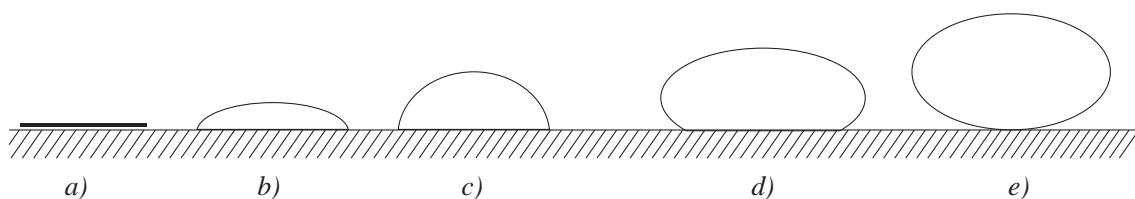
Vlaženje je pojava do koje dolazi kada su u kontaktu čvrsta i tečna faza. U grafičkoj industriji do vlaženja dolazi pri nanošenju vode na štamparsku formu, nanošenju boje na podlogu, pri lepljenju i slično. Različite se materije različito vlaže istom tečnošću, a različite tečnosti različito vlaže istu materiju.

Pri vlaženju vodom razlikujemo hidrofilna i hidrofobna tela. Hidrofilna su ona tela koja se dobro kvase, hidrofobna ona koja se ne kvase vodom. Konsekventno ovome, oleofilna su ona tela koja se dobro kvase, a oleofobna ona koja se ne kvase uljima.

S obzirom da se u prirodi odvijaju samo oni procesi pri kojima se smanjuje slobodna površinska energija sistema, tečnost će vlažiti čvrsto telo samo u slučaju ako mu se pri tom smanjuje površinska napetost, odnosno kada je površinska napetost tečnosti manja od površinske napetosti čvrste površine sa kojom je u kontaktu. Što se površinska napetost više smanjuje, to se telo bolje kvasi tom tečnošću. U slučaju dveju tečnosti različite površinske napetosti, čvrsta supstanca će se bolje kvasiti tečnošću manje površinske napetosti. Zbog toga rastvor za vlaženje štamparskih formi uvek sadrži određen postotak alkohola ili neke druge površinski aktivne supstance koja joj smanjuje površinsku napetost kako bi se pospešilo vlaženje štamparske forme na mestima slobodnih površina.

U većini slučajeva, tečnost će vlažiti čvrsto telo, jer je njena površinska napetost uglavnom manja. Izuzetak je živa, jer ona ima vrlo jake privlačne međumolekularne sile, a posledica toga je vrlo visoka površinska energija, odnosno površinska napetost. Zato živa ne vlaži gotovo nijednu čvrstu površinu, već na njoj stvara kapljice u obliku kugle. Voda, kao vrlo polarna tečnost, ne vlaži čvrste nepolarne supstance kao što su parafin, stearin i masti.

Po obliku koji kapljice tečnosti stvaraju na površini čvrstog tela može se izvesti zaključak o stepenu vlaženja površine tom tečnošću (slika 15).

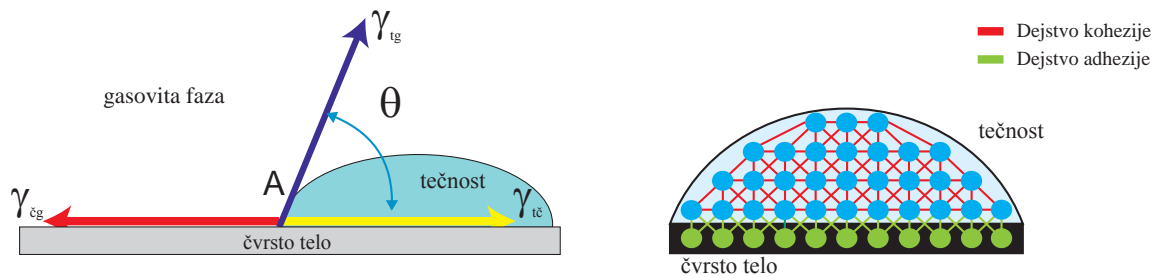


Slika 15. Oblici kapljica na površini i proces vlaženja, (a) potpuno vlaženje, (e) nema vlaženja

2.3.4.1. Kontaktni ugao

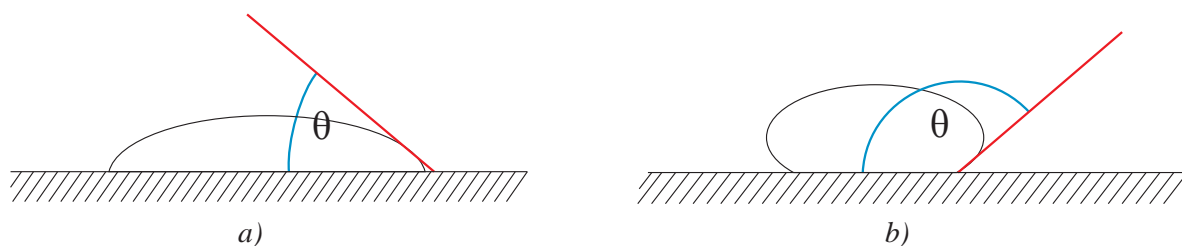
Mera sposobnosti čvrstog tela da se kvasi nekom tečnošću, naziva se kontaktni ugao i označava se sa Θ . Kontaktni ugao definišu tri različite međufazne površine: tečnost – čvrsto; tečnost – gasovito i čvrsto – gasovito. Zbog toga postoje tri različita međufazna napona koji se dotiču u tački A (slika 16). Kontaktni ugao je ugao između tangente povučene iz tačke A na kružnu liniju koja predstavlja konturu kapi tečnosti i površine čvrstog tela koje kap tečnosti vlaži (međufazni napon tečnost – čvrsto).

Kontaktni ugao Θ je ugao koji zatvaraju tangenta povučena na površinu čvrste supstance i tangenta povučena na ivicu kapi tečnosti u trojnoj tački (tačka u kojoj se dodiruju čvrsta, tečna i gasovita faza) (Moore, 1955; Atkins, 1998).



Slika 16. Kontakti ugao

Kap vode na čvrstoj hidrofilnoj površini dobija oblik kao na slici 17 a, koja prikazuje kapljicu koja teži da na njoj zauzme što veću površinu. Kontakti ugao je oštar, a vrednost mu je manja od 90° . Adhezija između podloge i vode je veća od kohezionih sila molekula vode, pa se otuda voda rasprostire po hidrofilnoj površini. Kap vode na čvrstoj hidrofobnoj površini dobija oblik kao na slici 17 b, koja prikazuje kapljicu koja ne vlaži površinu i kontakti ugao je veći od 90° . Kohezija između molekula vode je jača od adhezija između vode i čvrste hidrofobne površine.



Slika 17. Vlaženje na hidrofilnoj površini pri uglu a) $\theta < 90^\circ$ b) $\theta > 90^\circ$

Konsekventno prethodno navedenim primerima mogu se izvesti i primeri za oleofilne i oleofobne površine. Hidrofilne će biti one čvrste materije koje privlače vodu, a oleofilna koja privlače ulja. Hidrofilni su metali sa oksidnom prevlakom (aluminijum oksid kao hidrofilna neštampajuća površina kod ofset štamparske forme) i organske materije sa –OH funkcionalnom grupom ili –COOH karboksilnom grupom.

Hidrofobni su metali bez oksidne prevlake i organska jedinjenja kao što su ugljovodonici, ulja i masti, tj. ona organska jedinjenja koja nemaju funkcionalne grupe u svojoj strukturi.

U ekstremnim slučajevima, kada je kontakti ugao jednak 0, tečnost će potpuno vlažiti površinu čvrste supstance ($\cos \Theta = +1$), a suprotno tome, kada je ugao jednak 180° , vlaženja neće biti ($\cos \Theta = -1$). Naravno, pri praktičnom razmatranju raznih veličina uglova vlaženja treba isključiti ekstremne vrednosti Θ od 0° , 90° i 180° , jer kap na površini, zbog delovanja raznih faktora, ne može postići oblik i položaj koji bi odgovarao tim vrednostima.

Na veličinu kontakti ugla utiće slobodna površinska energija tri faze, a njihova međuzavisnost prikazuje se Laplace - Youngovom jednačinom:

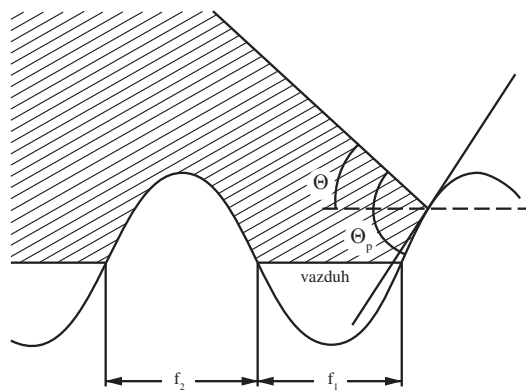
$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta \quad (8)$$

gde su: σ_s površinski napon čvrste supstance, γ_{sl} međufazni napon između čvrste supstance i tečnosti, σ_l površinski napon tečnosti, Θ kontaktni ugao.

Diskontinuirane površine, odnosno nahrapavljene, poput površina štamparskih formi, ponašaju se na granici faza čvrsto-tečno nešto drugačije nego sitnozrnaste ili glatke površine. Kod njih se ugao vlaženja definiše:

$$\cos \Theta_r = r \cos \Theta_1 \quad (9)$$

gde je r odnos stvarne i geometrijske površine (Ojha i drugi, 2008). Međutim, u nekim slučajevima može doći i do suprotne situacije. Na površinama, čiji je diskontinuitet jače izražen, pojavljuje se tzv. „vazдушna zamka“ (slika 18).



Slika 18. Mogući model vlaženja uz „vazдушnu zamku“

Tečna faza u takvoj situaciji ne penetrira u pore na površini čvrste faze, već se oslanja na mehuriće vazduha u udubljenim delovima profila površine. Time se uspostavlja sasvim drugačija dispozicija pojedinih faza, koje tada izazivaju prividno veći ugao vlaženja između čvrste faze i tečnosti. Prividni ugao vlaženja (Θ_p) može se u takvim slučajevima odrediti kao:

$$\cos \Theta_p = r f_1 \cos \Theta_1 - f_2 \quad (10)$$

gde je: Θ_p prividni ugao kvašenja, r - odnos između stvarne i geometrijske površine, f_1 deo površine prekrivene vazduhom, Θ_1 stvarni ugao kvašenja, f_2 deo površine materijala.

Takva situacija zavisiće i od karaktera tečnosti, površinskog napona tečnosti i vazdušnog pritiska u porama površine.

Promena površinskih svojstava aluminijum-oksida istraživana je i kroz promenu kontaktnog ugla između uzorka sredstva za vlaženje i izrađenog uzorka štamparske forme (Cigula, Mahović-Poljaček i Gojo 2008). Dosadašnja istraživanja iz pomenute oblasti su pokazala da vreme osvetljavanja i vreme razvijanja štamparske forme imaju veliki uticaj na kontaktni ugao, odnosno površinska svojstva slobodnih površina. Cigula, Pavlović i drugi (2010) u svojim istraživanjima

su dokazali da sredstva za vlaženje, koja se koriste u toku štampe i imaju promenljivu pH vrednost, ne utiču u većoj meri na promenu kontaktnog ugla u toku štampe, ali da upotreba štamparske forme za veće tiraže (Pavlović i drugi, 2010) utiče na mikrostrukturne promene na površini neštampajućih površina. Time se smanjuje mogućnost za formiranje odgovarajućeg kontaktnog ugla (Kwok i Neumann, 1999) na površini aluminijum oksida (Gajewski, 2008), a kasnije i dinamičkog kontaktnog ugla (Sciffer, 2000), gde bitnu ulogu ima temperatura sredstva za vlaženje (Martić, De Coninck i Blake, 2003) i porozna struktura površine slobodnih elemenata (Redón i drugi 2005). To direktno utiče na adekvatno vlaženje štamparske forme, odnosno na formiranje odgovarajućeg kontaktnog ugla između sredstva za vlaženje i slobodnih površina štamparske forme.

2.3.4.2. Selektivno vlaženje

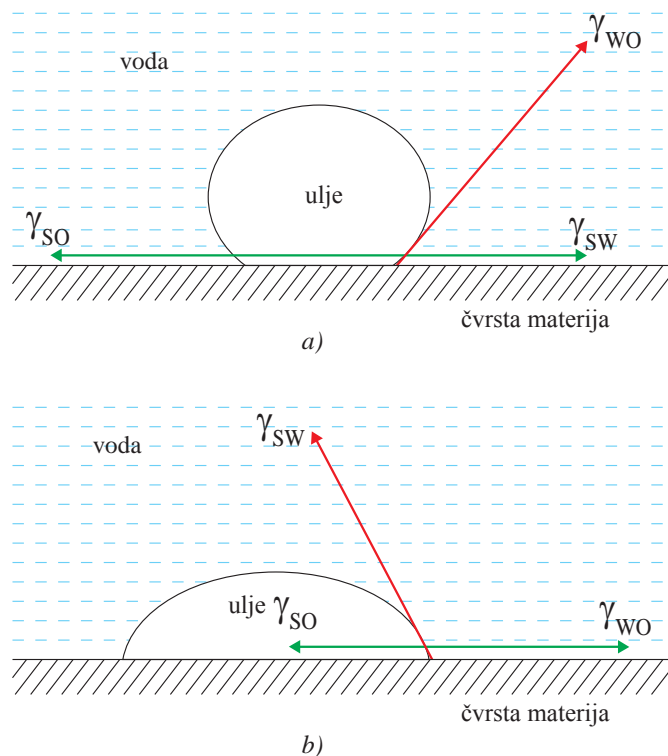
Kada na čvrstu površinu istovremeno deluju dve tečnosti različitog površinskog napona (voda–ulje), doći će do pojave selektivnog vlaženja. Tečnosti se ne mešaju, a čvrsto telo se kvasi onom tečnošću koja ima bližu polarnost vlastitoj polarnosti (veća adhezija i zbog toga manji međufazni napon tečno – čvrsto).

Na površini štamparske forme za ofset štampu su istovremeno prisutne dve tečnosti - sredstvo za vlaženje i štamparska boja. Štampajuće i neštampajuće površine ofset štamparske forme imaju različitu površinsku hrapavost i obradu, i vlaže se samo jednom tečnošću (u prisustvu druge). Neštampajuće površine vlaže se rastvorom za vlaženje uz prisustvo štamparske boje, i obrnuto, štampajuće površine vlaže se štamparskom bojom uz prisustvu sredstva za vlaženje (Teschner, 2003).

U uslovima selektivnog vlaženja, ni jedna materija se ne graniči sa vazduhom, već uvek jedna sa drugom, pa se govori o sledećim međufaznim naponima:

- γ_{so} - međufazni napon na granici čvrsto - ulje
- γ_{wo} - međufazni napon na granici voda - ulje
- γ_{sw} - međufazni napon na granici čvrsto - voda

Na slobodnim površinama štamparske forme za ravnu štampu, koje se u toku štampe ne smeju vlažiti štamparskom bojom, međufazni napon između vode i čvrste faze γ_{sw} mora biti manji od međufaznog napona između ulja i čvrste faze γ_{so} (slika 19 a).



Slika 19. a) Slobodne površine u uslovima selektivnog vlaženja $\gamma_{so} > \gamma_{sw}$

b) Štampajuće površine u uslovima selektivnog vlaženja $\gamma_{so} < \gamma_{sw}$

Na štampajućim površinama situacija je obrnuta, što je prikazano na slici 19 b. Ulje stvara mali kontaktni ugao, a voda veliki. Ako je međufazni napon na granici čvrsto – ulje γ_{so} manji od međufaznog napona na granici čvrsto – voda γ_{sw} , tada je kosinus negativan i granični ugao je veći od 90° . Površina se u uslovima selektivnog vlaženja bolje vlaži uljem nego vodom.

2.3.5. Određivanje slobodne površinske energije

Određivanje slobodne površinske energije, zapravo njenog polarnog i disperznog dela, određuje se indirektno merenjem kontaktnog ugla između tečnosti poznate slobodne površinske energije i ispitivane čvrste površine. Postoje razne metode izračunavanja površinskog napona, a baziraju se na Youngovoj jednačini (8). Za ispitivanja površina sličnih površini štamparske forme, preporučuje se korišćenje OWRK metode - razvijena od strane Owens, Wendta, Rabela i Kaeblea (DataPhysics Instruments, 2006).

Površinska napetost svake faze se može rastaviti na polarnu i disperznu komponentu površinske napetosti:

$$\sigma = \sigma^p + \sigma^d \quad (11)$$

Owens i Wendt upotrebljavaju jednačinu za površinski napon i uvrštavaju ju u Laplace - Youngovu jednačinu uz jednakost:

$$\gamma_{sl} = \sigma_l + \sigma_s - 2\sqrt{\sigma_l^D * \sigma_s^D} - 2\sqrt{\sigma_l^P * \sigma_s^P} \quad (12)$$

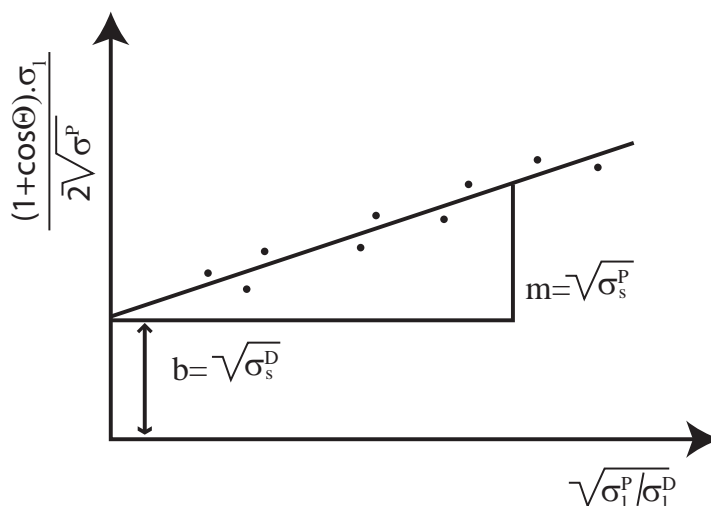
gdje je: γ_{sl} međufazni napon sistema čvrsto-tečno, σ_l površinski napon tečne faze, σ_s površinski napon čvrste faze, a σ^D disperzna faza površinskog napona, σ^P polarna faza (Owens i Wendt, 1969).

Uključujući (12) u (8) dobija se rešenje za kontaktni ugao uz poznate vrednosti površinskih napona.

Kaeble je jednačinu rešio kombinujući dve tečnosti računajući srednje vrednosti dobijenih vrednosti površinskog napona. Rabel računa polarni i disperzni deo površinskog napona:

$$\frac{(1 + \cos \sigma) * \sigma_s}{2\sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D} \quad (13)$$

Izraz (13) je zapravo linearna funkcija, $y = mx + b$ te se površinska energija može izračunati iscrtavanjem grafikona te funkcije (slika 20).

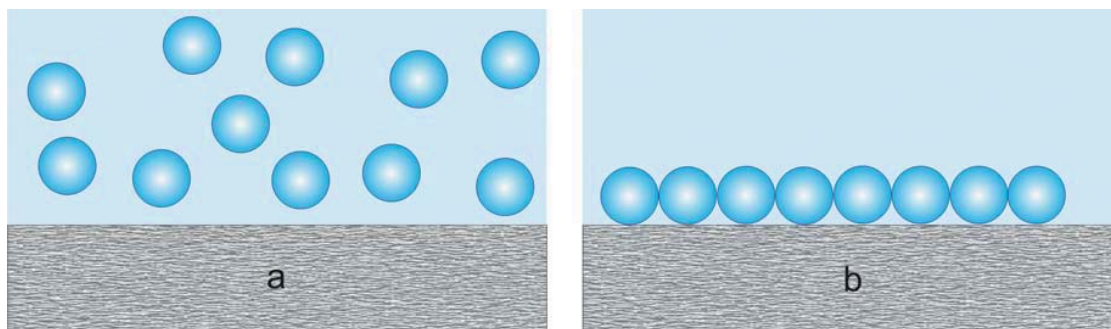


Slika 20. Određivanje disperznog i polarnog dela površinskog napona čvrstog tela

2.3.6. Adsorpcija

Na granici dve različite faze, a gde svaka od njih ima homogen sastav, stvara se prelazno granično područje čiji sastav nije identičan sa sastavom unutrašnjosti svake pojedine faze. To područje nastaje pod delovanjem sila na graničnim površinama koje su određenih svojstava i sastavom faza koje se međusobno dodiruju. Debljina takvog područja je vrlo mala i ne prelazi red veličine molekula, Ako se ta međufazna površina obogati nekom materijom delovanjem sila na graničnoj površini iznad koncentracije koju ta materija ima u unutrašnjosti faze, tada se takvo sakupljanje naziva adsorpcija. Dakle, adsorpcija je nagomilavanje čestica iz rastvora ili gasa na površinu čvrste ili tečne faze.

Do adsorpcije dolazi zbog slobodne površinske energije. Čestice (molekuli ili joni) čvrste ili tečne faze na površini tiela imaju slobodnu površinsku energiju. Čestice susedne faze se kreću haotično (slika 21 a), pa na udaljenosti 10^{-8} m od površine počinju delovati privlačne Van der Waalove sile ili elektrostatičko privlačenje. Ako površina ima električni naboj ili polarnu strukturu, te se privučene čestice zadržavaju na površini (slika 21 b), odnosno hemijske sile ako dolazi do hemijske reakcije između adsorbenta i adsorptiva. Takve sile nazivaju se adsorpcijske sile.



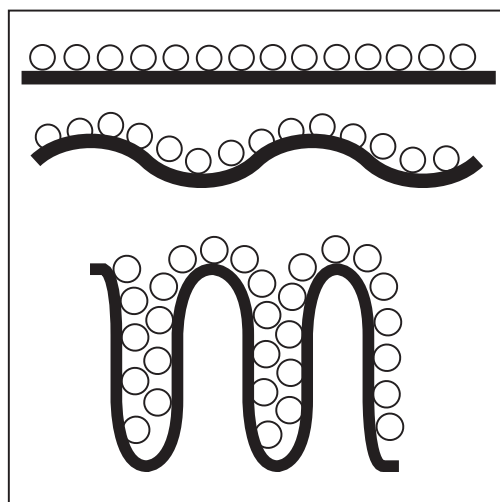
Slika. 22. Shema adsorpcije

Materija koja se adsorbuje naziva se adsorptiv, a materija na čiju će se površinu adsorbovati adsorptiv naziva se adsorbens. Tako su, kod štamparske forme za ravnu štampu, slobodne površine - adsorbens, dok je sredstvo za vlaženje, koje će se vezati na površini - adsorptiv, odnosno štampajući elementi su adsorbens, a boja je adsorptiv.

Površina štamparske forme za ravnu štampu trebalo bi da je uvek dovoljno nahrapavljena, jer se time povećava površina ofsetne ploče, što omogućava adsorpciju većih količina materija za hidrofilizaciju i hidrofobizaciju i bolju adheziju kopirnih slojeva.

Hrapave površine adsorbuju mnogo više molekula nego glatke površine. Na istaknutim tačkama hrapave površine (vrhovima, šiljcima), adsorpciona sposobnost je mnogo veća nego na drugim mestima, jer one imaju više kristalnih centara i takva mesta nazivaju se aktivnim centrima. Nasuprot tome, udubljenja imaju manju adsorpcionu moć.

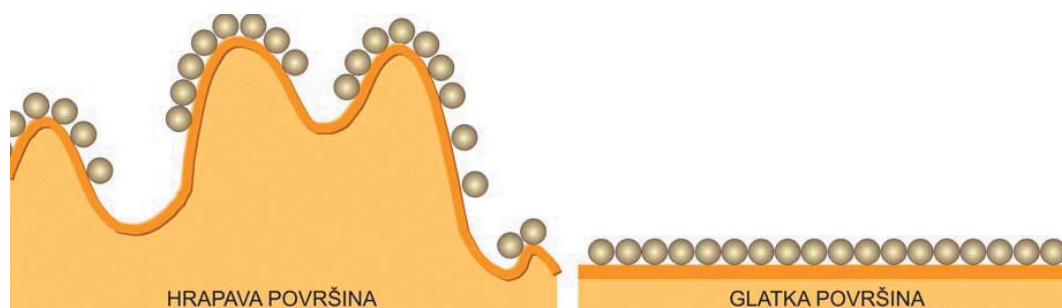
Ako je koncentracija adsorbata mala, molekuli se adsorbuju samo na vrhovima. Ali, ako je koncentracija dovoljna ili ako se vreme delovanja produži, molekuli se adsorbuju i na manje aktivnim površinama (Mortimer, 2008). Uz dovoljno dugo delovanje adsorbata molekuli potpuno prekrivaju površinu adsorbensa. Na slici 22. prikazana je adsorpcija na različitim specifičnim površinama.



Slika 22. Adsorpcija na različitim specifičnim površinama

Zbog neznatne debljine adsorpcionog sloja, adsorbens može da sakupi veliku količinu neke materije samo ako ima veliku specifičnu površinu.

Količina adsorbirane materije je proporcionalna specifičnoj površini tijela. Specifična površina je realna površina u koju su uključene sve mikroskopski male neravnine, udubljenja i pore. Ona je daleko veća nego ravne i glatke površine istih geometrijskih dimenzija. Zato hrapave površine mogu adsorbovati mnogo više molekula nego ravne i glatke (slika 23).



Slika 23. Adsorpcija na hrapavim i glatkim površinama

To je glavi razlog zašto se površina aluminijuma prilikom izrade štamparskih formi hrapavi prvo mehanički i elektrokemijski, a zatim se procesom anodizacije aluminijuma stvara porozna prevlaka Al_2O_3 . Nisu svi delovi takve hrapave površine podjednako aktivni. Na vrhovima, šiljcima i drugim istaknutim tačkama hrapave površine, gde ima više kristalnih rogljeva, adsorpcijska sposobnost je veća nego na ravninama i u udubljenjima, jer je na tako malim površinama raspored privlačnih sila drugačiji. Takve tačke nazivaju se aktivnim tačkama.

Zbog toga je poželjno da struktura metala, od kojeg se izrađuje štamparska forma, ima sitnu kristalnu strukturu. Mala udubljenja na površini imaju najmanju adsorpcijsku sposobnost. Adsorpcijska sposobnost adsorbenta izražava se količinom materije koja se adsorbira na 1 cm^2 površine adsorbenta ili je adsorbira 1 gram praškastog adsorbenta (Gojo, 2011).

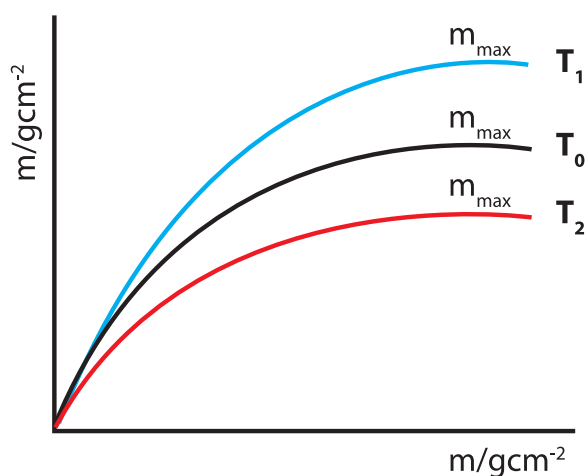
Ako je koncentracija adsorptiva u rastvoru ili gasnoj fazi mala, tada adsorpcija počinje prvo na aktivnim tačkama površine. Povećanjem koncentracije adsorptiva i vremena adsorpcije adsorptiv se adsorbuje na sve manje aktivne površine dok ne pokrije celu površinu i stvori zasićeni adsorpcijski sloj i tada adsorpcija prestaje. Zasićeni sloj može imati debljinu od jednog ili više molekula adsorptiva. Zbog neznatne debljine adsorpcijskog sloja adsorbent može privući i veću količinu materije samo u slučaju ako deluju jače privlačne sile i ako ima veliku specifičnu površinu.

Adsorpcija je reverzibilan proces. Adsorbovani molekuli ili joni se mogu se pod uticajem vlastite kinetičke energije odvojiti od površine i preći natrag u okolinu. Ta se pojava naziva desorpcija.

Kada brzina adsorpcije postane jednaka brzini desorpcije nastupa adsorpcijska ravnoteža.

Masa adsorbovane materije se ne menja dokle god traju uslovi pri kojima je došlo do ravnoteže: koncentracija adsorptiva u susednoj fazi, sastav te faze, veličina adsorptivne površine i temperatura. Zavisnost količine adsorbovane materije i njene koncentracije pri konstantnim temperaturama prikazuje se adsorpcijskim izotermama.

Ako na nekoj određenoj temperaturi T_0 dolazi do adsorpcije materije, masa adsorbovane materije (m) teži prema svom maksimumu (m_{max}) koji odgovara stvaranju zasićenog sloja na celoj površini adsorbenta (slika 24).



Slika 24. Adsorpcijske izoterme

Snižanjem temperature (T_1) brzo se uspostavlja nova adsorpcijska ravnoteža, ali se zbog smanjenog toplotnog kretanja čestica povećava količina adsorbovane materije i ubrzava proces desorpcije. To je u skladu s LeChatelierovim principom po kojem će se, ako se promene spoljašnji uslovi sistema, koji se nalazi u ravnoteži, ta se ravnoteža pomera prema ponovnom uspostavljanju prvobitnih uslova.

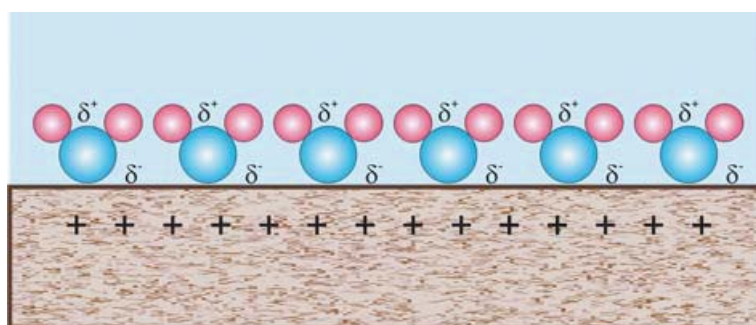
Povišenjem temperature (T_2) takođe se brzo uspostavlja nova adsorpcijska ravnoteža, ali se zbog povećanog toplotnog kretanja čestica u skladu s Le Chatelier-ovim principom smanjuje količina adsorbirane materije ubrzava proces desorpcije.

Na temelju uticaja temperature, na količinu adsorbovane materije, zasniva se i mogućnost hlađenja štamparske forme. Često se događa, da se u toku štampe, na slobodnim površinama štamparske forme za ofset štampu prihvata boja i dolazi do toniranja, odnosno boja se prenosi na otisak tamo gde ne bi trebala biti. Uzrok tome je nedovoljna količina sredstva za vlaženje na štamparskoj formi. Taj nedostatak uzrokovan je zagrevanjem štamparske forme. U toku štampe, usled rotacije valjaka, dolazi do pojave trenja, a samim tim i do zagrevanja sistema i štamparske forme. Zagevanjem površine štamparske forme uspostavlja se nova ravnoteža, ubrzava se proces desorpcije i tako smanjuje količina adsorbovane tečnosti za vlaženje (T_2). Usled nedovoljne količine tečnosti za vlaženje adsorbovane na slobodnim površinama štamparske forme, dolazi do adsorpcije boje, a time i do toniranja. Dok se sistem valjaka može hladiti ugrađenim sistemom za hlađenje, za odvođenje toplote sa štamparske forme, a pogotovo iz pora, sam sistem za hlađenje ne može u potpunosti zadovoljiti potrebe za hlađenjem. Zato se, kao jedna od komponenti u sredstvu za vlaženje, dodaje i lako ispravljiva komponenta. Danas je to najčešće propan-2ol. Tačka ključanja propan-2ola je na $82.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, što znači da će početi isparavati znatno ranije. Kako je za isparavanje propan-2ola potrebna toplota, to će se koristiti toplota štamparske forme sa kojom je u kontaktu. Na taj način dolazi do parcijalnog sniženja temperature, uspostavlja se ranija ravoteža, povećava se adsorpcija, a time i količina adsorbovane tečnosti za vlaženje (T_0) (Gojo, 2011).

2.3.6.1. Orjentisana adsorpcija

Polarni molekuli se adsorbuju na polarnim i električki nabijenim površinama orjentisano (usmereno) i to onom stranom molekula koje imaju suprotan naboj od površine.

Pristutnost naboja na površini tela rasprostranjena je u prirodi, pri čemu važnu ulogu ima građa površine. Oksidne prevlake na metalima, po pravilu su polarne građe, i one će privlačiti jone i polarne molekule, te ih adsorbovati na svojoj površini (slika 25).



Slika 25. Orjentisana adsorpcija

Jaki elektroliti adsorbuju se iz vodenih rastvora skoro uvek hemijski, pri čemu se ne adsorbuju molekuli, već joni. Što je veći naboj jona, on se bolje adsorbuje.

Karakteristika jonske adsorpcije je njena selektivnost: površina ne adsorbira bilo kakve jone, već samo one koje su joj bliski po hemijskoj osobini i mogu se ugraditi u njenu kristalnu rešetku.

Svojstva materije u adsorbovanom sloju bitno se razlikuju od svojstava te iste materije u mjennoj masi. Materija iz adsorbovanog sloja često se ne rastvara u rastvaračima koji je inače otapaju, ili ako je isparljiva - teže isparava. To je sve posledica čvrste veze molekula sa molekulima ili jonima čvrstog adsorbenta. Tako, na primer, masna boja sa štampajućih površina lako se ispere pogodnim rastvaračima, ali oni ne rastvaraju adsorpcionu prevlaku koja se nalazi na samoj površini štamparske forme. Zato se štampajući elementi ne uništavaju prilikom pranja boja i na njih se ponovno može nanijeti masna boja (Gojo, 2011).

2.4. Karakterizacija površinskih osobina materijala

Površinski oblici materijala, poznati su i pod nazivom topografija, u velikoj meri karakterišu osobine materijala i njegovu otpornost na habanje. Površinska hrapavost materijala se prema ISO standardu 4287 definiše kao sveukupna mikrogeometrijska nepravilnost na površini predmeta, koje su mnogo puta manje od površine celog predmeta, a koje su prouzrokovane postupkom obrade ili nekim drugim uticajem. Iako su te topografske varijacije nano veličina u odnosu na veličinu površine, često je njihov uticaj merljiv nekim od mikroskopskih mernih metoda. Tačna karakterizacija površina sa razvojem metodologija i instrumenata igra sve veću ulogu u karakterizaciji površina.

Skoro sve površine koje prolaze kroz neki tehnološki ciklus obrade, daleko su od idealnih površina i sadrže u većoj ili manjoj meri određenu hrapavost. Hrapavost je pojam koji definiše odstupanje površine od idealnog oblika, posmatran kao nepravilnost površine, odnosno kao kratke talasne dužine. Sama karakteristika teksture neke površine je određena rasporedom, oblikom i veličinom pojedinačnih elemenata u formi neravnina koje mogu biti izbočine ili udubljenja u odnosu na srednju „idealnu“ površinu.

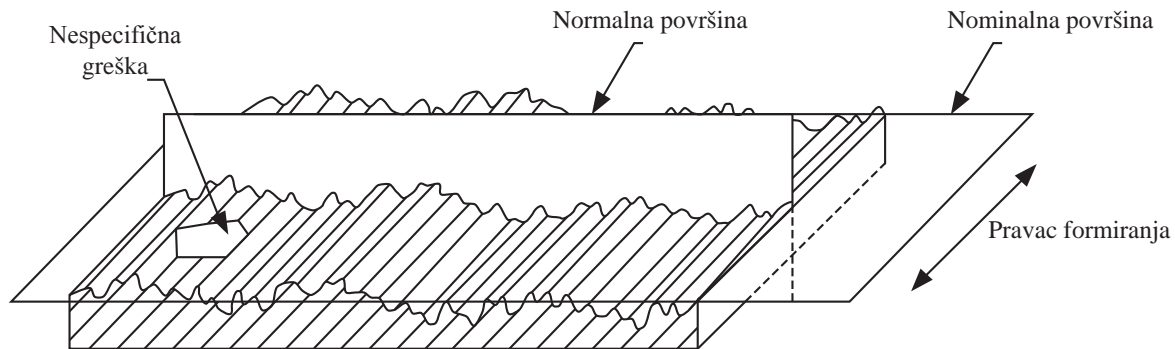
Künzler (2007) je detaljno izneo niz eksperimentalnih metoda i podataka za karakterizaciju površine i time ukazao na značaj definisanja karakteristike materijala. Suh, Polycarpou i Conry (2003) u svom istraživanju su opisali važnost karakterizacije površinske topografije i hrapavosti površine kao veoma bitne faktore za utrdivanje trošenja i oštećenja koja se dešavaju na površini materijala, a koja je jako bitna u inženjerskim tribološkim ispitivanjima. Chung (2009) je takođe ukazao na značaj karakterizacije površina, u ovom slučaju, aluminijum oksidnih prevlaka. Mahović-Poljaček, Risović, Furić i Gojo (2008) u svom radu su analizirali profilometrijske metode za karakterizaciju površine oksidne prevlake aluminijuma i na taj način su potvrdili važnost pomenutih metoda kao bitnih za evaluaciju površinskih karakteristika materijala.

Myshkin i drugi (2003) su opisali važnost različitih metoda pri različitim pristupima i karakterizaciji mikro površina materijala kao i njihovih osobina.

Za opisivanje geometrijskih osobina neke površine i njihovih odstupanja koriste se jednodimenzionalni parametri na osnovu dvodimenzionalnih profila površine, iako se kod realnih

materijala radi o trodimenzionalnim, često nehomogenim kompleksnim sistemima. Osnovni koncepti geometrijskih varijacija neke površine se mogu izraziti i kroz analogiju odstupanja od nekog jednostavnog oblika kao što je krug ili linija (Czichos, Saito i Smith, 2006).

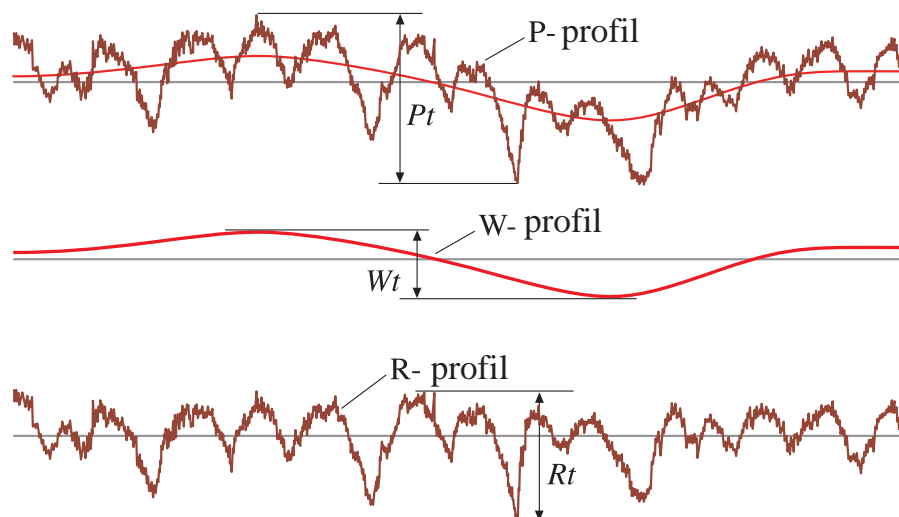
Na slici 26. prikazani su osnovni elementi koji karakterišu površinu materijala. Bitno je napomenuti da su navedene karakteristike, koje definišu osnovne veličine neke posmatrane i merene površine, nerazdvojive od tih površina i nezavisne su od metode merenja.



Slika 26. Osnovni elementi za karakterizaciju površine

Tri prepoznatljiva uzroka devijacije, koje se mogu podeliti prema komponenti frekvencije na površini, prepoznaju se kao hrapavost, valovitost i pravac formiranja (Czichos, Saito, Smith, 2006), i prikazani su na slici 27.

- **Profil površine ili pravac formiranja** predstavlja presek realne površine sa određenom ravninom. To je komponenta sa najdužom talasnom dužinom (najmanjom frekvencijom) i predstavlja dominantni smer i pravac površinske strukture i najčešće je određen procesom formiranja površine.
- **Valovitost** je komponenta sa manjom frekvencijom (dužom talasnom dužinom) od hrapavosti. Ova komponenta je prostorno šira od hrapavosti i može da bude izazvana nekim od spoljašnjih uticaja tokom procesa obrade. Hrapavost je često nadgradnja komponente valovitosti.
- **Hrapavost** predstavlja komponentu sa najvećom frekvencijom (kratkim talasnom dužinom) od interesa na površini. Ona predstavlja manje nepravilnosti na teksturi površine koji su rezultat nekog procesa tokom obrade ili stanja materijala,



Slika 27. Prikaz profila: P - profil površine, W - valovitost i R - hrapavost, P_t , W_t i R_t - maksimalna visina profila

2.4.1. Parametri hrapavosti površine

Hrapavost bilo koje površine određuje njene promene u kontaktu sa nekom drugom površinom, u kontaktu sa tečnostima, adsorpciju tečnosti, definiše osetljivost površine, izgled, trošenje i podnošenje opterećenja. Da bi se topografski prikazi površina mogli i broјčano izraziti i međusobno uporediti, definisani su 2D i 3D parametri hrapavosti koji omogućavaju pojašnjenje strukture površina štamparskih formi, te njihovu korelaciju sa funkcionalnim svojstvima štamparskih formi.

Merenje površinske teksture pomoću parametara hrapavosti danas je standardizovano (ISO 4287-1997), iako su često razvoj i primena pojedinih parametara vezani isključivo uz namenu istraživanja. Takav pristup je izazvao razvoj velikog broja parametara koji ne znače neminovno i njihovu zajedničku primenu (Smith, 2003) pri ocenjivanju teksture površine (Váradi i drugi, 2004). Koji će se parametar određivati i meriti zavisi isključivo od toga koja se karakteristika i funkcionalno svojstvo želi opisati ili numerički izraziti. U literaturi se navodi čak i više od trideset parametara hrapavosti (Nowicki, 1985) i detaljno se opisuje karakteristika svakog od njih (Gadelmawla, 2002), a njihov izbor i broj zavisi od funkcije površine (Bigerelle, Najjar, Iost, 2003) i procesa primene. Neki parametri se retko susreću u praksi, upravo zbog toga što nisu našli opštu primenu.

Važne karakteristike koje razdvajaju dva profila su visinska devijacija od nominalnog profila i razlike između uporedivih devijacija.

Profil površine predstavlja presek realne površine sa određenom ravninom, dok je profil hrapavosti (R) je osnova za merenje parametara hrapavosti profila, a profil valovitosti (W) je profil koji proizlazi iz primarnog profila (P) hrapavosti.

Referentna dužina je odabrana dužina jednog odsečka profila, koja omogućava određivanje hrapavosti. Srednja linija profila je tako povučena da srednje kvadratno rastojanje efektivnog profila od te linije bude minimalno (Mainsah, Greenwood i Chetwynd, 2001).

Da bi se adekvatno opisalo stanje merenih površina potrebno je odabrati parametre hrapavosti. Relevantni nazivi geometrijskih parametara hrapavosti (preporuka norme ISO 4287-1997):

- R - parametar - parametar izračunat iz profila hrapavosti;
- Vrh profila - van usmeren udeo (od ispitivane površine prema okolnom mediju) promatranog profila koji povezuje dve susedne tačke preseka profila sa X osom;
- Udubljenje profila - unutra usmeren udeo (od okolnog medija prema ispitivanoj površini) promatranog profila koji povezuje dve susedne tačke preseka profila sa X osom;
- Visina i/ili odabiranje razmaka - minimalna visina i minimalni razmak vrhova i udubljenja posmatranog profila koji se treba uzeti u obzir;
- Element profila - vrh profila i susedno udubljenje profila;
- Visina vrha profila (Z_p) - udaljenost između X ose i najviše tačke vrha profila;
- Dubina udubljenja profila (Z_v) - udaljenost između X ose i najniže tačke udubljenja profila;
- Širina elementa profila (X_s) - dužina segmenta X ose koja se preseca sa elementom profila.

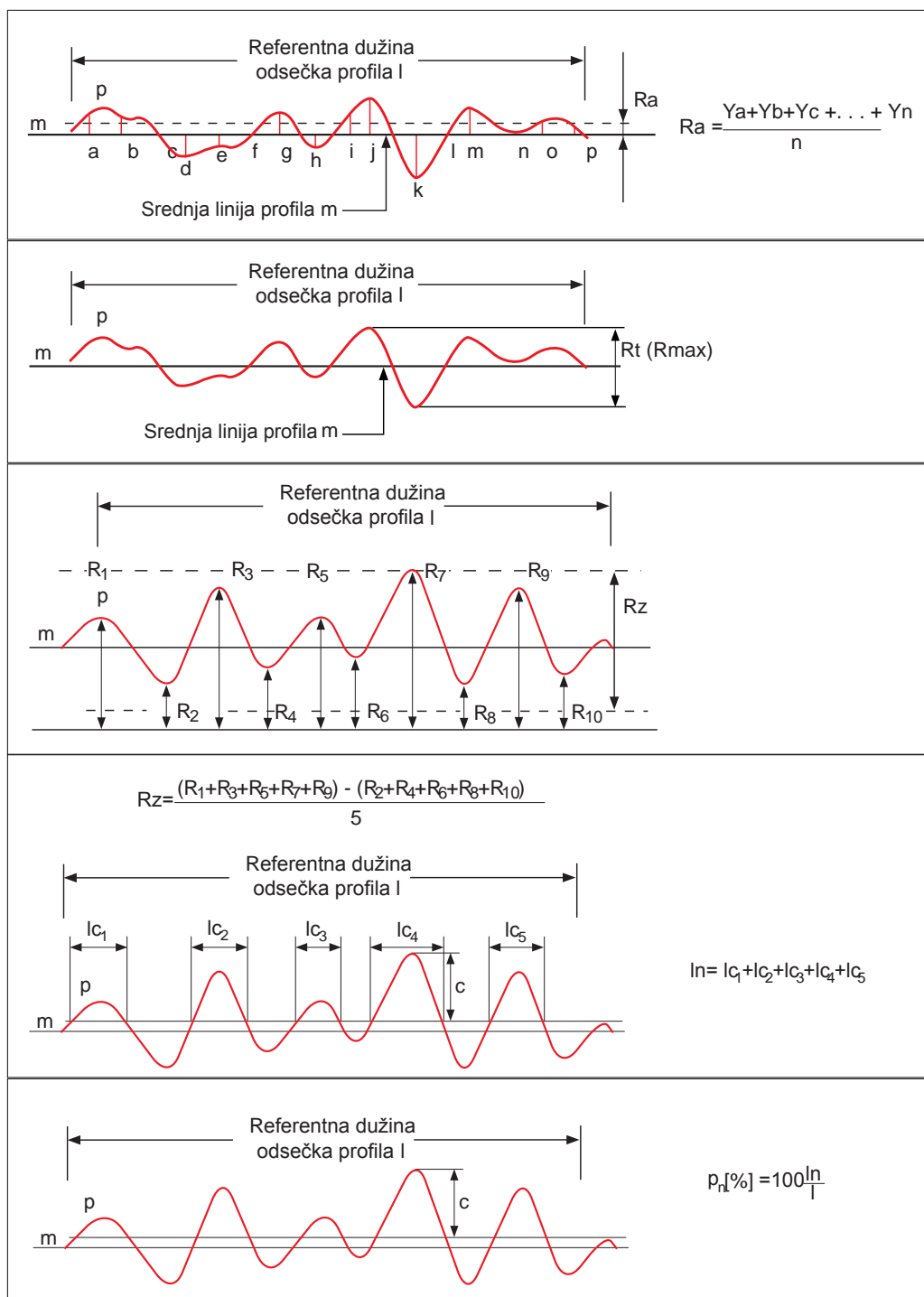
U zavisnosti od karakteristika profila merene površine, parametri hrapavosti mogu se podeliti u tri osnovne grupe:

1. amplitudni ili vertikalni parametri hrapavosti,
2. uzdužni ili horizontalni parametri i
3. hibridni parametri hrapavosti.

Amplitudni parametri hrapavosti su mere vertikalnih karakteristika odstupanja površine, tj. parametri koji su u potpunosti određeni visinama vrhova ili dubinama udubljenja ili oboje, nezavisno o horizontalnim razmacima hrapavih nepravilnosti površine (Križan, 1984):

- R_a - srednje aritmetičko odstupanje profila (aritmetička sredina apsolutnih vrednosti kordinata $Z(x)$ unutar referentne dužine);
- R_p - najveća visina vrha profila (najveća visina vrha profila Z_p unutar referentne dužine);
- R_v - najveća dubina udubljenja profila (najveća dubina udubljenja profila Z_v unutar referentne dužine);
- R_z (JIS) - visina neravnina u deset tačaka (norma ISO 4287/1-1984) numerički je razlika srednje visine između pet najviših vrhova i pet najnižih udubljenja unutar referentne dužine.

Na slici 28. predstavljene su neke od veličina koje određuju parametre hrapavosti.



Slika 28. Parametri koji definišu površinsku hrapavost profilisanog predmeta

Efektivni profil p ima referentnu dužinu l i srednju liniju m . Slovom p označen je efektivni profil površine predmeta, slovom l referentna dužina odsečka profila, a slovom m srednja linija profila. Referentna dužina je odabrana dužina jednog odsečka profila, koja omogućava određivanje hrapavosti. Srednja linija profila je tako povučena da srednje kvadratno rastojanje efektivnog profila od te linije bude minimalno (Mainsah, Greenwood i Chetwynd, 2001).

Uzdužni parametri hrapavosti - parametri koji su potpuno određeni uzdužnim razmacima hrapavih nepravilnosti površine, nezavisno od amplituda vrhova i udubljenja.

• Broj vrhova profila S, HSC – suma istaknutih tačaka, odnosno, broj svih vrhova profila unutar dužine procene (10 mm) koje se nalaze iznad srednje linije ili iznad linije paralelne sa srednjom linijom (DIN 4762, ISO/DIS 4287-1) (slika 29).



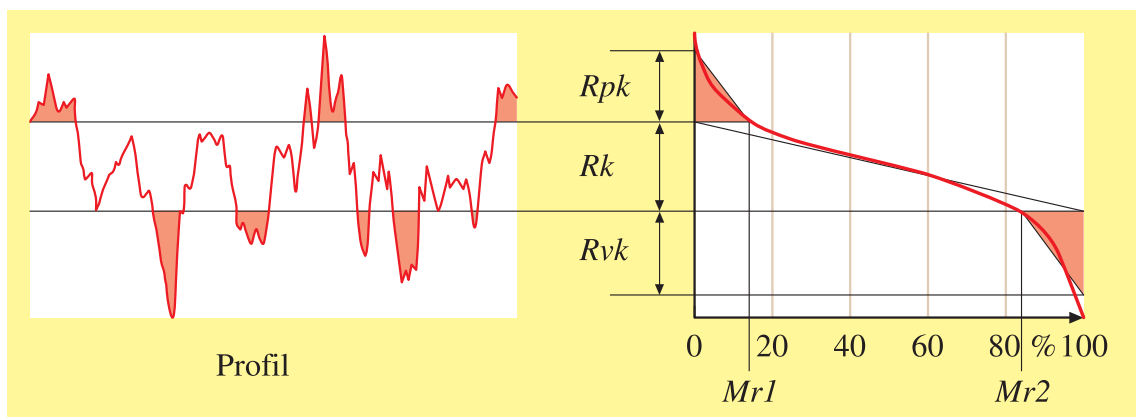
Slika 29. Prikaz uzdužnog profila hrapavosti

Hibridni parametri hrapavosti - parametri koji zavise i od amplituda vrhova i udubljenja, i od horizontalnih razmaka, tj. to su parametri koji zavise od oblika profila.

- R_{pk} - redukovana visina vrhova profila (glavni deo površine koji će brzo biti istrošen nakon početka štampe);
- R_k - dubina jezgra hrapavosti profila (radna površina dugog veka koja će uticati na kvalitet i trajnost štamparske forme);
- R_{pm} - srednja visina vrha profila;
- R_{vk} - redukovana dubina udubljenja profila;
- Mr_1 - udeo materijala koji odgovara gornjoj granici jezgra hrapavosti profila;
- Mr_2 - udeo materijala koji odgovara donjoj granici jezgra hrapavosti profila.

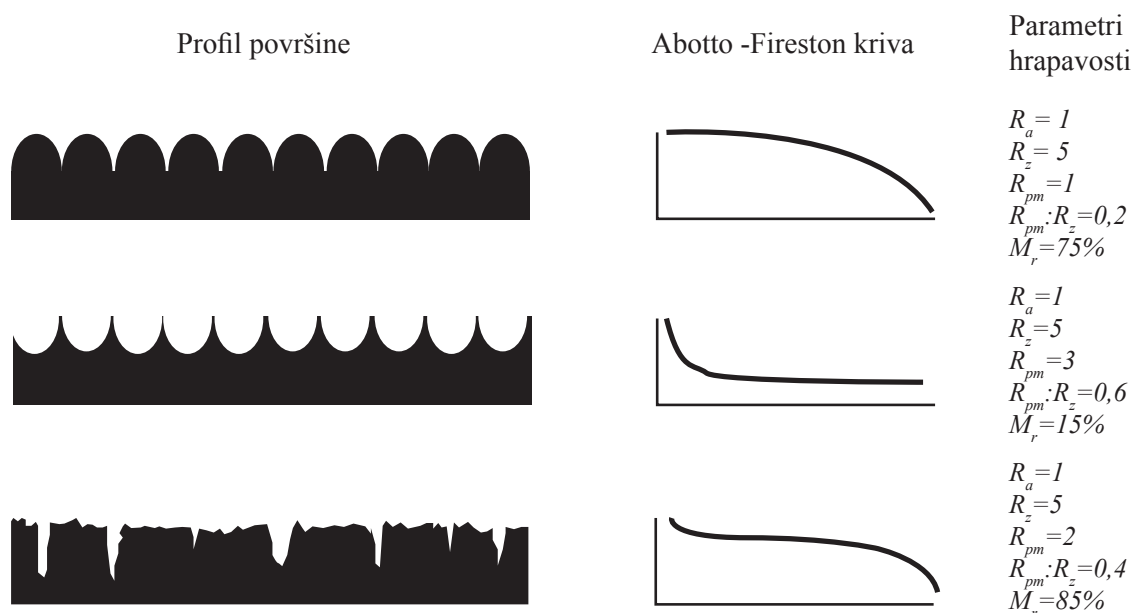
Navedeni parametri određeni su isključivo za specifičnu kontrolu trošenja određene površine. Definisani su prema standardu ISO/DIS 13565/2-1949,10 na krivi relativne nosive dužine profila, tzv. Abbott -Firestonovoj krivi, koja daje relativni udeo materijala kao funkciju visine linije preseka i opisuje relativni porast udela materijala sa povećanjem profila (ISO/DIS 13565 1, 2, 3 (1994)). Na njoj je naznačen niz hibridnih parametara hrapavosti (definisani prema standardu DIN 4776 (ISO 13565-1)).

Na slici 30. prikazana je Abbott -Firestonova kriva sa naznačenim vrednostima navedenih parametara za neki karakteristični profil unutar referentne dužine.



Slika 30. Izgled Abbott -Firestonove krive prema ISO 13565- 2:1996

Whitehead i drugi (1999) te Mahović - Poljaček, Gojo i drugi (2007), ukazuju na različit pristup merenja površine sa različitim parametrima hrapavosti, te ističu Abbott -Firestonovu krivu kao izrazito tačan način za karakterizaciju različitih profila površine. Prema autorima, površina sa istim vrednostima parametara hrapavosti R_a i R_z može imati potpuno različit profil površine i različitu Abbott -Firestonovu krivu (slika 31).



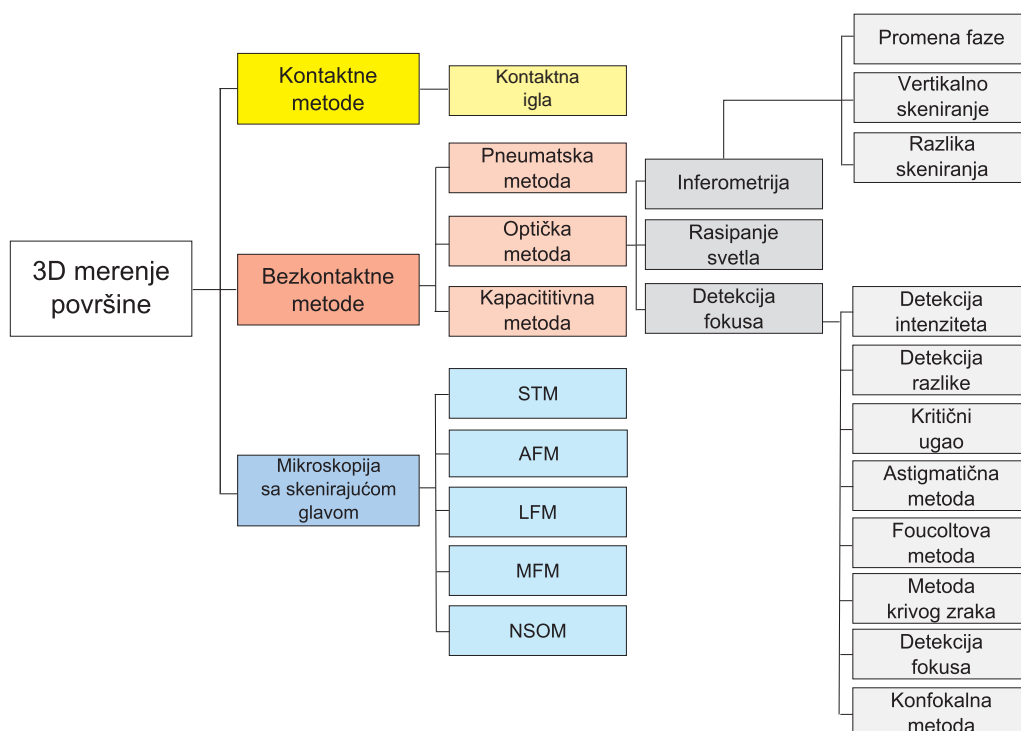
Slika 31. Prikaz profila površine i Abbott -Firestonove krive

Na slici se može videti da Abbott -Firestonova kriva daje jednu od najznačajnijih informacija o profilu površine, naročito što su na ovom primeru uzorci površina različiti, a imaju iste vrednosti parametara hrapavosti R_a i R_z . Odnos između parametara $R_{pm} : R_z$ naznačen je kao jedan od značajnijih parametara koji će takođe dati detaljniju informaciju o profilu površine. Isto tako, parametar koji govori o udelu materijala, M_r uzima se kao osnovni parametar koji govori o poroznosti materijala.

2.4.2. Instrumentalne metode za karakterizaciju površina

Merne metode za merenje površinske hrapavosti mogu se klasifikovati na: dvodimenzionalne (profili) i trodimenzionalne (površine) i na kontaktne i bezkontaktne metode (Czichos, Saito i Smith, 2006). Tehnike koje koriste profilometriju, mere visinu površine po sistemu tačka po tačka sa mernom sondom, kao što je igla ili fokusirni snop svetla. Izmerene vrednosti profila mogu se iskoristiti za dobijanje niza statističkih parametara i funkcija površine koje karakterišu srednju vrednost visine izbočina ili razdaljinu između neravnina (Czichos, Saito i Smith, 2006). Bezkontaktne metode uključuju detekciju optičkog fokusa, optičku inferometriju, svetlosno rasipanje i varijacije mikroskopa sa skenirajućom sondom. Najčešće korišćene metode za kvantitativno određivanje 3D površine su: skenirajuća mehanička merna igla, tehnike detekcije fokusa, svetlosna inferometrija i AFM (eng. Atomic Force Microscopy).

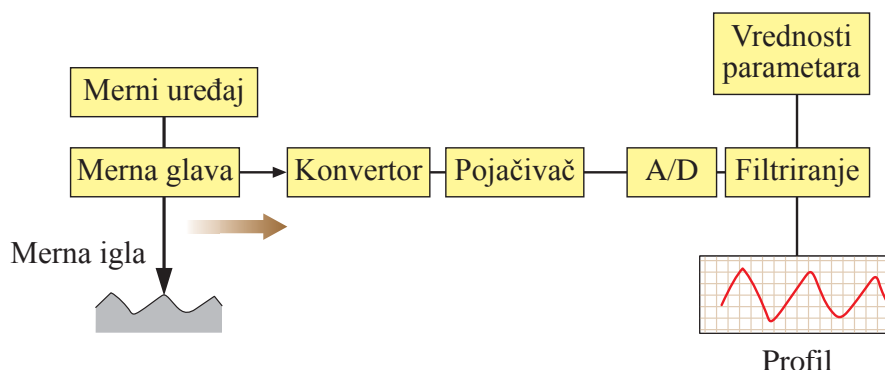
Jedna od mogućih podela mernih metoda za karakterizaciju instrumentalnih metoda za istraživanje površinskih karakteristika različitih materijala, prikazana je na slici 32. (Mainsah, Greenwood i Chetwynd, 2001).



Slika 32. Klasifikacija metoda za kvalitativnu analizu površina

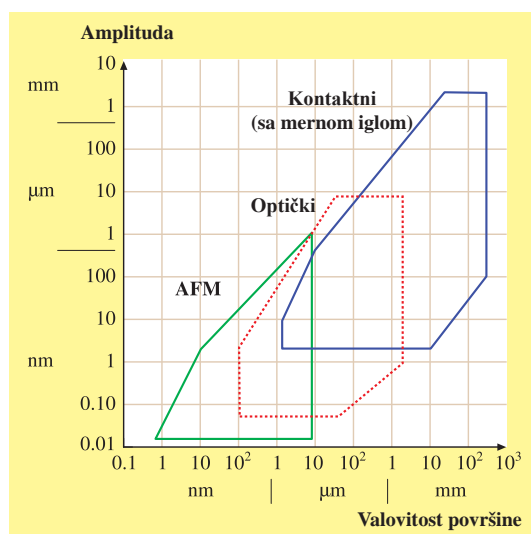
Primarne instrumentalne metode za merenje površine, mogu se podeliti na nekoliko osnovnih elemenata: pretvarač (igla, pipak, sonda) koji vrši interakciju sa razlikama u visini površine, uređaj za prikupljanje i pojačavanje signala i uređaj za pretvaranje ovog signala u poznate numeričke parametre.

Pregled metoda za profilisanje najčešće počinje mernim metodama koje koriste kontaktne igle (pertometre). Na slici 33. predstavljena je šema uređaja za kontaktnu analizu površine sa mernom iglom.



Slika 33. Metod rada kontaktnog profilometra sa mernom iglom

Najpoznatiji i najrasprostranjeniji uređaj za merenje površinske hrapavosti je uređaj sa kontaktnom iglom za merenje dvodimenzionalne hrapavosti. Ovakav uređaj se upotrebljava u industriji i za naučna istraživanja duže od 60 godina, jer je veoma precizan, robustan i jednostavan za upotrebu. Kod tipičnog uređaja sa mernom iglom, merna glava prevlači iglu preko merne površine konstantnom brzinom, pri čemu se električni signal dobija uz pomoć konvertora, koji može biti piezoelektrični, induktivan ili interferometrijski laser. Kod složenijih sistema moguće je merenje i analiza trodimenzionalne površine. Svestranost ovog uređaja leži u mogućnosti korišćenja na površinama raznih oblika. Merna igla se najčešće sastoji od kupaste dijamantske glave sa uglom od 60° ili češće 90°. Standardne vrednosti za radius merne glave je 2,5 i 10 μm, ali se upotrebljavaju i druge veličine. Na slici 34. je prikazan dijagram sa odnosom veličina koje se mogu izmeriti pri upotrebi različitih uređaja za merenje hrapavosti.



Slika 34. Prikaz vertikalne i horizontalne rezolucije za merenje površinske hrapavosti

Instrumente sa kontaktnom iglom odlikuje vertikalni raspon do nekoliko milimetara, sa najboljom rezolucijom na nanometrijskom nivou i mogućnosti skeniranja do stotog podeljka milimetra. Standardizovane vrednosti za maksimalno opterećenje odgovaraju pomenutim radijusima i iznose 0,7, 4 i 16 mN. Pri tome, najčešće upotrebljavana brzina merenja iznosi 0.5 mm/s (Czichos, Saito i Smith, 2006).

Princip merenja sa mehaničkom iglom i mernom glavom veoma je raznovrstan i najčešće može da pokrije širok spektar zahteva i vrsta za merenje. Ipak, postoje neki specifični nedostaci koji ograničavaju njenu upotrebu. Kod 3D analize površina, metode sa mernom iglom su jako spore. Drugi nedostatak, zbog velikog pritiska koji generiše kontaktni vrh merne igle na tačku na mernoj površini, može da dođe do oštećenja površine i zbog toga je ova metoda nepodesna za meke materijale. Ovi nedostaci sistema za merenje sa mernom iglom su u najvećoj meri rešeni (na račun drugačijih ograničenja) sa razvojem nekih drugih metoda za merenje, tačnije optičkih i ređe korišćenih pneumatskih tehnologija. Najčešće korišćene optičke metode za karakterizaciju površina se zasnivaju na tri principa – detekciji optičkog fokusa, interferometriji i rasipanju svetla (Mainsah i drugi, 2001). Interferometrijska merenja imaju visoku tačnost, visoku rezoluciju i omogućavaju brzo merenje.

Kod odabira odgovarajućih mernih metoda, veoma je važno da merni uređaj poseduje dobru lateralnu rezoluciju i dužinu profila koja odgovara vrsti površinskih deformacija koje se mere. Takođe, potrebno je poznavati karakteristike materijala kako bi se pravilno odredio metod i vrsta uređaja koji će se koristiti za merenje. Poon i Bhushan (1995) upoređivali su kontaktnu i bezkontaktnu mernu metodu da bi Whitehead, Shearer, Watts i Wilson (1999) u svojoj studiji pokazali da je vrsta materijala, čija se hrapavost meri, veoma bitna, jer se na osnovu nje može izvršiti odabir merne metode i uređaja za merenje.

Istraživanja iz ove oblasti koja su vršili Risović, Mahović - Poljaček i Gojo (2009) pokazala su, između ostalog, da međuzavisnost metoda nije slučajna i da su kod merenja štamparskih formi korelacije pogodnije za analizu rezultata dobijenih klasičnom – kontaktnom metodom analize hrapavosti nego one dobijene metodom laserske analize površine. U literaturi (Othmani i Kaminsky, 1999) takođe se mogu pronaći podaci da je kombinovanje dve metode, 2D i 3D analize površine najpouzdanije, jer daje uvid u sve parametre relevantne za pravilno određivanje površinske hrapavosti.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Površinska svojstva štamparskih formi, odnosno hidrofilnost slobodnih i hidrofobnost štampajućih površina, bitne su karakteristike koje određuju funkcionalna svojstva i stabilnost štamparskih formi u procesu reprodukcije. Razvoj novih postupaka i materijala za izradu štamparskih formi, izazvao je pojavu novih pojmova koji opisuju nivo kvaliteta štamparskih formi, kao i pojavu novih parametara koji mogu uticati na nju. Zbog toga su ova istraživanja usmerena isključivo na reprodukcioni proces, odnosno na dugotrajnost i izdržljivost neštampajućih elemenata štamparskih formi, jednog od veoma bitnih segmenata pri postupku štampe. Proces reprodukcije može izazvati neželjene promene u površinskoj mikrostrukturi štampajućih i neštampajućih elemenata, utičući na taj način na kvalitet i funkcionalnost štamparskih formi.

Do sada definisani standardi iz područja grafičke tehnologije o postupcima izrade štamparskih formi za ofset štampu (ISO 12218:1997 i ISO 12647-2:2004), odnose se na procesnu kontrolu konvencionalnih postupaka izrade štamparskih formi (CtFtP), tako da je navedena mogućnost primene određenih postavki i na digitalne postupke (CtP).

Njima su definisani parametri za praćenje ekspozicije štamparskih formi pomoću test formi koje sadrže niz kontrolnih polja i mikroelemenata.

Ostali parametri koji utiču na kvalitet štamparskih formi, poput procesa hemijskog razvijanja, sastava i temperature razvijача, spomenuti su, ali metode kontrole i uticaj njihovih promena na kvalitet štamparskih formi nisu definisane. Schmitt (2005) je konstruisao kontrolne mikroelemente koji omogućavaju praćenje procesa razvijanja, ali isključivo u smislu praćenja nivoa kvaliteta štampajućih elemenata štamparske forme, a ne slobodnih površina. Neka istraživanja definišu hemijsku obradu i mikrostrukturu aluminijumske folije kao primarne faktore koji utiču na kvalitet štamparskih formi (Schmitt, 2005). Mahović (2007), u svojoj disertaciji je izvela ispitivanja vezana za proces hemijskog razvijanja štamparskih formi i promena koje ovaj proces može uzrokovati pri interakciji razvijача sa površinskim strukturama CtP štamparskih formi, a posebno slobodnih površina (površina aluminijum-oksida).

Međutim, sva prethodna istraživanja su vezana za pripremni proces štamparskih formi. Upravo iz tog razloga, predmet ovog istraživanja su promene koje se događaju u površinskoj strukturi slobodnih površina - neštampajućih elemenata CtP štamparskih formi nakon određenog perioda eksploatacije u procesu reprodukcije.

Karakterizacija površinskih struktura CtP termalnih štamparskih formi sprovedena je iz sledećih razloga:

- Moguće je uvesti nov način kontrole i praćenja nivoa kvaliteta štamparskih formi prilikom postupka izrade, kao i prilikom njihove primene za određene tiraže u procesu reprodukcije. Ovakav pristup je naročito značajan u procesima primene štamparskih formi sa različitim površinskim mikrostrukturama, čija je detaljna analiza neizbežna sa svrhom praćenja svih parametara koji mogu uticati na nivo kvaliteta reprodukcije.

- U radu su izučavane površinske strukture slobodnih površina štamparskih formi, odnosno mikrostrukture aluminijum-oksida, koje u najvećoj meri određuju funkcionalna svojstva štamparskih formi. Interakcija papira, boje, sredstva za vlaženje i aluminijum-oksida u posupku štampe, te pH vrednost navedenih parametara može uticati na karakteristike aluminijum-oksida zbog njegove amfoternosti. Adsorpcija sredstva za vlaženje na slobodnim površinama štamparskih formi ima jednu od najznačajnijih uloga za održavanje optimalnog balansa između sredstva za vlaženje i boje u procesu reprodukcije. Mešanje tečnosti za vlaženje i boje, prihvatljivo je do određenih granica, tako da je poznato da se za vreme procesa reprodukcije sredstvo za vlaženje emulguje sa štamparskom bojom, pa se dobija 20% emulzije u boji (Anon, 2006). Veće oscilacije mogu uticati na neželjene posledice u toku reprodukcije.
- Analitičke metode za karakterizaciju mikropovršina materijala imaju širok zamah u naučnoj, ali i praktičnoj primeni. Razvoj metoda izaziva i širenje njihove primene, pa su naročito popularne u područjima kompleksnih površina, kod kojih omogućuju praćenje mikrostrukturnih i morfoloških promena, promena u topografiji površine, fizičko-hemijskih promena svojstava površina itd. Upravo su zbog toga i zanimljive u karakterizaciji površinskih mikrostrukture štamparskih formi.

U eksperimentalnom delu sprovedena su istraživanja na jednom tipu štamparskih formi, na uzorku koji se nije koristio u procesu štampe i koji je bio referentan i na uzorcima korišćenim za različite tiraže od 123.000, 177.000 i 300.000 otisaka na rotacionoj „heat-set“ štamparskoj mašini.

Radi dobijanja što preciznijih rezultata, korišćena je jedna isti tip CtP termalne štamparske forme.

Za kvalitativnu i kvantifikovanu analizu površina uzoraka, korišćene su metode merenja hrapavosti površina, metoda merenja kontaktnog ugla, određivanje slobodne površinske energije i SEM mikroskopske metode. Iz dobijenih merenja su izračunate vrednosti pojedinačnih parametara površinske hrapavosti. Za kvalitativnu analizu površina urađena je SEM mikroskopska analiza površina. Nakon prikupljanja svih izmerenih i izračunatih vrednosti, urađene su statističke analize i korelacije dobijenih rezultata u cilju potvrđivanja hipoteze.

Broj metoda koje se mogu primeniti za kvantitativno izučavanje površinskih struktura štamparskih formi je ograničen, prvenstveno iz razloga što vrednosti površinskih struktura ne prelaze veličine od nekoliko mikrometara. Zbog toga su u ovom istraživanju površine štamparskih formi obrađene pomoću mernih metoda koje su pažljivo izdvojene da bi omogućile egzaktno i precizno definisanje vrednosti za jasnu karakterizaciju tih površina.

Analiza referentnih površina i formi koje su korišćene u procesu reprodukcije, pronalazi svoje razloge u činjenici da se oksidni sloj na površini aluminijuma može promeniti usled delovanja pritiska i ostalih činioca koji učestvuju u procesu štampe (sredstvo za vlaženje, boja i papir). Upravo iz tog razloga su za potrebe ovog istraživanja posebno izdvojene izmerene vrednosti tih, referentnih uzoraka (anodno oksidiranih površina aluminijumskih folija).

Rezultati merenja dobijeni na referentnim uzorcima smatraće se nominalnim vrednostima za dalja istraživanja, pa će se tako utvrditi njihova korelacija sa rezultatima merenja na ostalim uzorcima štamparskih formi.

Na osnovu već objavljenih istraživanja (Mahović i Gojo, 2005) utvrđeno je da bazni karakter razvijaača i njegovo trenutno stanje (pH vrednost, temperatura i period korišćenja) za štamparske forme može u određenoj meri promeniti površinsku mikrostrukturu aluminijum-oksida i uticati na smanjenje kvaliteta istih. Iz tog razloga, za potrebe ovog istraživanja, a kako bi se izbegle promene koje mogu uticati na kvalitet izrade štamparskih formi, svi uzorci analiziranih štamparskih formi će biti razvijeni u svežem baznom razvijaaču, pri konstantnim uslovima razvijanja (pH i temperatura).

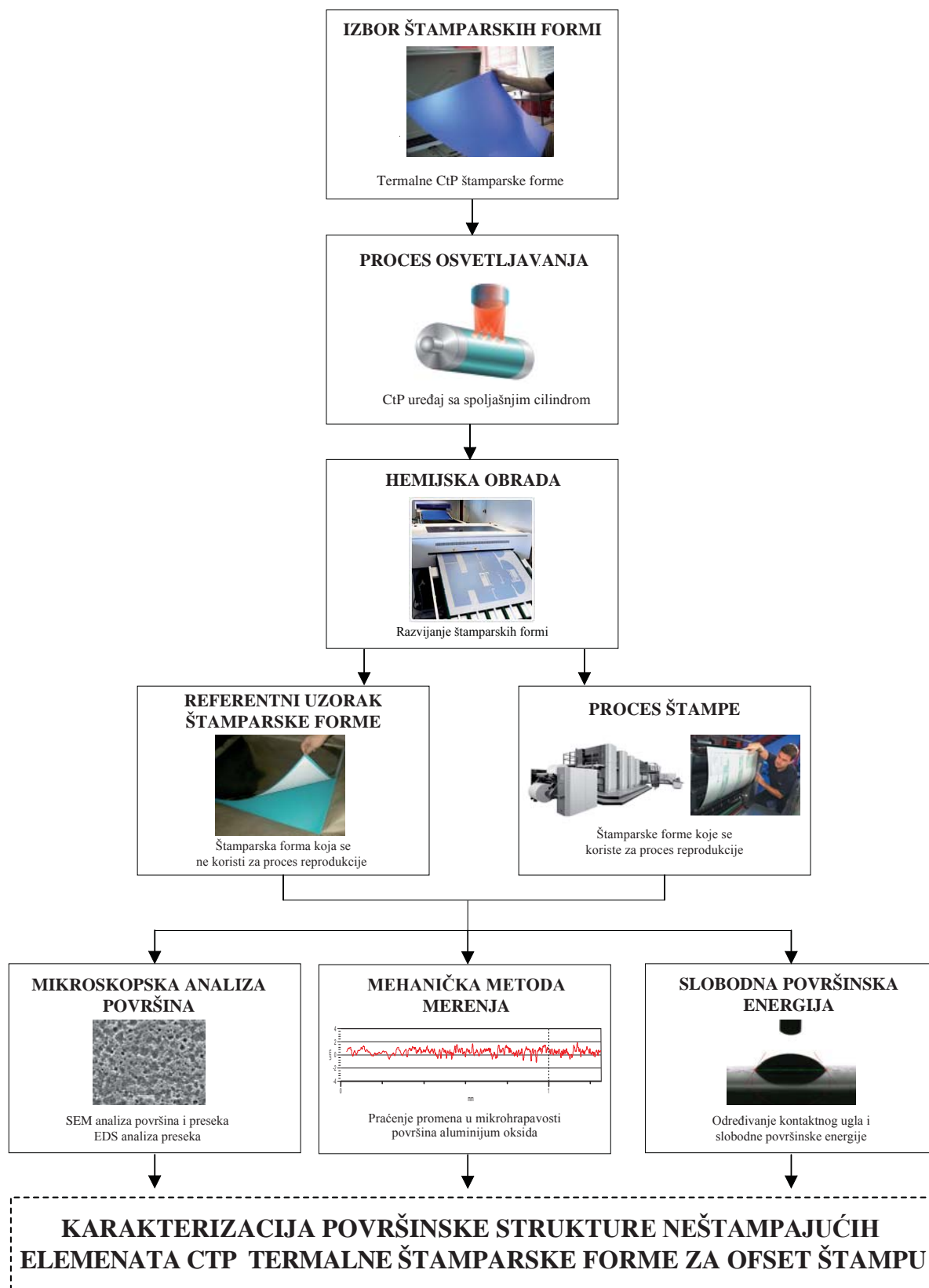
Prilikom planiranja istraživanja biće detaljno odabrane određene mehaničke i optičke metode istraživanja površina, te su primenjene za karakterizaciju slobodnih površina štamparskih formi za ofset štampu.

Detaljan uvid u strukturu površina dobiće se analizom izvršenom elektronskom mikroskopijom (SEM) čime će se, zbog izuzetnog uvećanja i preciznosti, dobiti osnovne informacije o mikrostrukturi površina štamparskih formi.

Izvršiće se topografska merenja površinskih struktura pomoću elektro-mehaničkog uređaja sa mernom iglom (Mechanical Stylus Profilometry - MSP). Tim merenjima će se definisati razlike u topografiji mikropovršina i naznačiti eventualne promene i granične vrednosti dopuštenih odstupanja u profilima površina. Utvrđeni rezultati će dati novi uvid u strukturu slobodnih površina na štamparskim formama.

Dalja istraživanja sprovedeće se aplikacijom sredstva za vlaženje i određivanjem kontaktnog ugla na površinama uzoraka. Primenom različitih tečnosti definisanih disperznih i polarnih faza odrediće se slobodna površinska energija na uzorcima, koja će u korelaciji s aplikacijom sredstva za vlaženje ukazati na moguće promene u površinskim strukturama štamparskih formi.

Ilustracija plana istraživanja prikazana je na slici 35.



Slika 35. Plan eksperimentalnog istraživanja

3.1. Uređaji, metode i materijali

3.1.1. Karakteristike štamparske forme, uređaja za osvetljavanje i razvijanje

Za potrebe eksperimentalnog istraživanja korišćene su Kodak Sword Ultra pozitiv termalne CtP štamparske ploče debljine 0,3 mm izrađene prema standardu (ISO 12218:1997). Za osvetljavanje kopirnog sloja štamparske forme koriste se infra crveni laseri sa zračenjem talasnih dužina između 800 i 850 nm, koje poseduju energiju zračenja između 120 i 150 mJcm⁻². Sve štamparske forme, korišćene za merenja u ovom radu, osvetljavane su na CtP osvetljavaču sa spoljašnjim cilindrom Kodak Magnus VLF. Pri procesu osvetljavanja korišćena je energija zračenja od oko 140 mJcm⁻².

Nakon osvetljavanja, proces razvijanja je izveden u mašini za razvijanje Kodak Mercury, gde je fotoosetljivi sloj, uz pomoć baznog razvijача Kodak Goldstar premium, uklonjen sa osvetljenih, budućih neštampajućih površina. Razvijanje je izvedeno na osnovu preporučenih parametara proizvođača koji su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Parametri razvijanja štamparske forme

Temperatura razvijача (°C)	Brzina prolaska ploče kroz uređaj za razvijanje (mm ⁻¹)	Vreme potrebno za razvijanje (s)
22 ± 3	0,7 – 1,2	18 ± 4

Takođe, za proces razvijanja je korišćen svež razvijач, jer je u prethodnim istraživanjima (Mahović, 2007), (Gojo, Cigula i Mahović Poljaček 2010) dokazano da uslovi razvijanja i stanje razvijачke supstance imaju bitan uticaj na promenu mikrohrapavosti štampajućih i slobodnih površina štamparske forme.

Prema deklaraciji proizvođača, pomenute štamparske forme mogu da izdrže tiraže do 400.000 otisaka. Ukoliko se naknadno pristupi termalnoj obradi, tzv. pečenju štamparske forme, mogu da izdrže tiraže do 1.500.000 otisaka.

Međutim, te procene se odnose na izdržljivost kopirnih slojeva, odnosno štampajućih elemenata. Naknadnom termičkom obradom učvršćuju se, a time i poboljšavaju, mehanička svojstva kopirnih slojeva, dok se trošenju neštampajućih površina ne pridaje veliki značaj. Neštampajuće površine su od izuzetnog značaja za pravilno odvijanje procesa štampe, odnosno razdvajanje štampajućih od neštampajućih elemenata, jer njihov površinski kvalitet određuje sposobnost pravilnog raspoređivanja sredstva za vlaženje, koje je od presudnog značaja za taj proces. Tokom procesa štampe, trošenje štampajućih površina se odvija istovremeno sa trošenjem neštampajućih površina te se time smanjuje njihova površinska hrapavost, što ujedno smanjuje i specifičnu površinu koja omogućava pravilno raspoređivanje sredstva za vlaženje.

Kako se ta specifična površina smanjuje, smanjuje se i količina sredstva za vlaženje koja se raspoređuje po površini. U daljem procesu ovaj efekat može biti uzrok smanjenja nanosa sredstva za vlaženje, kako ne bi došlo do prevelikog emulgovanja sredstva za vlaženje i boje. Time se ujedno i povećava rizik, usled smanjivanja nanosa sredstva za vlaženje, da neštampajući elementi postanu štampajući.

3.1.2. Metoda uzorkovanja i merenja

Radi što tačnijeg merenja, nakon procesa štampe izdvojene su štamparske forme korišćene na sva četiri agregata štamparske mašine. Jedna od pretpostavki ovog istraživanja je da je do najveće promene mikrohrapavosti dolazi na slobodnim površinama štamparske forme za prvu boju u nizu - crnu, koji će se u prikazanim rezultatima predstavljati kao uzorak 1, a do najmanje kod štamparske forme za poslednju boju - žutu, u rezultatima predstavljen kao uzorak 2.

Usled širine (dužine) valjaka i cilindara, štamparske forme se u procesu štampe po sredini ugibaju. To ugibanje je skoro i neprimetno, ali ipak čak i takva mala deformacija dovodi do razlike u pritisku. To dovodi do toga, da će se po sredini javljati veći pritisak, što dalje dovodi do veće pojave trenja, dok će sa strane taj pritisak biti manji, što analogno dovodi do manjeg trenja.

Tako se došlo do pretpostavke da će promene mikrohrapave strukture štamparske forme biti intenzivnije po sredini, dok će sa strane ona biti manja.

Uzorkovane su neštampajuće površine štamparske forme. Selekcija je izvršena tako da su uzorci uzimani sa pozicija koje su se nalazile na istoj liniji, gde je teorijski u toku procesa štampe delovao konstantan pritisak cilindra sa gumenim omotačem (slika 36). Pregled pojedinačnog uzorkovanja za svaku mernu metodu kao i podešavanje korišćenih mernih instrumenata je prikazano u nastavku.



Slika 36. Prikaz štamparske forme i delova sa kog su izvršena uzorkovanja

3.1.3. Karakteristike uređaja korišćenog za proces štampe

Proces štampe, za koji su korišćene analizirane štamparske forme, izveden je u štampariji A.D. „Politika“ na „heat-set“ rotacionoj ofset štamparskoj mašini Komori System 38D. Karakteristike mašine su date u tabeli 6.

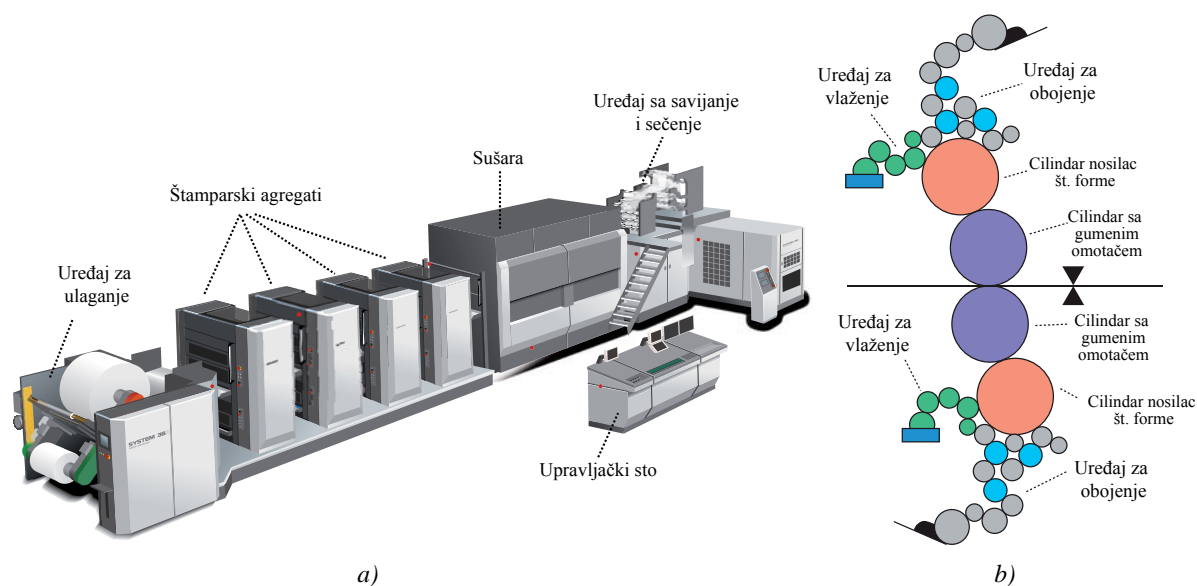
Tabela 6. Osnovne tehničke karakteristike uređaja za štampanje Komori System 38 D

Model mašine	Dužina odsečka (mm)	Maks. širina rolne (mm)	Maks. površina za štampu (dužina x širina) (mm)	Veličina ploče (dužina x širina) (mm)	Opseg gramature papira (g/m ²)
Komori System 38D	625	965	1241 x 965	1275 x 1000	37 - 135

Za ispitivanje površinske karakterizacije neštampajućih elemenata štamparskih formi, od posebnog je značaja konstrukcija mašine, od uređaja za ulaganje pa sve do poslednjeg agregata za štampu. Uređaj za ulaganje podloge, u ovom slučaju papirne trake, izveden je tako da se rolna može zameniti tokom štampe, bez potrebe da se mašina zaustavlja. Jedino je potrebno da se brzina štampe smanji i da se odstrane tabaci kod kojih je izvršen spoj dve trake. To u ovom slučaju znači da mašina može konstantno da radi sve dok se ne postigne određeni broj otisaka, bez zaustavljanja.

To ujedno i omogućava da se štamparska forma konstantno vlaži, bez bojazni da će doći do sušenja neštampajućih površina, što dovodi do problema da se one pretvaraju u štampajuće površine, pa je potrebno izvesno vreme kako bi se povratio balans. Dalje, štampa bez zaustavljanja znači i konstantan kontakt gumenog omotača sa podlogom, što znači i konstantno prenošenje nečistoće sa podloge na štamparsku formu. Ta činjenica ujedno i predstavlja najveći uzrok za smanjivanje površinske hrapavosti štamparske forme. Za smanjivanje površinske hrapavosti štamparske forme najbitniji faktor predstavlja upravo podloga, tj. nečistoće sa podloge: one se uz dejstvo sile između gumenog omotača i štamparske forme pretvaraju u abrazivnu površinu i vrše poravnavanje kako slobodnih tako i štampajućih elemenata na štamparskoj formi. Veliki uticaj na brzinu trošenja ima i konstrukcija uređaja za obojenje i za vlaženje, kao i uređaji za skidanje prašine (nečistoća) sa podloge.

Agregati za štampu mašine Komori System 38D, su izgrađeni kao “I” konstrukcija rasporeda cilindara (slika 37). To znači da se na papirnu traku u jednom prolazu štampa obostrano, sa donje i sa gornje strane, prema principu „guma prema gumi”, što ukazuje da ne postoji poseban pritisni cilindar već tu ulogu preuzimaju cilindri međuprenosači.



Slika 37. Mašina Komori System 38 D a) prostorni izgled i b) kinematska šema jednog štamparskog agregata

Međutim, ono što je bitno u ovom slučaju, jeste to da se tako omogućuje istovetan pritisak između dva cilindra, nosioca gumenog omotača. Time je izbegnuta mogućnost da zbog različite podešenosti agregata dođe do različitih kontaktnih pritisaka između dva cilindra (cilindra koji štampa prednju i zadnju stranu). Takva razlika u pritisku na manjim tiražima možda i ne bi dovela do primetnog problema, ali nakon određenog (većeg) broja otisaka, razlika u pritisku bi neminovno dovela do neravnomernog trošenja prvenstveno gumenog omotača. Zbog te neravnomernosti prenos boje i sredstva za vlaženje bi se poremetio, što bi dovelo i do poremećaja u „povratnom“ prenosu, tj. u prenosu nečistoća sa podloge na štamparsku formu (Komori, 2010).

3.1.4. Karakteristike sredstva za vlaženje korišćenog u procesu štampe

Proces ofset štampe u suštini počiva na fizičko-hemijskim odnosima graničnih površina. Pri prenosu boje sa elemenata štamparske forme na podlogu od značaja su molekularni procesi adhezija i kohezija. Uzajamno delovanje površinskog napona, međufaznog površinskog napona, vlaženje, odnos vode i boje, rast temperature boje i dr. čine ofsetnu štampu kompleksnim procesom koji nije u svim detaljima razjašnjen. Uloga sredstva za vlaženje je da se neki od procesnih parametara drže pod kontrolom, tj. u određenim vrednosnim granicama u toku štampe, i njegove funkcije se mogu sažeti u sledeće zadatke:

- Sprečavanje nanošenje boje na slobodne površine;
- Održavanje hidrofilnog karaktera slobodnih površina;
- Brzo čišćenje boje sa slobodnih površina na početku štampanje;
- Omogućavanje brzog širenja sredstva za vlaženje po površini ofset štamparske forme;
- Obezbeđivanje jednoličnog dotoka sredstva preko valjaka za vlaženje;

- Vlaženje ofset štamparske forme i navlake za višer valjke;
- Kontrola emulgovanja vode i boje;

Osnovna namena sredstva za vlaženje u procesu ofset štampe je hidrofilizacija slobodnih površina, tj. stvaranje dovoljno velike razlike u fizičko-hemijskim osobinama štampajućih i slobodnih površina na štamparskoj formi. U savremenim procesima ofset štampe sredstvo za vlaženje ujedno reguliše reološka i fizičko-hemijska svojstva boje, sprečava koroziju delova mašine, sprečava nastajanje algi i mikroorganizama u rezervoarima i cevima i slično.

Svi dodaci koji čine sredstvo za vlaženje utiču na njegovu fizičko-hemijsku stabilnost u toku procesa reprodukcije. Sredstvo za vlaženje na površini štamparske forme i boja će biti u ravnoteži ako se proces reprodukcije odvija usklađeno. Pri tome se prvenstveno ističe činjenica da slobodne i štampajuće površine tokom reprodukcije moraju biti prekrivene tankim slojem primarno adsorbovanih supstanci, što su sredstvo za vlaženje i boja. Ipak, iako postoje značajne razlike u fizičko-hemijskim svojstvima slobodnih i štampajućih površina, moguća je adsorpcija sredstva za vlaženje i boje na obe površine. Time je upravo naglašena potreba za praćenjem svih parametara koji mogu varirati i uticati na stabilnost štamparskih formi i procesa štampe, te na njihovo održavanje unutar definisanih granica tolerancije.

Sredstvo za vlaženje sadrži sledeće glavne grupe sastojaka: gumiarabiku rastvorljivu u vodi, sistem pufera za regulisanje pH vrednosti, soli za hidrofilizaciju, površinske aktivne supstance, rastvarače, dodatke za podmazivanje, agense za kontrolu emulgiranja, sredstva za povećanje viskoziteta i neke druge dodatke kao što su biocidi, sredstva za sprečavanje pojave pene i boje. One obezbeđuju njene osnovne funkcije i u određenoj meri utiču na količinu sredstva za vlaženje koja je potrebna u procesu reprodukcije. Smanjenje potrebne količine sredstva za vlaženje je moguće samo u slučaju ako se u datom sistemu štamparska forma – sredstvo za vlaženje poboljša vlaženje slobodnih površina, ili ako se smanjuje kontaktni ugao. To je moguće samo smanjivanjem površinskog napona sredstva ili međufaznog napona između sredstva za vlaženje i ofset štamparske forme. Dodaci za korekciju pH vrednosti uglavnom ne utiču na površinski napon sredstva, ali se pri različitim pH vrednostima na površini ofset štamparske forme mogu odvijati različiti procesi koji bi mogli uticati na promenu površinske strukture štampajućih i slobodnih površina.

Puferi u sredstvu za vlaženje zadržavaju pH unutar određenih vrednosti koje su povoljne za kontakt sredstva sa bojom, a najčešće su to određena fosfatna puferska sredstva koja sprečavaju rastvaranje aluminijum-oksida i omogućavaju brzo sušenje boje. Najpovoljnija pH vrednost sredstva za vlaženje koja utiče na održavanje maksimalne hidrofilnosti slobodnih površina u toku eksploatacije štamparske forme je od 4,5 do 5,5, ali su dozvoljena i odstupanja u vrednostima od 4,8 do 6,0. Iznad vrednosti pH 5 postupak oksidacije sušenja boje će biti otežano, a ispod pH 4,5 dolazi do rastvaranja hidrofilnog anodnog sloja, te se daljim padom pH vrednosti povećava rizik korozije metala (Bombač, Drev i Žbogar, 1985). Takođe, pretpostavlja se da pH vrednost manja od 4 i veća od 6 uzrokuju rastvaranje bemitne strukture aluminijum-oksida na površini aluminijuma (Pourbaix M., 1966).

Sredstvo za vlaženje, korišćeno za proces štampe u ovom istraživanju, je pripremljeno uz pomoć unapred pripremljenih koncentrata sredstva Sunfount (sredstvo koje ne sadrži propan-2-ol), koji se u određenoj meri mešaju sa demineralizovanom vodom do preporučene koncentracije. Izmerena pH vrednost, vrednost električne provodljivosti, površinskog napona i temperature sredstva za vlaženje korišćenog u toku procesa štampe je prikazana u tabeli 7.

Tablela 7. pH vrednost, električna provodljivost, temperatura i površinski napon rastvora za vlaženje u toku procesa štampe

pH vrednost	provodljivost (μS)	temperatura $^{\circ}\text{C}$	površinski napon (J/m^2)
5,4	1710	9,6	0,04131

Preporučene vrednosti proizvođača sredstva za bezalkoholno vlaženje su sledeća:

- pH vrednost = 4,8 - 5,4
- provodljivost (μS) = 1800
- temperatura = 8 -11 $^{\circ}\text{C}$

Merenjima su se utvrđivale ove procesne vrednosti i pokazalo se da su vrednosti stabilne i da se poklapaju sa preporukama proizvođača, te se pristupilo procesu štampe. Merenja u toku procesa štampe su takođe pokazala konstantne rezultate što je pozitivna strana sredstva za vlaženje bez propan-2-ola. Odstupanja od 1000 μS kod provodljivosti su bila u granicama tolerancije, ali kod odstupanja više od 1200 μS treba obratiti pažnju, jer je neophodno pristupiti pranju celog sistema za vlaženje, kako ne bi došlo do korozije pojedinih delova sistema (Pavlović i drugi, 2011).

3.1.5. Karakteristike podloge i boje korišćene za štampu

Tip, struktura i površinske karakteristike podloge imaju znatan uticaj na proces štampe, a samim tim i na promenu topografije površine štampajućih i neštampajućih elemenata štamparske forme.

Korišćena podloga za eksperiment je papir UPM Ultra H gramature 60 g/m^2 . Ova vrsta papira spada u kvalitetnu grupu papira namenjenih za rotacionu „heat-set“ ofset tehniku štampe. Prvenstveno se koristi za štampu reklamnih materijala, brošura i magazina što znači da se radi o podlozi koja poseduje izuzetna mehanička svojstva, kao što su otpornost na kidanje, otpornost na odvajanje vlakana.

Jedna od karakteristika ovog papira je da je proizveden od recikliranih vlakana i da je njegova hrapavost odnosno poroznost visoka, prema PPS standardu ISO 8791-4 (UPM, 2005).

Parker Print-Surf - PPS je metoda merenja hrapavosti papira, usvojena je kao standardna, iako se radi o metodi merenja hrapavosti na osnovu propuštene zapremine vazduha. Ova metoda daje slične vrednosti merenja hrapavosti u odnosu na standardne kontaktne metode merenja (Xu i drugi, 2005).

UPM Ultra H papir - to je papir koji je oslojen sa obe strane što donekle, u toku procesa štampe, sprečava odvajanje slobodnih vlakana sa papira i njihov prenos na gumeni omotač. Korišćenjem takve vrste papira stvaraju se dobri uslovi rada, te jedna od pretpostavki može biti da je zbog ovakve vrste papira promena površinskih karakteristika slobodnih elemenata štamparske forme, usled mehaničkih nečistoća sa podloge svedena na minimum. Ipak, oslojeni papiri poseduju abrazivna svojstva, posebno ako je oslojavanje urađeno nekvalitetno, te se kalcijum karbonat (ili druga materija sa kojom je vršeno oslojavanje) odvaja od štamparske podloge i time vrši taloženje na gumeni omotač, koji se tako pretvara u visoko abrazivnu podlogu. U tom slučaju promena hrapavosti štamparske forme je značajna te je potrebno u određenim vremenskim intervalima izvršiti odstranjivanje nataložene nečistoće sa površine gumenog omotača.

Boja koja se koristi za izradu grafičkog proizvoda ima veći značaj u stabilnom održavanju balansa između sredstva za vlaženje i boje, nego u uticaju na radni vek štamparske forme. Za ovaj eksperiment korišćene su Sun Chemical top gloss štamparske boje i to: procesna cijan, magenta, žuta i crna. Ova serija štamparskih boja je u saglasnosti sa standardima ISO 2846-1:2006 kao i ISO 12647-1:2004 i ISO 12627-2:2004. One su prilagođene za štampu na premaznim papirima, kao što je LWC (Light Weight Coated) – tanak oslojeni papir.

3.1.6. SEM analiza neštampajućih površina štamparskih formi

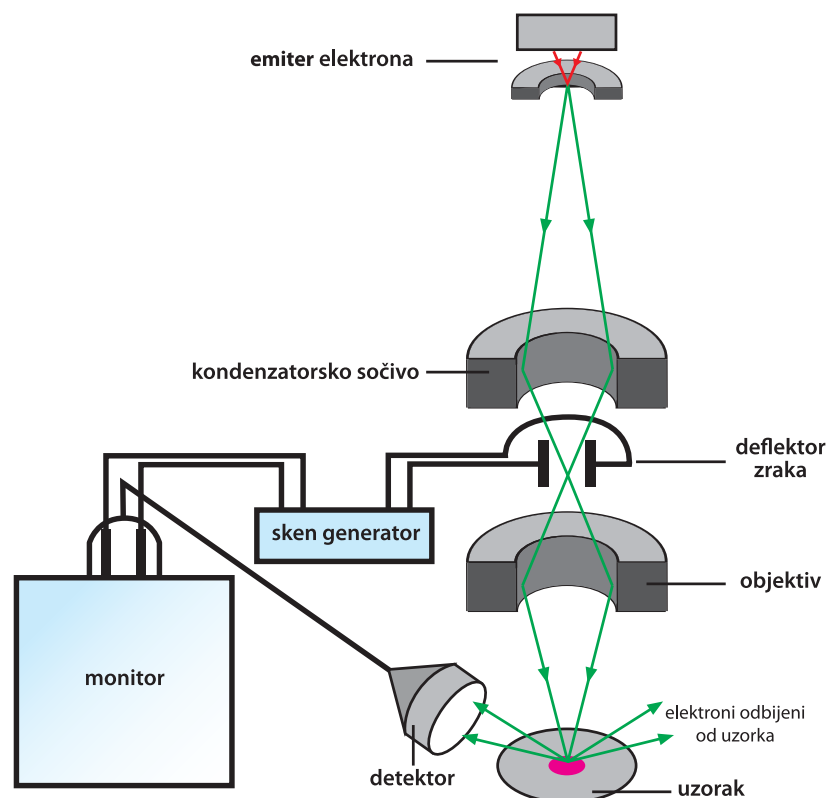
U cilju što tačnije karakterizacije površina neštampajućih elemenata termalne CtP štamparske forme i delovanja proizvodnje određenog tiraža na promenu mikro topografije, pored kvantitativne analize izvedene uz pomoć uređaja za kontaktnu profilometriju, obavljena je i SEM (eng. Scanning Electron Microscope) analiza ispitivanih površina.

Za potrebe istraživanja korišćen je elektronski mikroskop JEOL JSM-6460, Univerzitetskog centra za mikroskopiju, Univerziteta u Novom Sadu.

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) predstavlja tip elektronskog mikroskopa koji stvara sliku uzorka skenirajući njegovu površinu visokoenergetskim zrakom elektrona. Elektroni dolaze u interakciju sa atomima uzorka stvarajući signale koji nose informacije kao što su topografija površine uzorka, sastav, električna provodljivost i druge osobine (SEM world, 2009).

Zahvaljujući vrlo uskom zraku elektrona, slike dobijene na SEM-u imaju karakterističan trodimenzionalni izgled, što omogućava bolje razumevanje i posmatranje površine uzorka.

Snop elektrona se termički emituje iz emitera elektrona sa katodom koja sadrži niti načinjene od volframa, koji se u ovom slučaju koristi zbog najviše tačke topljenja među metalima. Snop elektrona jačine od nekoliko stotina eV do 40 eV biva fokusiran pomoću sočiva u tačku prečnika od 0.4 nm do 5 nm. Ovaj zrak zatim prolazi kroz par deflektorskih ploča i konačno kroz objektiv koji razbija zrak po x i y osi kako bi po principu mreže (rastera) bilo izvršeno skeniranje pravougaone površine uzorka (slika 38) (SEM world, 2009).



Slika 38. Konstrukcija SEM-a

Razmena energije između snopa elektrona i površine uzorka, rezultuje refleksijom elektrona visokog naboja, emisijom sekundarnih elektrona i emisijom radioaktivnog zračenja. Za svaku od ovih komponenti postoji zaseban detektor, a pomoću njega se mogu dobiti informacije o površini uzorka. Dobijene informacije se pretvaraju u električni signal, koji se potom pojačava i šalje na monitor. Na uređajima nove generacije (kao što je i JEOL JSM-6460) ovaj signal se prethodno obradi i pretvori u niz digitalnih informacija koje se mogu prikazati na monitoru i sačuvati kao slike u digitalnom formatu.

Za razliku od optičkih i transmisionih mikroskopa, uvećanje slike kod SEM-a ne zavisi od ugrađenih sočiva objektiva. Uvećanje u ovom slučaju direktno zavisi od gustine mreže skeniranja, a pritom se kontroliše količinom struje kojom se napajaju navoji za skeniranje x i y ose.

U najvećem broju slučajeva, prikupljanje informacija o površini uzorka se čini pomoću detekcije sekundarnih elektrona. Ovi elektroni pod ubrzanjem poseduju dovoljno energije da izazovu blještanje luminescentnog materijala, što biva detektovano i sprovedeno do fotomultiplikatora. Dobijeni električni signal se obrađuje dvodimenzionalno i pritom se dobija informacija u vidu slike koja se može prikazati na ekranu ili dalje digitalno obraditi.

Rezolucija SEM-a je definisana veličinom proizvedene tačke, koja opet zavisi od talasne dužine elektrona i elektro-optičkog sistema koji proizvodi elektronski snop. Ona je takođe ograničena merom u kojoj materijal uzorka interreaguje sa elektronskim snopom (SEM world, JEOL, 2009).

Za model JEOL JSM-6460 vezane su sledeće osnovne tehničke karakteristike:

- uvećanje: od 5 - 300.000 x
- rezolucija: 3.00 nm
- napon ubrzavanja: od 0 - 30 kV

3.1.6.1. Priprema uzoraka za SEM i EDS analizu

Kako bi se dobili što precizniji rezultati, uzorci neštampajućih površina kružnog oblika, prečnika 1,5 cm su uzorkovani sa pet pozicija, na svakoj štamparskoj formi (4 ukupno), sa međusobnim razmakom od 20 cm (slika 39).



Slika 39. Pozicije sa kojih su uzimani uzorci za SEM i EDS analizu

Uzorci su pre procesa neparivanja, očišćeni, odnosno prašina je oduvana, vazduhom pod pritiskom. Kako bi se obezbedile odgovarajuće karakteristike provodljivosti na uzorcima, a istovremeno izbegla pojava punjenja, odnosno pražnjenja površine aluminijum-oksida, analizirani uzorci su napareni tankim slojem zlata uz pomoć uređaja za jonsko raspršivanje. Debljina zlatne prevlake je bila 15,0 nm a gustina 19,32 gcm⁻³. Nakon toga, uzorci su postavljeni u držač uzoraka sa kojim su spojeni preko srebrne paste da bi se poboljšala provodljivost.

Uzorci materijala koji se snimaju SEM-om moraju biti električno i termalno provodljivi da bi se smanjila ili u potpunosti uklonila količina naelektrisanja koja se skladišti na površini neprovodljivog materijala. Naelektrisanje površine najčešće rezultuje dobijanjem nečitkih i neispravnih slika, tako da primarni zrak može uzrokovati i termalno oštećenje, što može dovesti do degradacije i pucanja uzorka.

Da bi površina uzorka postala provodljiva, ona se modifikuje nanošanjem tankog sloja provodljivog materijala debljine oko 20 nm. Idealna debljina sloja trebalo bi da bude iste debljine po celoj površini uzorka, nezavisno od topografije površine i ne bi smeo uticati na hemijski sastav uzorka. Postupci hemijskog taloženja metala se retko koriste, jer uranjanjem uzorka u rastvor sa većom ili manjom pH vrednošću može doći do promene u hemijskim svojstvima i topografiji uzorka. Za oslojavanje poroznih neprovodljivih materijala najčešće se primenjuje termalna evaporacija (isparavanje) i neparivanje tankim slojem metala.

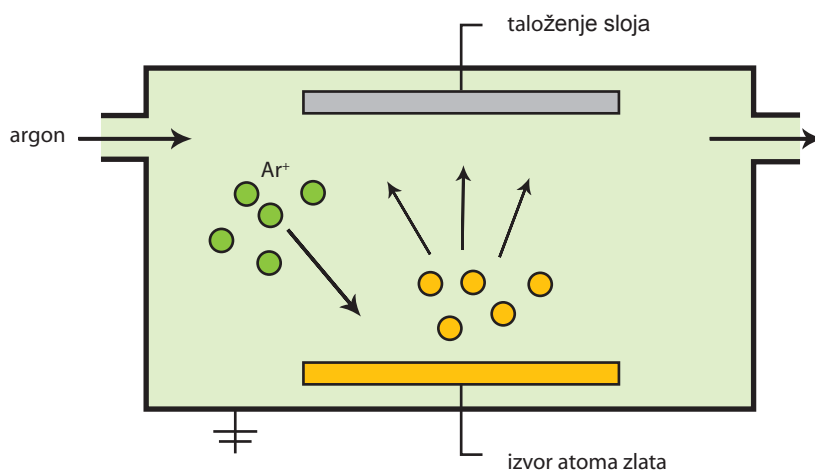
Za potrebe ovih istraživanja uzorci aluminijumskih folija su se oslojavali neparivanjem tankim slojem zlata (Au). Pre postupka neparivanja, površina uzorka mora biti izrazito čista i neoštećena. Rezanjem uzorka na određenu veličinu sledi čišćenje površine u rastvoru metanola koji uklanja

sve nečistoće sa površine. Uzorci se zatim mehanički učvršćuju za stalak i to najčešće dvostruko lepljivom provodljivom trakom.

Naparivanje česticama zlata se obavlja u za to posebno namenjenom uređaju, u konkretnom slučaju u pitanju je Baltec SCD 005.

Iz komore, u kojoj su postavljeni uzorci, pumpom se isisava vazduh, dok se pri tome putem dozirnog ventila u istu komoru pušta plemeniti gas argon, koji pospešuje izbacivanje drugih neželjenih gasova kao i zaostatke vodene pare. Kada se uspostavi radni pritisak između 0,05 i 0,1 mbar, može se pristupiti procesu naparivanja.

Visoki napon biva propuštena kroz katodu (sa zlatom), što stvara jako električno polje između nje i postolja za uzorke (koje funkcioniše kao anoda). Slobodni elektroni u ovom polju su primorani na spiralno kretanje u ovom magnetnom polju, pri čemu se sudaraju sa atomima argona. Svaki sudar izbija jedan elektron iz spoljašnjeg omotača atoma argona, stvarajući pozitivni jon (slika 40).



Slika 40. Prikaz principa naparivanja uzoraka u komori

Pozitivno naelektrisani joni argona tada ubrzavaju ka katodi gde pri sudaru izbijaju atome zlata. Sudari takođe nastaju između atoma zlata i drugih molekula gasa u vakuumskoj komori, što izaziva silovitu difuziju atoma zlata u vidu oblaka. Atomi zlata iz tog oblaka se dalje ujednačeno kondenzuju na površini uzorka stvarajući izrazito fin pokriveni sloj sa svih strana.

Da bi se postigla dovoljna provodljivost, potrebno je da debljina nanesenog sloja bude najmanje 10 nm (Baltec SCD 500, 2010).

Radni parametri pri kojima je izvedena SEM analiza uzoraka, prikazani su u tabeli 8.

Tabela 8. Radni parametri SEM analize

Radna udaljenost (mm)	Veličina spota (nm)	Napon (kV)	Povećanje	Signal
15	35	20	2.000 x, 5.000 x, 10.000 x, 15.000 x	Sekundarna emisija elektrona

Prilikom SEM analize snimana je površina i presek uzoraka. Izgled neštampajućih elemenata štamparskih formi je analiziran sa ciljem da se uoče nastale promene usled povećanog pritiska i duže eksploatacije štamparske forme u procesu štampe.

Sva istraživanja su bila usmerena isključivo na slobodne površine štamparskih formi, odnosno na površinsku strukturu aluminijum-oksida.

3.1.7. Energetska disperzija X-zraka (Energy Dispersive X-ray Spectrometry - EDS)

EDS analiza omogućava lokalnu hemijsku analizu koristeći spektar X-zračenja emitovanog od površine čvrstog uzorka tretiranog elektronima. Analiza spektra omogućava detekciju atoma od atomskog broja 4 (berilijum, Be) do 92 (uranijuma, U). EDS omogućava kvalitativnu i kvantitativnu analizu (Williams, Goldstein i Newbury, 1995).

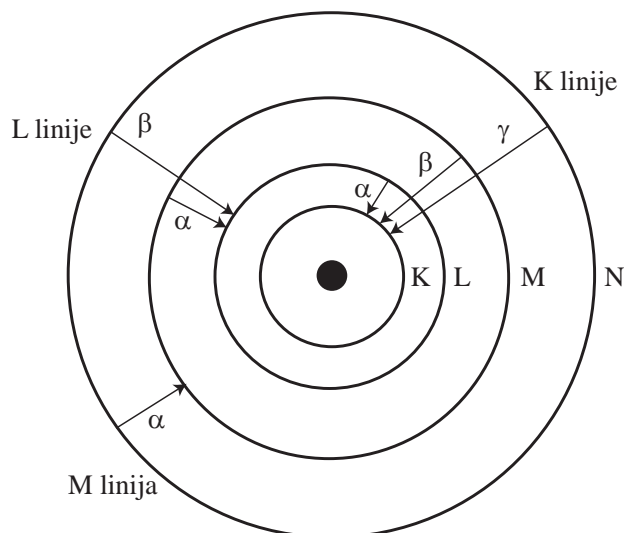
Ovaj metod je veoma moćan i koristan za analizu sadržanih hemijskih elemenata. Ipak, kao i svaka tehnika i analiza, ova metoda ima ograničenja sa kojima treba biti upoznat. Neke od karakteristika metode su navedene u tabeli 9.

Tabela 9. Prikaz tehničkih karakteristika EDS analize

Jačina energije	Granica detekcije	Prostorna rezolucija	Preciznost	
			bliskost slaganja između slučajno odabranih individualnih merenja	bliskost slaganja između posmatranih vrednosti i prihvaćene referentne vrednosti
130 eV	1000–3000 ppm; >10% wt%	Manji atomski broj(Z): 1-5 μm^3 ; Veći: 0.2 – 1 μm^3	približno $\pm 0.1\%$	$\pm 1\%$ polirani uzorak - standard $\pm 2\%$ polirani uzorak, standard sa drugog SEM-a $\pm 5\%$ za čestice i grube površine „bez standarda“

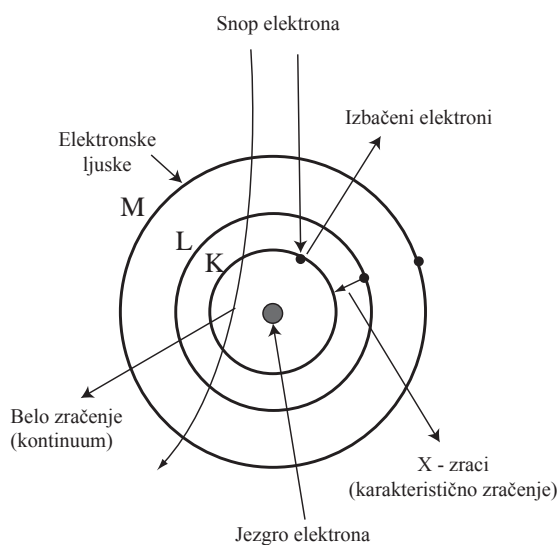
Veoma je bitno poznavati i razumeti sva ograničenja pomenute analize. Vrednosti za prostornu rezoluciju su u mikrometrima, a ne u nanometrima. To je zbog činjenica da se X-zraci generišu iz dubine zbog interakcije sa obimom uzoraka. Takođe, uobičajno je da se koristi srednji napon za ubrzanje elektrona (15—20 keV) kako bi se osiguralo dobijanje „pikova“ elemenata koji će se snimati. Veličina interakcije zapremine se povećava sa ubrzavanjem elektrona (Hafner, 2011).

Karakteristični X-zraci su rezultat prelaza elektrona unutar unutrašnjih orbita (slika 41).



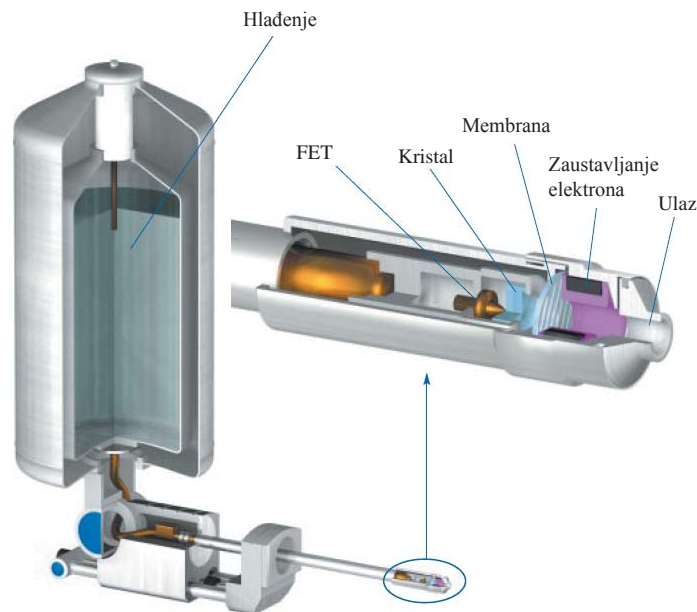
Slika 41. Model atoma sa označenim nivoima i mogućnostima prelaza elektrona

Da bi se omogućio prelaz elektrona sa višeg na niži nivo, snop elektrona mora izbaciti elektron (slika 42). Emitovani X-zraci se označavaju sa kombinacijom slova i brojeva, gde se rimskim slovom označava orbitala, grčkim slovima grupa, a brojevima intenzitet.



Slika 42. Nastanak X-zračenja

Osnovni deo svakog EDS sistema je detektor X-zraka (slika 43). Detektor se sastoji od niza delova od kojih kristal apsorbuje X-zrake serijom jonizacija unutar poluprovodnika kojima se kreiraju parovi elektron-šupljina. Jedan par elektron-šupljina se stvara za svakih 3,76 eV energije zračenja. Oslobođeni elektroni se mogu slobodno kretati u kristalu, te se prikupljaju u tranzistoru sa efektom polja (FET) koji je prva stepenica u pojačavanju naponskog signala (INCAEnergy, 2009).



Slika 43. Delovi detektora X-zraka

Kvalitativna analiza EDS-om omogućena je snimanjem uzoraka poznatog sastava nakon čega se upoređivanjem dobijaju kvalitativni podaci. Kao što je ranije opisano, generisani napon je proporcionalan energiji X-zračenja, te se računarskom analizom omogućava kvantifikovanje zastupljenih elemenata (Williams, Goldstein i Newbury, 1995)(Scott i Love, 1994).

Zbog jednostavnosti i relativno pouzdanih rezultata, EDS analiza je naišla na široku upotrebu u raznim područjima istraživanja (Herguth i Nadeau, 2004) (Eick i drugi, 1995), (Väre, 1990).

3.1.8. Uređaj za merenje hrapavosti

Zbog specifičnosti materijala na kojem je vršeno merenje, za potrebe analize korišćen je PortableTester TR200, uređaj za merenje hrapavosti površine sa dijamantskom iglom. Specifičnost materijala se ogledala u njegovoj debljini i strukturi, tako da nije bilo moguće merenje površinske hrapavosti na isečenim epruvetama, nego štamparskim formama u celini.

Pošto je štamparska forma veoma tanka, 0,3 mm, pri njenom rezanju dolazi do deformacije ivice, a zatim i površine isečene štamparske forme. Prilikom merenja površinske hrapavosti to može da dovede do mogućih pojava nepravilnosti i grešaka u rezultatima. Kako bi se to izbeglo,

korišćen je uređaj koji omogućava proizvoljno određivanje mesta i položaja merenja na celoj površini štamparske forme.

U tabeli 10. prikazane su tehničke karakteristike uređaja za merenje površinske hrapavosti, TimeSurf TR200.

Tabela 10. Prikaz tehničkih karakteristika uređaja TimeSurf TR200

Parametri hrapavosti	Ra, Rz, Ry, Rq, Rt, Rp, Rmax, Rv, R3z, RS, RSm, RSk, Rmr, Primarni profil (P)
Opseg prikazivanja rezultata	Ra, Rq: 0,005~16µm Rz, Ry, Rp, Rt, R3z, Rv: 0,02-160µm RSm, RS: 2-4000µm Rmr: 1-100%
Prikaz grafikona	Profil hrapavosti (R) i Rmr kriva (Mr)
Mogućnost uveličavanja profila	Vertikalno uveličavanje: 200x - 20000x Horizontalno uveličavanje: 20x, 50x, 200x
Radna okolina	Temperatura radne prostorije 0 - 40°C, relativna vlažnost < 80%
Merni opseg	±20µm, ±40µm, ±80µm
Merenje dubine	Minimum raspon od 6.0 mm, merenje dubine od 15mm (TS100)
Dužina uzorkovanja	0,25mm, 0,8mm, 2,5mm
Filtriranje rezultata (digitalno)	RC, PC-RC, Gauss, D-P (nefiltriran profil)
Tip senzora (merne igle)	Standardni induktivni senzor TS100, sa dijamantskim vrhom, radijusa 2µm, vrh je pod uglom od 90°, senzor vrši pritisak na materijal od 4mN

3.1.8.1. Priprema uzoraka za merenje hrapavosti

Za što tačniju kvantifikaciju površinskih karakteristika neštampajućih površina štamparskih formi, korišćena je direktna profilometrijska metoda sa indukcijom mernom glavom uz pomoć prenosivog uređaja TR 200. Uzorci neštampajućih površina kružnog oblika, prečnika 1,5 cm su uzorkovani na svakoj štamparskoj formi. Kao i kod prethodne metode, uzorkovani su sa pet pozicija, radi smanjivanja varijacija usled karakteristika materijala ili rasporeda slobodnih površina koje mogu potencijalno da utiču na merne rezultate.

Kako bi se dobili što precizniji rezultati, svi prikazani i analizirani uzorci su sa srednjim vrednostima merenja pet karakterističnih tačaka, po tri puta po x i tri po y osi, na površini od 1cm².

Kako bi aluminijum postao pogodan za izradu štamparskih formi, obrađuje se postupkom valjanja, što rezultira karakterističnom strukturom površine u smeru valjanja. Linije koje nastaju na površini nisu poželjne u daljoj pripremi aluminijuma i zahtevaju posebnu obradu da bi se njihov negativan učinak što više smanjio. Obrada aluminijumske površine obuhvata procese elektrohemijskog hrapavljenja i anodnu oksidaciju, čime se na površini aluminijuma stvara porozna mikrostruktura aluminijum-oksida. Zbog toga su i merenja hrapavosti površina štamparskih formi izvršena u x i y smeru, odnosno u smeru valjanja aluminijuma i vertikalno na smer valjanja.

Parametri koji su korišćeni prilikom procesa merenja prikazani su u tabeli 11.

Tabela 11. Parametri merenja hrapavosti

Dužina uzorkovanja	Brzina merenja	Merni opseg	Merna rezolucija	Filter
0.80 mm	Vt = 0.5 mms ⁻¹	± 40 µm	0.01 µm	R-C

Obrada rezultata je urađena pomoću softvera TimeSurfDataView. Prilikom merenja primenjen je R-C filter za uklanjanje profila valovitosti kako bi akcenat bio na profilu hrapavosti.

Za svaku od površina izvedeno je merenje vrednosti amplitudnih parametara koje su definisane standardima ISO 4287:1997, DIN 4768, ISO/DIS 4287-1 i ISO 12218:1997, 2004.

Za prikaz promena u površinskoj strukturi štamparskih formi izdvojeni su parametri hrapavosti koji se najčešće koriste za opis sličnih površina i parametri hrapavosti koji su ukazali na značajnije promene u površinskim strukturama štamparskih formi. Analizirani su i prikazani sledeći parametri površinske hrapavosti uzoraka:

- R_a - srednje aritmetičko odstupanje profila (DIN 4768, ISO 4287);
- R_p - najveća visina vrha profila – udaljenost između najveće visine vrha profila i srednje linije, tzv. nivo dubine (ISO 4287, DIN 4762);
- R_v - najveća dubina udubljenja profila – udaljenost između najveće dubine udubljenja profila i srednje linije (ISO 4287, DIN 4762);

- R_z - srednja visina neravnina u deset tačaka, R_z (ISO) – numerički je razlika srednje visine između pet najviših vrhova (p-peak) i pet najnižih udubljenja (v-valley) unutar referentne dužine l_e (ISO 4287-1, DIN 4762), često se koristi pri nekontaktnim merenjima;
- R_{sm} - srednja vrednost razmaka između elemenata profila, merena u okviru uzorkovane dužine (ISO 4287:1997).

3.1.9. Uređaj za merenje kontaktnog ugla

Za merenje kontaktnog ugla, po metodi ležeće kapi, korišćen je optički instrument Data Physics SCA20. Goniometar je sastavljen od stola za uzorke automatski upravljano za pomeranje uzorka u smeru y i z ose dok se u smeru x ose pomera manualno vijkom, optičkog mernog sistema sa CCD kamerom i postolja sa jedinicom za automatsko doziranje tečnosti.

Programska podrška za navedeni uređaj je softver SCA20. Kroz radni interfejs vrši se upravljanje, te je omogućeno pozicioniranje uzorka sa tačnošću od 0,01 mm i doziranje volumena tečnosti od 0,001 mm³.

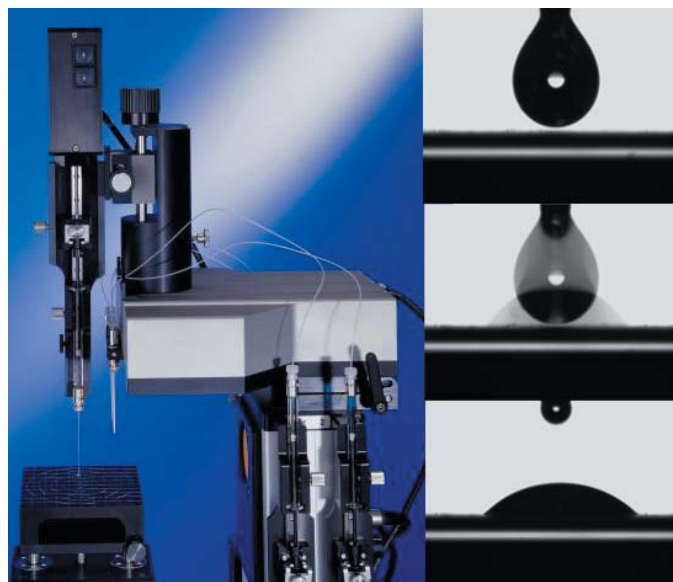
Pomoću CCD kamere omogućeno je digitalizovanje slike i snimanje postupka ostvarivanja kontakta između ispitivanog uzorka i tečnosti do 25 slika u sekundi. U tabeli 12 prikazane su tehničke karakteristike uređaja za merenje kontaktnog ugla, Data Physics SCA OCA20.

Tabela 12. Prikaz tehničkih karakteristika uređaja Data Physics SCA OCA 20

Maksimalne dimenzije uzorka (D x Š x V)	220 x 70 mm, 8'' Wafer na WT 200 M/E 330 x 60 mm, 12'' Wafer na WT 300 M/E ¹
Dimenzije postolja za uzorke (D x Š)	100 x 100mm 160 x 160 mm
Područje merenja kontaktnog ugla	0...180° ±0.1 tačnost video sistema, ili tačnost očitavanja
Izvor energije	90 ... 264 VAC, 43 ... 60 Hz; 55 VA
Specifikacije radne okoline	Temperatura - Radna od 0° do 40°C - Neradna od -10° do 60°C Relativna vlažnost (bez kondenzovanja) - radna od 10% do 80% - neradna od 10% do 90% - maksimalna temperatura mokre sijalice 26°C
Površina i dodirne napetosti	1-10 ⁻² ... 2.10 ³ mNm ⁻¹ rezolucija: min ±0,05 mNm ⁻¹

Maksimalne dimenzije uzorka (D x Š x V)	220 x 70 mm, 8" Wafer na WT 200 M/E 330 x 60 mm, 12" Wafer na WT 300 M/E ¹
Optika	- 6 terostruka zoom sočiva (0.7 ... 4.5 terostruko povećavanje) sa integrisanim kontinuiranim finim fokusiranjem (± 6 mm) - CCD kamera s rezolucijom maks, 752 x 576 kvadratna piksela - vidno polje 1.75 x 1.4 ... 11.7 x 9 mm distorzija: < 0,05%
Metode merenja	- <i>Sessile & Captive Drop</i> metoda - <i>Tilting Plate</i> metoda - <i>Pendant drop</i> metoda - Optička <i>Wilhelmy – Plate and Rod-/Thread</i> metoda (za merenje topljenja polimera i vlakana sastavnih materijala)
Merenje temperature	2 x Pt100 ulaza za 60° ... + 450 °C (Pt 100 opcija), 0.1 K rezolucija, tačnost 1/3 DIN IEC 751 ($\pm 0.03\%$) klasa B

Programska podrška Data Physics OCA SCA20 omogućava određivanje statičkog i dinamičkog kontaktnog ugla. Za potrebe ovog istraživanja određivane su vrednosti statičkog kontaktnog ugla, te je definisan vremenski period merenja u trenutku od odvajanja kapi od igle za doziranje do 200 ms vlaženja uzoraka tečnošću. Prikaz uređaja i formacije kapljice na površini štamparske forme je prikazan na slici 44.



Slika 44. Prikaz uređaja i momenta odvajanja kapi sa dozirnog šprica

Određivanje kontaktnog ugla je potpuno automatizovano, pa je omogućeno korišćenje raznih oblika koji se prilagođavaju pomoću kružnice (Circle fitting), elipse (Ellipse fitting), tangente (Tangent fitting) i Laplace-Younga (Laplace-Young fitting). Kod merenja kontaktnog ugla se pretpostavlja simetričnost kapljice na površini u svim smerovima s obzirom da se obrađuje 2D projekcija kapi na ravnu površinu vertikalno na podlogu. Naravno da kod nekih primera to nije slučaj i tu se postavlja pitanje preciznosti merenja. Iz dosadašnjeg iskustva najčešći uzročnik odudaranja kapljice od simetričnosti je nehomogenost ispitivane površine ili eventualne nečistoće kod pripreme probe.

Priprema uzoraka i tečnosti, koje su korišćene prilikom merenja kontaktnog ugla, veoma je važna radi dobijanja realnih i uporedivih rezultata. I najmanja nečistoća na površini uzoraka ili zagađenje u tečnostima može prouzrokovati smanjene vrednosti površinskog napona, odnosno slobodne površinske energije. Takođe je neophodno dobro postaviti uređaj da bi se uvek dobili ujednačeni rezultati.

Temperatura prostorije je održavana između $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$, a volumen kapi je iznosio $1,5 \mu\text{L}$. Kontaktni ugao je određivan pomoću dve različite metode:

- podešavanje elipse (ellipse fitting) – brza i najčešća metoda,
- Young-Laplasova metoda (Young-Laplace fitting) – najsporija, ali najpreciznija metoda.

Izborom jedne od metoda ponuđena je i matematička greška dobijene vrednosti kontaktnog ugla, te su za potrebe ovog istraživanja korišćene sve četiri metode, u zavisnosti od najprihvatljivije veličine odstupanja.

3.1.9.1. Priprema uzoraka za merenje kontaktnog ugla i slobodne površinske energije

Uzorci za merenje kontaktnog ugla i slobodne površinske energije su uzorkovani u vidu traka dužine 15 cm i širine 1,5 cm, sa paralelnih pozicija na štamparskoj formi, u odnosu na prethodno uzorkovanje uzoraka za SEM analizu. Pre postupka merenja kontaktnog ugla, uzorci štamparskih formi su oprani u destilovanoj vodi u ultrazvučnoj jedinici Bandelin Sonorex pri temperaturi od 65°C , nakon čega su osušeni na sobnoj temperaturi.

Određivanje slobodne površinske energije, odnosno njenog polarnog i disperznog dela, vrši se indirektno merenjem kontaktnog ugla između tečnosti poznate slobodne površinske energije i ispitivanog uzorka, u ovom slučaju neštampajućih površina štamparskih formi. Za ispitivanja površina sličnih površini štamparske forme korišćena je Owens-Wendt-Rabel i Kaelble metoda (OWRK) (Dörfler, 2002).

Poznavanje veličine slobodne površinske energije štamparskih formi neophodno je za optimizovanje adsorpcije sredstva za vlaženje u procesu reprodukcije. Da bi se odredila slobodna površinska energija uzoraka štamparskih formi, potrebno je odrediti kontaktni ugao tečnosti definisane polarne i disperzne faze.

Za potrebe ovog istraživanja korišćene su sledeće referentne tečnosti: voda, glicerini i dijudmetan, njihove karakteristike su prikazane u tabeli 12 (DataPhysics, 2006).

Tabela 12. Slobodna površinska energija (γ_{lv}) i njena nepolarna (γ_{lv}^d) i polarna (γ_{lv}^p) komponenta i viskozitet tečnosti

Tečnost	Slobodna površinska energija γ (mNm ⁻¹)			Koefficient viskoziteta (mPas)
	γ_{lv}	γ_{lv}^d	γ_{lv}^p	
Dijodmetan (Ström)	50.8	50.8	0	2.78
Glicerini (van Oss)	64.0	34.0	30.0	1412
Destiliovana voda (Ström)	72.8	21.8	51.0	1.002

Određene su srednje vrednosti kontaktnih uglova najmanje deset kapljica na različitim mestima istog uzorka štamparske forme. Sva istraživanja su sprovedena na 23±1°C. Slobodna površinska energija je izračunata uz pomoć OWRK metode, predstavljenu u poglavlju 2.3.5. određivanje slobodne površinske energije.

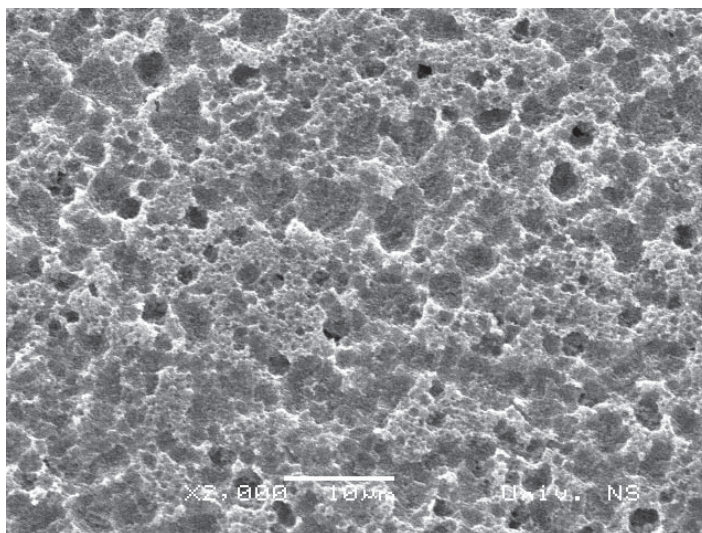
4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

4.1. Analiza SEM snimaka površine neštampajućih elemenata

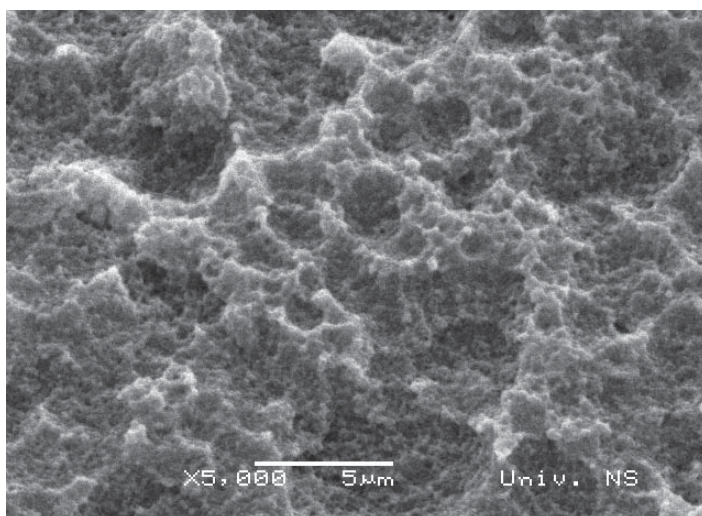
Mikrotekstura slobodnih površina štamparske forme za ofset štampu ima značajnu ulogu u definisanju njihovih funkcionalnih svojstava u procesu štampe. Površina materijala lako se može prikazati snimanjem uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM-om).

Na slici 45. i slici 46. prikazana je slobodna površina referentne štamparske forme sa različitim povećanjem, na kojoj se jasno može videti hrapava, porozna površinska struktura aluminijum oksida.

Na posmatranoj površini referentne štamparske forme, koja se nije upotrebljavala za proces štampe, jasno se primećuju strukture različitih veličina - visoki uski vrhovi i duboke uske pore.



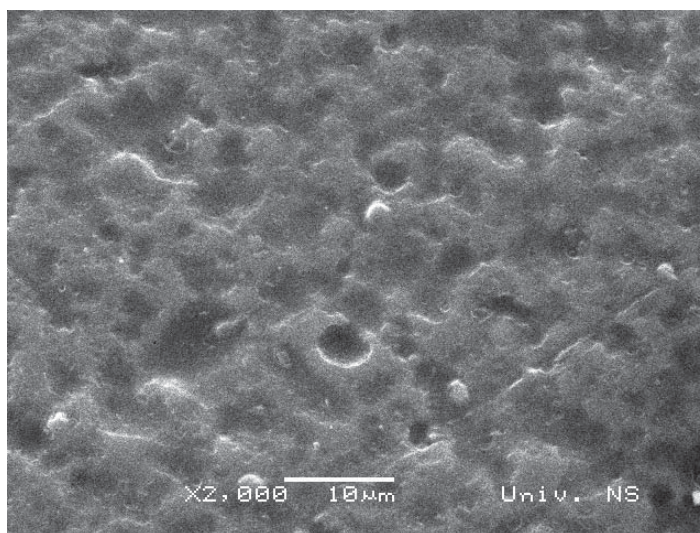
Slika 45. SEM snimak neštampajućih površina referentne štamparske forme (2000 x)



Slika 46. SEM snimak neštampajućih površina referentne štamparske forme (5000 x)

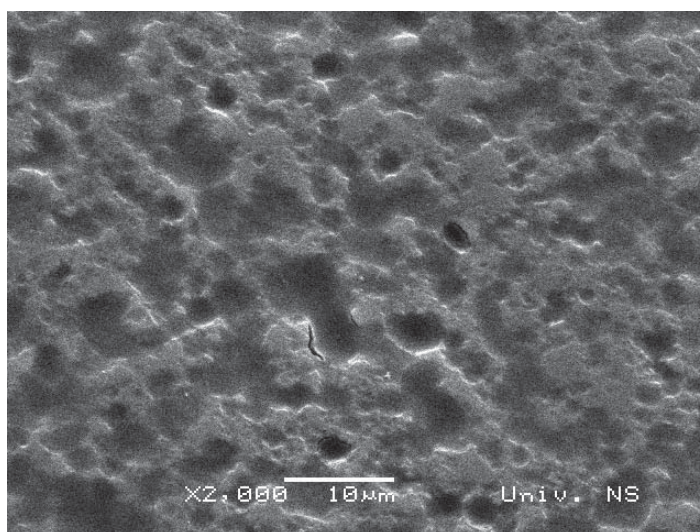
Površina sloja aluminijum oksida je izuzetno hrapava, neujednačena, porozna i moglo bi se reći „sunderasta“ (slika 46). To je posledica elektrohemijskog zrnčanja i uslova procesa anodizacije koji se odvijaju u toku procesa proizvodnje štamparske forme.

Na slici 47. prikazana je slobodna površina štamparske forme nakon 123.000 otisaka za uzorak 1 (crna boja). Može se primetiti da je došlo do značajne promene u topografiji površine nakon početka procesa štampe. Primetne su znatno manje razlike između vrhova i udubljenja



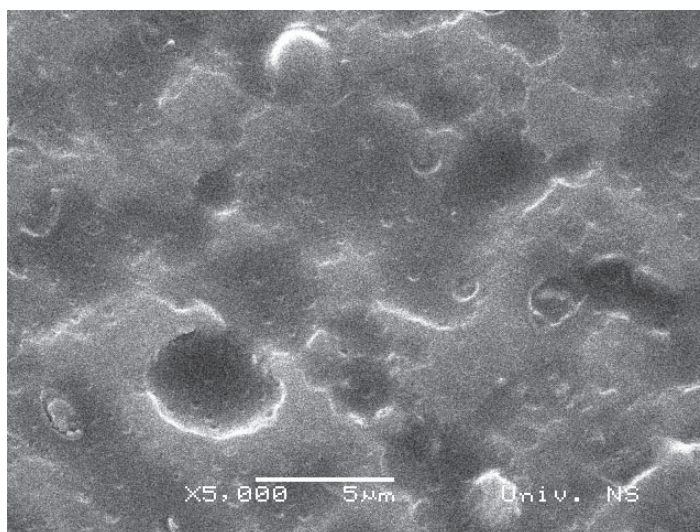
Slika 47. SEM snimak neštampajućih površina nakon 123.000 otisaka - uzorak 1 (2000 x)

Na slici 48. je prikazana slobodna površina štamparske forme nakon 123.000 otisaka za uzorak 2 - štamparskoj formi za žutu boju. Primetna je hrapavija struktura u odnosu na slobodne površine nakon istog tiraža, koje se nalaze na uzorku 1 - štamparskoj formi za crnu boju (slika 47).

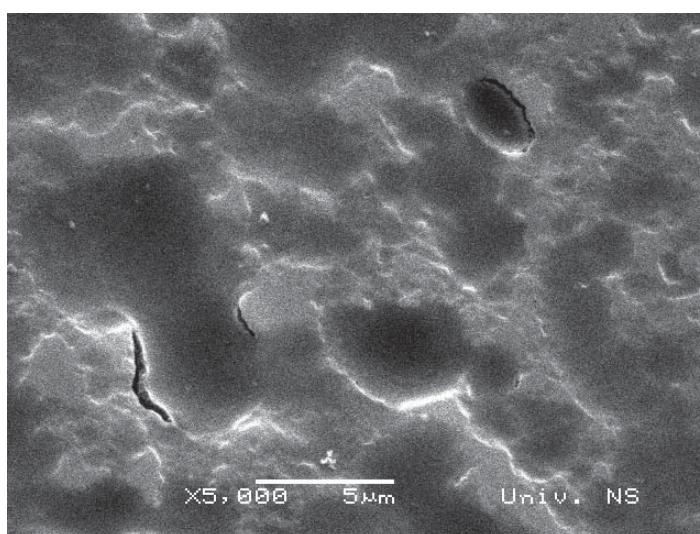


Slika 48. SEM snimak neštampajućih površina nakon 123.000 otisaka - uzorak 2 (2000 x)

Na slikama 49. i 50. prikazani su isti uzorci samo sa većim uvećanjem, gde je pomenuta razlika u površinskoj strukturi vidljivija.



Slika 49. SEM snimak neštampajućih površina nakon 123.000 otisaka - uzorak 1 (5000 x)

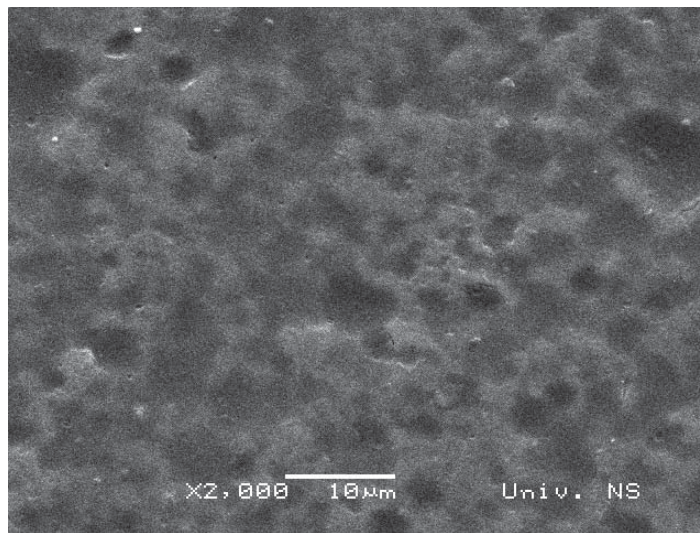


Slika 50. SEM snimak neštampajućih površina nakon 123.000 otisaka - uzorak 2 (5000 x)

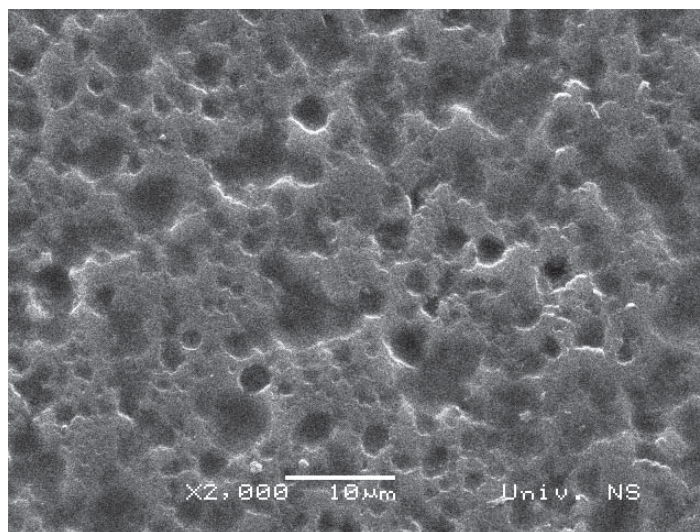
Takođe, na slikama 49. i 50. pri većem uvećanju, uočljivije je popunjavanje udubljenja, odnosno pora i ravnanje vrhova - pikova od kojih je načinjena hrapava struktura sloja aluminijum oksida. Na slici 50. jasno su primetne pukotine koje verovatno potiču od odvajanja nataloženih naslaga unutar udubljenja (Pavlović, Risović i Novaković, 2012).

Pri analizi snimaka površinske strukture slobodnih elemenata štamparskih formi (slika 51 i 52) primetna je promena topografije površine aluminijum oksida, što ukazuje na pojavu daljeg „glačanja“ površina.

Na pojedinim mestima javljaju se veća udubljenja, koja značajno naglašavaju nepravilnosti u strukturi aluminijum oksida.



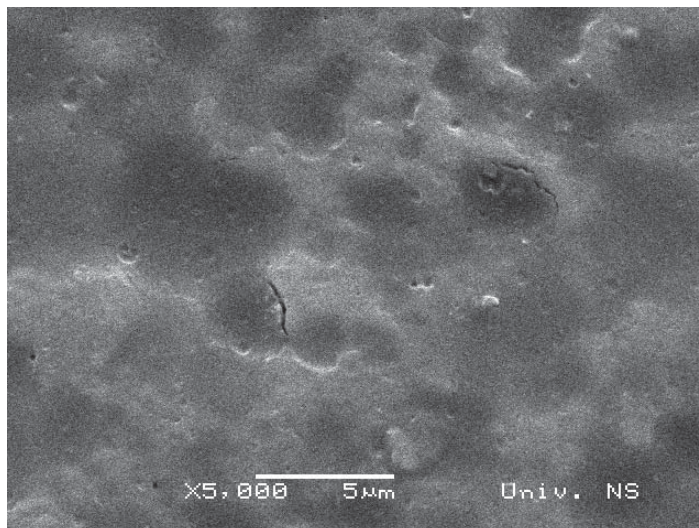
Slika 51. SEM snimak neštampajućih površina nakon 177.000 otisaka - uzorak 1 (2000 x)



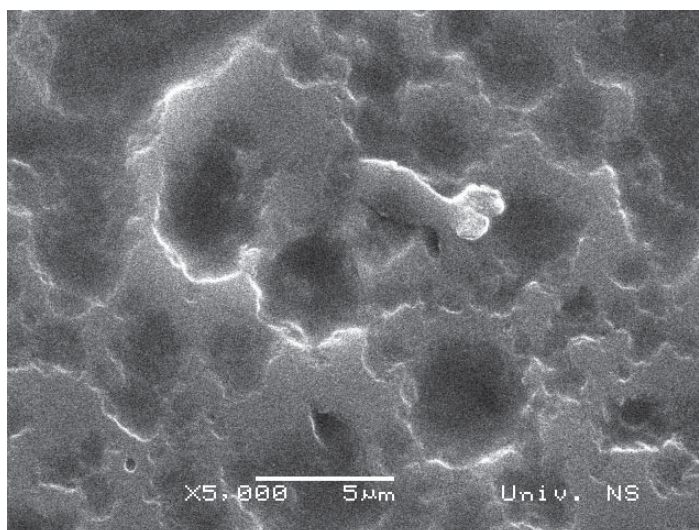
Slika 52. SEM snimak neštampajućih površina nakon 177.000 otisaka - uzorak 2 (2000 x)

Kao i kod prethodnih SEM snimaka, uzorci analizirani nakon 177.000 otisaka pokazuju da se sa većim brojem otisaka povećava i deformacija hrapave površinske strukture aluminijum oksida. Sa većim uvećanjem primećuju se znatno veće pore, koje nastaju usled trošenja vrhova (koje je vidljivo i na prethodnim slikama) i na taj način se otvaraju nova udubljenja koja su se nalazila u strukturi prevlake ispod vrhova analiziranih uzoraka (slika 53 i 54).

Na slici 53., gde je prikazan uzorak za crnu štamparsku formu, primećuje se da je došlo do ujednačavanja površine, a na pojedinim mestima su primetne i pukotine kao i kod prethodnih snimaka (slika 50).



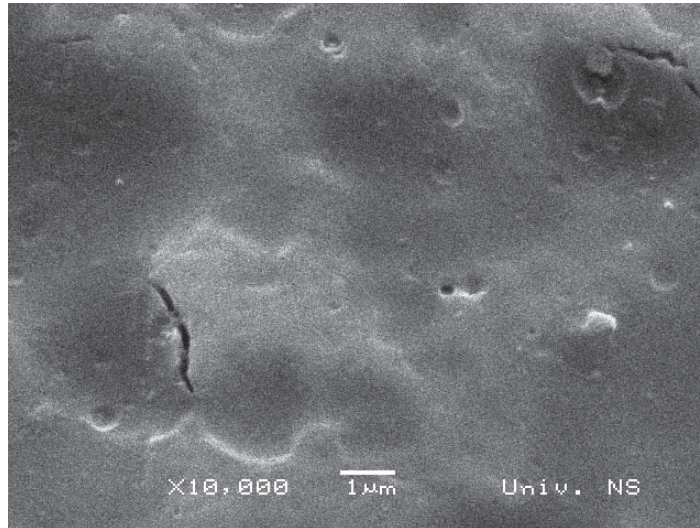
Slika 53. SEM snimak neštampajućih površina nakon 177.000 otisaka - uzorak 1 (5000 x)



Slika 54. SEM snimak neštampajućih površina nakon 177.000 otisaka - uzorak 2 (5000 x)

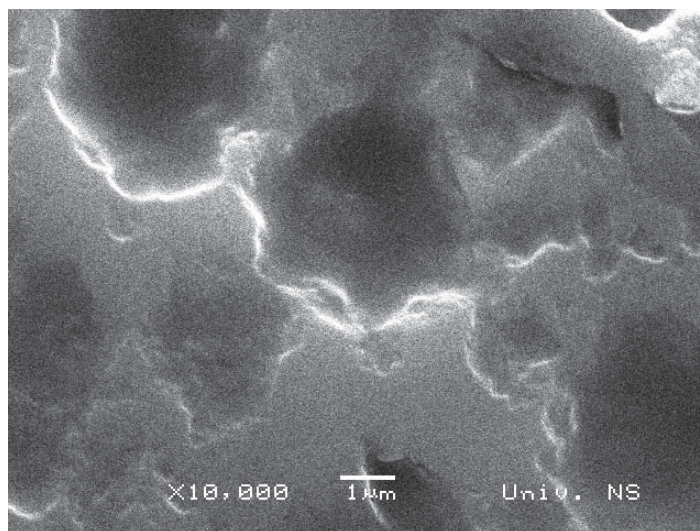
Veće uvećanje SEM snimka uzorka 2 (slika 54) ukazuje i dalje na veliku poroznost strukture, ali i na sve veće zaravnjivanje određenih delova hrapave površine aluminijum oksida. Pri većem uvećanju uzorka 2 (slika 54) vidljivija su udubljenja u strukturi površine, koja su očitio manja na uzorku 1 (slika 53). Kako bi se detaljnije uvidelo kolika su ta oštećenja, izvedena su snimanja pri povećanju od 10.000 x .

Na slici 55. se primećuje da su pore skoro u potpunosti zatvorene i da su se vrhovi pretvorili u ravnu, ujednačenu površinu. Takođe se može primetiti da se na površini javljaju pukotine koje su приметne i na prethodnim slikama.



Slika 55. SEM snimak neštampajućih površina nakon 177.000 otisaka - uzorak 1 (10.000 x)

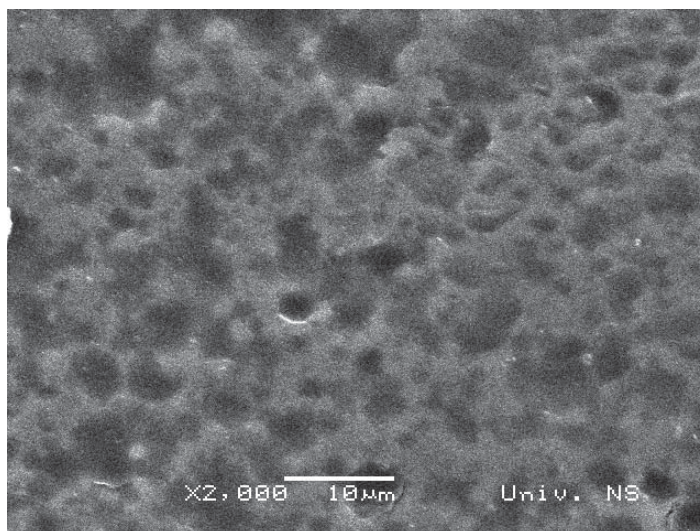
SEM snimak prikazan na slici 56. omogućava nam detaljniji uvid u stvarnu dubinu pora na uzorku 2, koji ima znatno manje deformacija udubljenja u poređenju sa uzorkom 1. Primetni su i vrhovi koji polako postaju ujednačeni i imaju tendenciju ka ujednačenoj - ravnoj površini (Pavlović, Risović i Novaković, 2012).



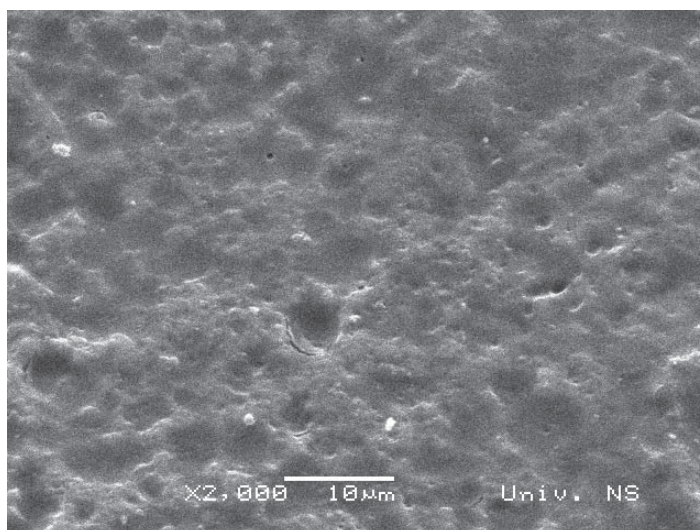
Slika 56. SEM snimak neštampajućih površina nakon 177.000 otisaka - uzorak 2 (10.000 x)

Na slici 57. prikazan je SEM snimak uzorka 1, štamparske forme korišćene za tiraž od 300.000 otisaka. Deformacije u topografiji površine aluminijum oksida su još primetnije u poređenju sa slikama 51. i 52.

Uzorci štamparskih formi, prikazani na slikama 57. i 58., imaju sličnu površinsku strukturu, gde je primetno da je površin dosta ujedančena i da je došlo do značajnog smanjenja vrhova i dolina površine aluminijum oksida. Dolazi do poravnjanja površine aluminijum oksida koje stvaraju šire platoe između pojedinih, većih pora.

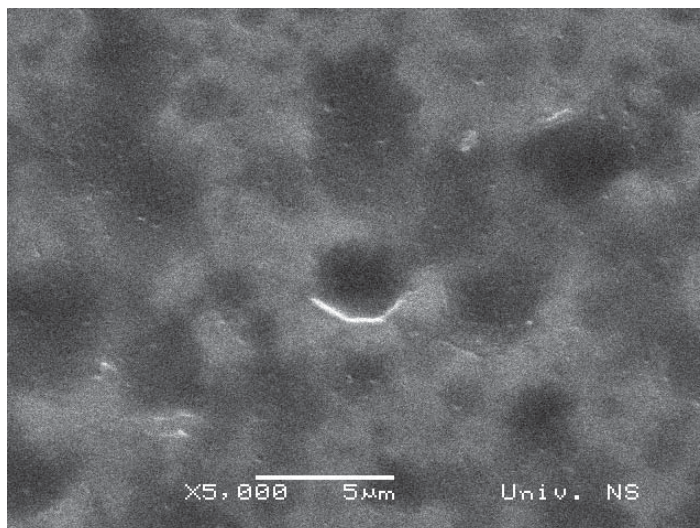


Slika 57. SEM snimak neštampajućih površina nakon 300.000 otisaka - uzorak 1 (2000 x)

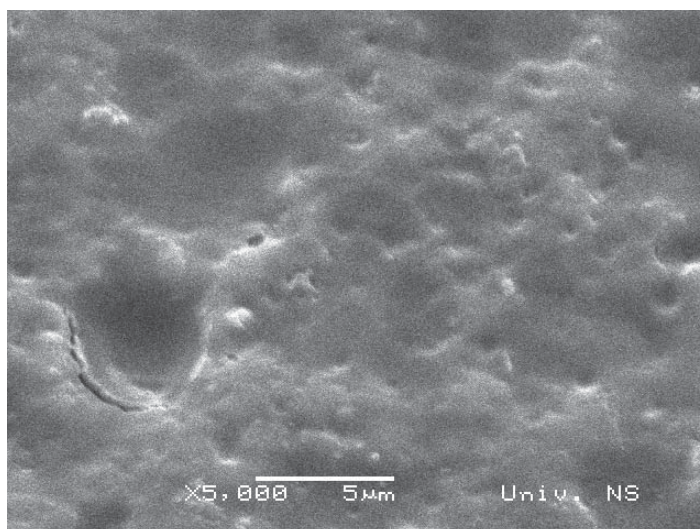


Slika 58. SEM snimak neštampajućih površina nakon 300.000 otisaka - uzorak 2 (2000 x)

Uvećanje od 5000 x omogućuje da se na uzorcima primete značajnije promene koje se dešavaju na površini aluminijum oksida. Na uzorku 1 skoro i da nema udubljenja, dok su svi vrhovi potpuno ravni, istrošeni i pretvoreni u jednoličnu površinu (slika 59).



Slika 59. SEM snimak neštampajućih površina nakon 300.000 otisaka - uzorak 1 (5000 x)

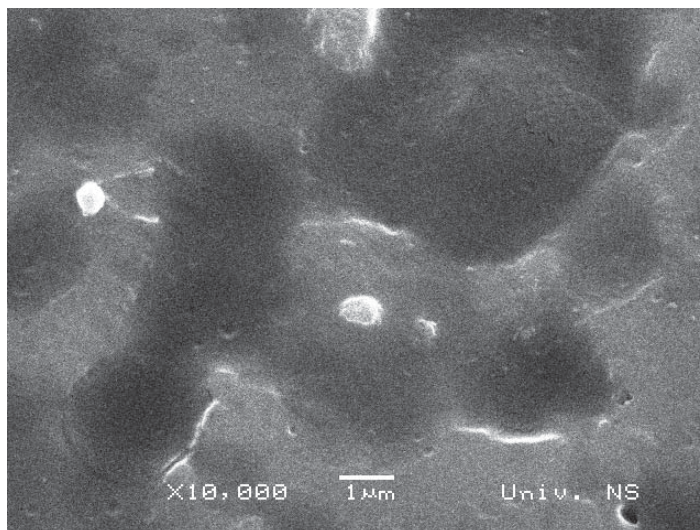


Slika 60. SEM snimak neštampajućih površina nakon 300.000 otisaka - uzorak 2 (5000 x)

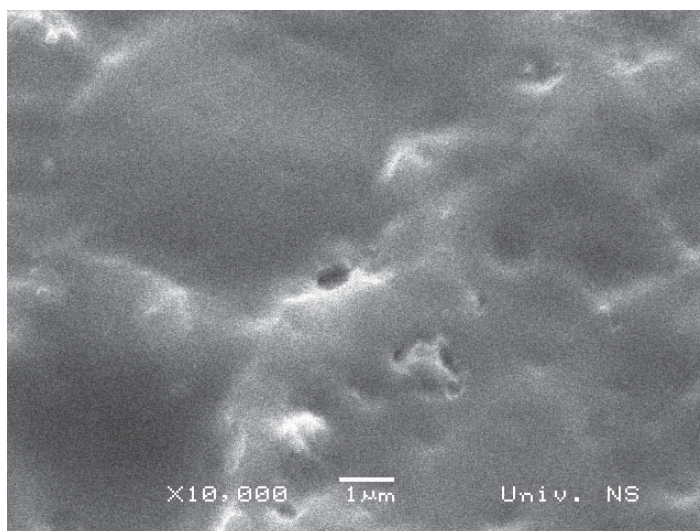
Na slici 60. primećuje se takođe značajna promena na površini aluminijum oksida, ali u odnosu na uzorak 1 (slika 59) površina je neznatno hrapavija. Skoro sve pore su popunjene, a na površini se jasno primećuje pukotina koja se javlja u strukturi.

Detaljniji uvid u promenu površinske topografije sloja aluminijum oksida dobijamo uvećanjem od 10.000 x (slika 61 i 62).

Na slici 61., gde je prikazan uzorak 1, primetna su veoma mala udubljenja i pukotine, te vrhovi koji se pojavljuju na ivicama udubljenja.



Slika 61. SEM snimak neštampajućih površina nakon 300.000 otisaka - uzorak 1 (10.000 x)

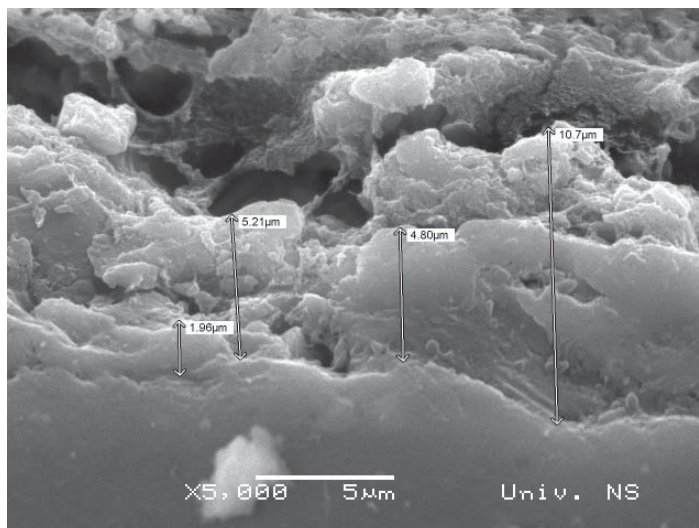


Slika 62. SEM snimak neštampajućih površina nakon 300.000 otisaka - uzorak 2 (10.000 x)

Detalji prikazani na slici 62. dočarava i deformaciju udubljenja i formiranje novih vrhova (bele površine) i potpuno oštećenje hrapave površinske strukture štamparske forme (ravni ujednačeni delovi) u odnosu na referentnu štamparsku formu.

4.2 Analiza SEM snimaka preseka neštampajućih elemenata

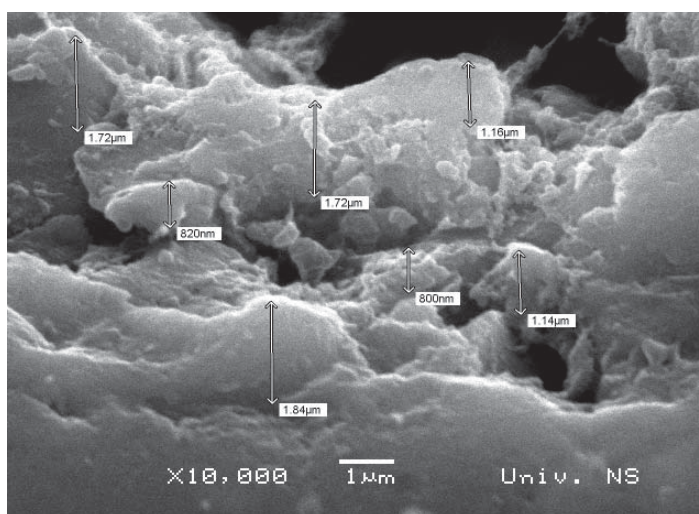
Analiza preseka omogućava uvid u strukturu aluminijum oksida na aluminijumskoj podlozi. Uz pomoć ove vrste analize preciznije se može odrediti koliko su deformacije - nastale usled pritiska i delovanja raznih agenasa na neštampajuće elemente štamparske forme, uticale na prethodno analizirane promene površinske strukture sloja aluminijum oksida.



Slika 63. SEM snimak preseka neštampajućih površina referentne štamparske forme (5.000 x)

Na slici 63. prikazan je presek referentne štamparske forme na kome se jasno vidi da se debljina sloja aluminijum oksida, u zavisnosti od procesa anodizacije, kreće od 2 do 10 μm , kako se i navodi u literaturi (Urano, Kohori, Okamoto 2004).

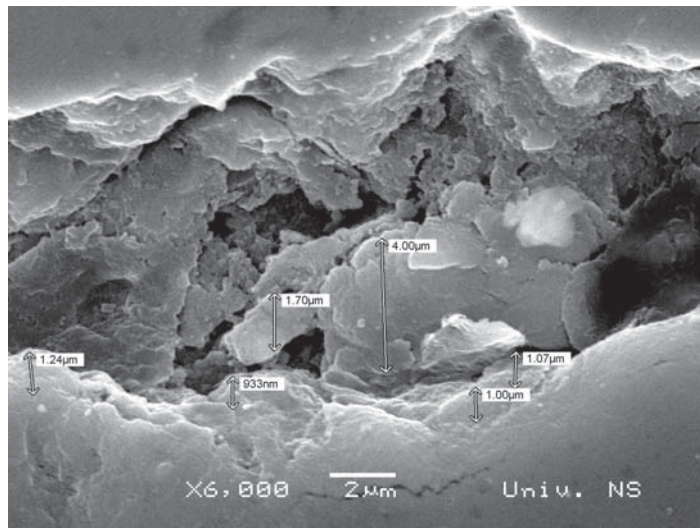
U nastavku analize je korišćeno veće uvećanje kako bi se što preciznije odredila veličina i oblik neštampajućih elemenata sastavljenih od aluminijum oksida.



Slika 64. SEM snimak preseka neštampajućih površina referentne štamparske forme (10.000 x)

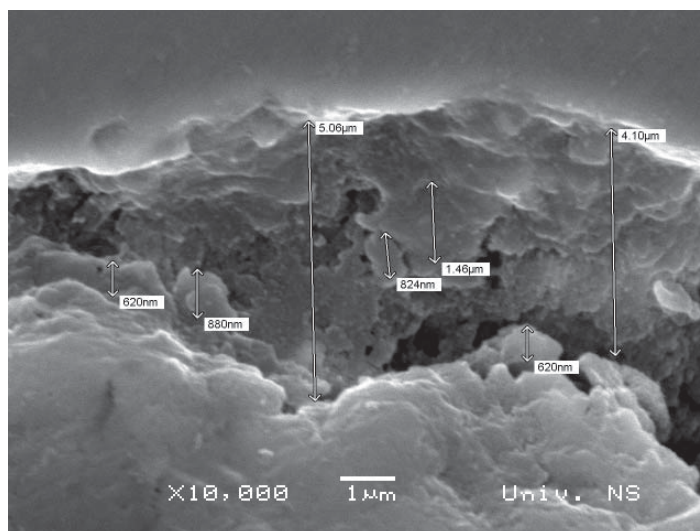
Na slici 64. prikazan je presek referentne štamparske forme pri uvećanju od 10.000 x. Na njoj se jasno vide pikovi, odnosno vrhovi sloja aluminijum oksida koji omogućavaju dugotrajnost neštampajućih elemenata u toku procesa štampe.

Analiza preseka uzorka 1 nakon 300.000 otisaka prikazuje očekivane rezultate jer potvrđuje promene, primetne na prethodnoj analizi SEM snimaka, koje su nastale u površinskoj strukturi neštampajućih elemenata sastavljenih od sloja aluminijum oksida. Veličina, odnosno debljina aluminijum oksida se znatno smanjila u odnosu na referentni uzorak (slika 65).



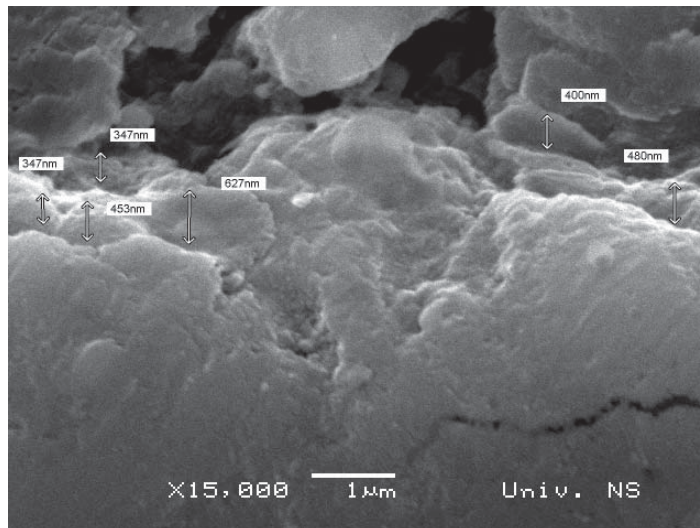
Slika 65. SEM snimak preseka neštampajućih površina nakon 300.000 otisaka - uzorak 1 (6.000 x)

Na slici 66., pri uvećanju od 10.000 x - razlika u debljini sloja aluminijum oksida, nastala nakon tiraža 300.000 otisaka je još primetnija u poređenju sa slikom 65.



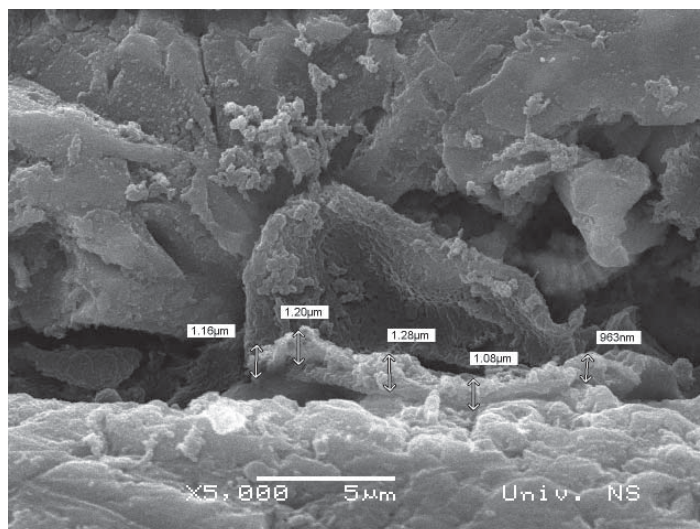
Slika 66. SEM snimak preseka neštampajućih površina nakon 300.000 otisaka-uzorak 1 (10.000 x)

Uvećanje od 15.000 x (slika 67) ukazuje na promene nastale na zidovima sloja aluminijum oksida. Pored već primetne promene u preseku aluminijum oksida, smanjenja vrhova i popunjavanja udubljenja, primetne su i pukotine u strukturi sloja kao i manja veličina zidova neštampajućih elemenata.



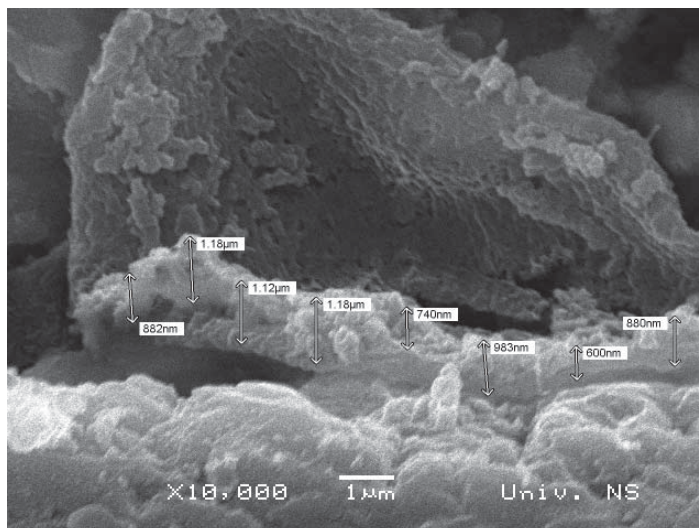
Slika 67. SEM snimak preseka neštampajućih površina nakon 300.000 otisaka - uzorak 1 (15.000 x)

Na slici 68. - pri uvećanju od 5.000 x - na uzorku 2 se primećuje da je nakon 300.000 otisaka došlo do promene u površinskoj strukturi sloja aluminijum oksida, ali ipak primetno manje u odnosu na uzorak 1. Površina je izrazito neujednačena, ali ipak hrapavija u poređenju sa uzorkom 1.



Slika 68. SEM snimak preseka neštampajućih površina nakon 300.000 otisaka - uzorak 2 (5.000 x)

Prema snimku, prikazanom na slici 69. pri uvećanju od 10.000 x, vidljiva je struktura površine sa velikim brojem pora i malih vrhova u poređenju sa slikom preseka prethodno analiziranog uzorka 1(slika 66).



Slika 69. SEM snimak preseka neštampajućih površina nakon 300.000 otisaka - uzorak 2 (10.000 x)

Takođe se primećuje da je došlo do promene u preseku površine sloja aluminijum oksida, ali ipak primetno manje u odnosu na uzorak 1.

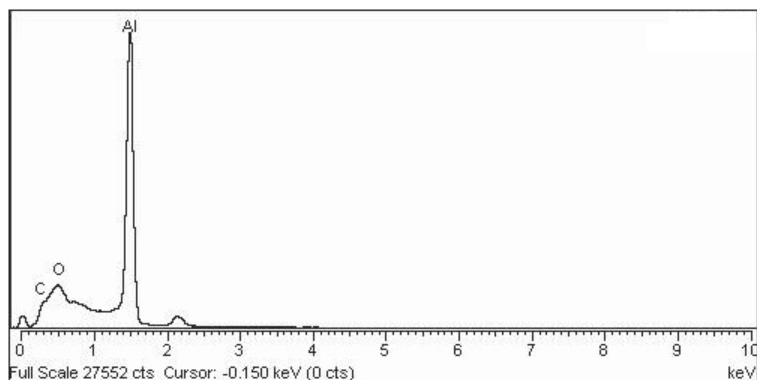
Vrednosti debljine sloja aluminijum oksida na slici 69. (uzorak 2) kreću se u opsegu od 0,60 do 1,3 μm. Bitno je napomenuti da vrednosti debljine sloja nisu egzaktne i da su merenja izvršene radi prikaza promena koje nastaju usled velikog broja otisaka u procesu štampe, a koje su vidljive na prethodno izvršenoj SEM analizi površine uzorka.

4.3. EDS analiza neštampajućih elemenata

Za analizu preseka neštampajućih elemenata korišćena je metoda EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) odnosno snimljeni su spektri X-zraka dobijeni tretiranjem uzorka snopom elektrona, uz pomoć koje se na SEM snimcima može tačno utvrditi koji se hemijski elementi nalaze u materijalu i u kom međusobnom odnosu.

Navedenom metodom može se odrediti kvalitativni i kvantitativni sastav ispitivane površine. Na taj način se osigurava tačnost hemijskog sastava, u ovom slučaju, posmatranog preseka površine aluminijum oksida. Snimanje spektara provedeno na uzorku koja su uočena na SEM snimcima preseka, u srednjem delu uzorka.

Na grafikonu 1. prikazan je spektar analiziranog preseka površine referentne štamparske forme.



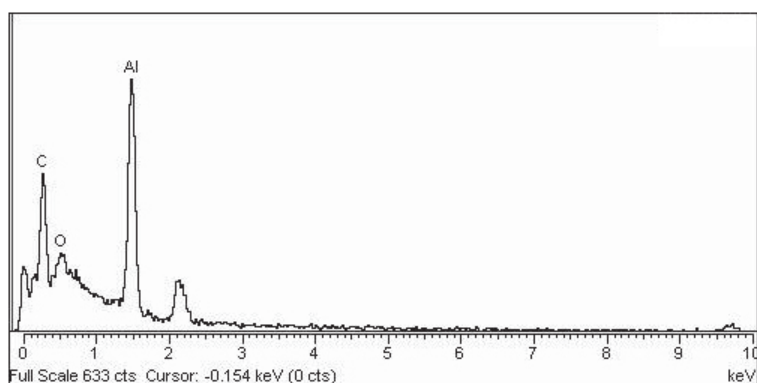
Grafikon 1. Spektar vrednosti za referentnu štamparsku formu

Spektar vrednosti referentne štamparske forme prikazuje da je aluminijum dominantan hemijski element sa udelom ugljenika i manjim udelom kiseonika. Procentualne vrednosti, odnosno tačan udeo svakog hemijskog elementa dobijen metodom EDS na analiziranom uzorku je prikazan u tabeli 14.

Tabela 14. Maseni i atomski udeo (%) u analizi referentne štamparske forme dobijen EDS analizom

Element	Maseni udeo %	Atomski udeo %
C (ugljenik)	35.94	51.58
O (kiseonik)	17.06	18.39
Al (aluminijum)	47.00	30.03

Spektar dobijen analizom EDS štamparske forme za crnu boju, odnosno uzorka 1 nakon 300.000 otisaka, prikazan je na grafikonu 2.



Grafikon 2. Spektar vrednosti za uzorak 1 nakon 300.000 otisaka

Na osnovu spektralne vrednosti analize EDS na uzorku 1, primećuje se da je aluminijum i dalje prisutan, ali se količina ugljenika drastično povećala.

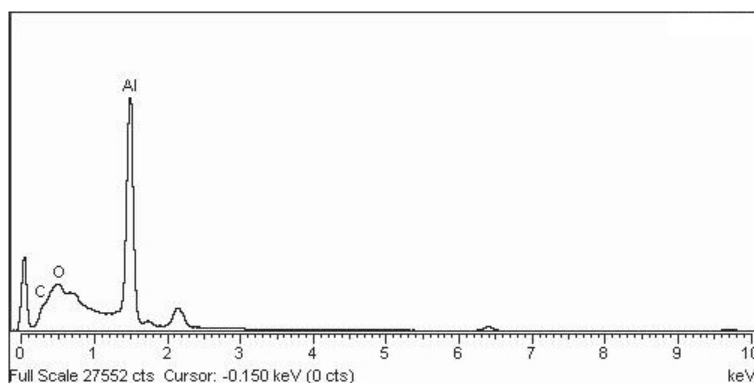
Analizom procentualnih vrednosti, prikazanih u tabeli 15, može se dobiti jasnija slika o promenama koje su se desile nakon procesa štampe.

Tabela 15. Maseni i atomski udeo (%) u analizi štamparske forme za uzorak 1 dobijen EDS analizom

Element	Maseni udeo %	Atomski udeo %
C (ugljenik)	69.87	78.72
O (kiseonik)	17.94	15.17
Al (aluminijum)	12.19	6.11

Na osnovu vrednosti analize EDS, prikazanih u tabeli 15, primećuje se da je procenat ugljenika dominantan u odnosu na aluminijum i kiseonik.

Na grafikonu 3. prikazan je spektar analiziranog preseka površine štamparske forme za žutu boju, odnosno uzorka 2, nakon 300.000 otisaka.



Grafikon 3. Spektar vrednosti za referentnu štamparsku formu

Slično kao i kod referentne štamparske forme, može se primetiti veći udeo aluminijuma i prisutnost ugljenika i kiseonika kao sastavnog dela strukture aluminijum oksida. Procentualne vrednosti, odnosno tačan udeo svakog hemijskog elementa dobijen metodom EDS na analiziranom uzorku, prikazan je u tabeli 16.

Tabela 16. Maseni i atomski udeo (%) u analizi štamparske forme za uzorak 2 dobijen EDS analizom

Element	Maseni udeo %	Atomski udeo %
C (ugljenik)	40.05	55.03
O (kiseonik)	22.92	14.94
Al (aluminijum)	37.03	30.03

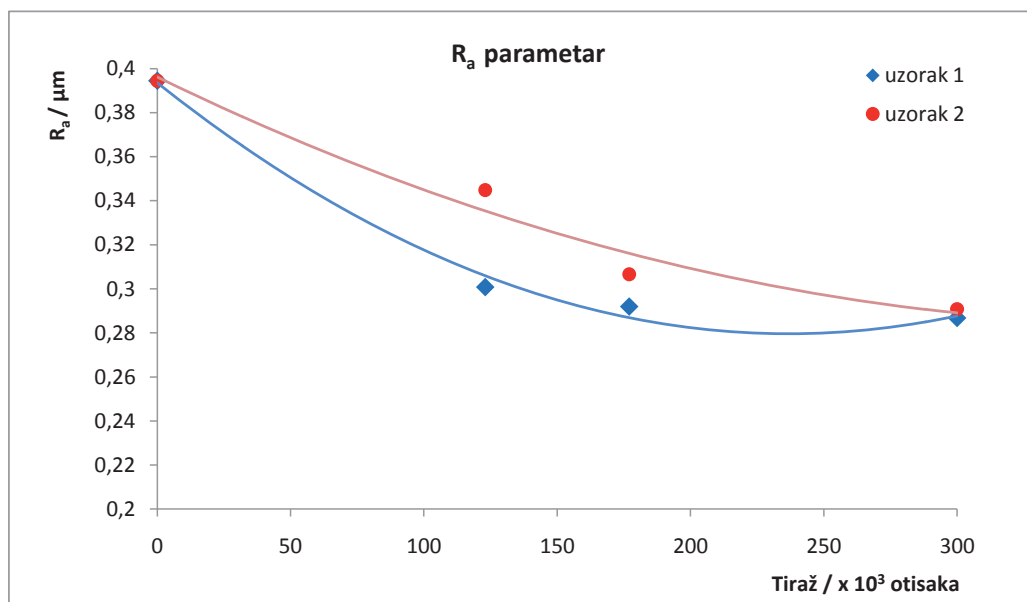
4.4. Rezultati merenja površinskih karakteristika

Topografija površine je vrlo značajna za definisanje svojstava i ponašanje materijala u procesu eksploatacije, te je zbog toga nužno meriti i pratiti parametre hrapavosti štamparskih formi kako bi se uočile moguće promene.

Za potrebe istraživanja analizirani su i prikazani neki od osnovnih parametara površinske hrapavosti uzoraka, jer prema dosadašnjim istraživanjima (Mahović Poljaček i drugi, 2008; Pavlović, Novaković, Gojo, 2010; Pavlović i drugi, 2011) primena samo jednog parametra hrapavosti površine, npr. parametra R_a (srednje aritmetičko odstupanje profila), nije dovoljna za karakterizaciju površinskih struktura štamparskih formi, iako se vednost R_a parametra hrapavosti najčešće primjenjuje kao referentni parametar kod pripreme aluminijumskih ploča za izradu štamparskih formi, a time i kod analize površina štamparskih formi.

Za prikaz promena površinske strukture štamparskih formi izdvojeni su parametri hrapavosti koji se najčešće koriste za opis sličnih površina kao i parametri hrapavosti koji su ukazali na značajnije promene površinskih struktura štamparskih formi R_a , R_p , R_v , R_z i R_{sm} . Navedeni parametri su odabrani obzirom da se očekuje da će oni biti najosjetljiviji na promene za koje se pretpostavlja da nastaju u toku štampe.

Na grafikonu 4. prikazani su rezultati merenja srednjeg aritmetičkog odstupanja profila površine parametra hrapavosti R_a i njegove vrednosti za štamparske forme za uzorak 1 i 2.



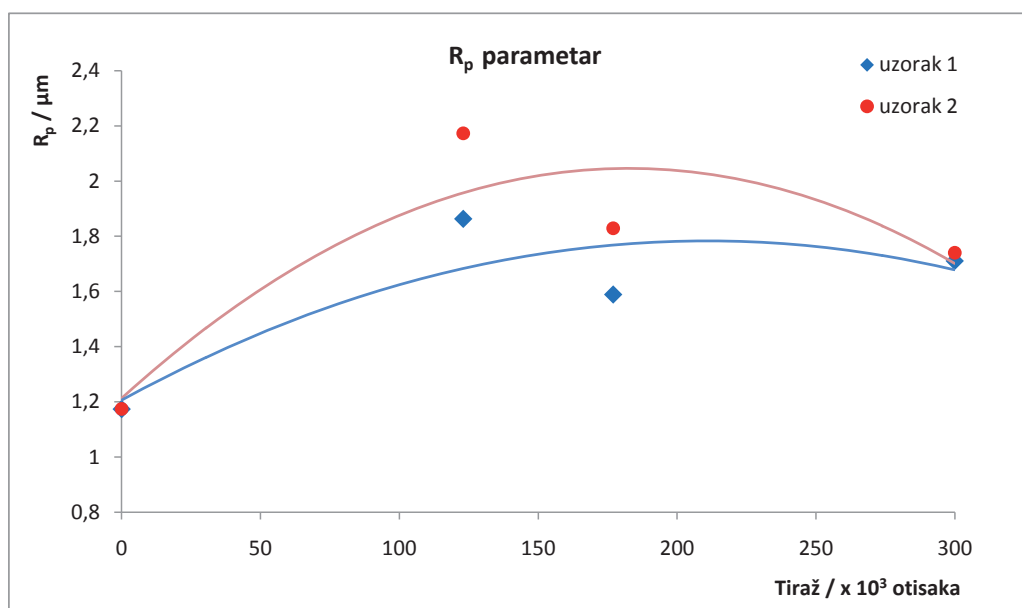
Grafikon 4. Parametar hrapavosti R_a za uzorak 1 (crnu) i uzorak 2 (žutu) štamparsku formu

Iz rezultata prikazanih na grafikonu 4 može se primetiti da vrednost srednjeg aritmetičkog odstupanja profila hrapavosti R_a , sa povećanjem broja otisaka kod oba uzorka opada. U odnosu na referentnu vrednost, izmerenu na uzorku - štamparskoj formi koja se nije koristila u procesu štampe ($R_a = 0,3945 \mu\text{m}$), dolazi do rapidnog pada za vrednosti uzorka 1, što se može primetiti

na uzorcima korišćenim za tiraž od 123.000 otisaka, nakon koga dolazi do pada od skoro 25 procenata ($R_a = 0,3008\mu\text{m}$). Nakon prvog pada vrednosti, sa povećanjem tiraža na 177.000 otisaka ($R_a = 0,292\mu\text{m}$) parametri srednjeg aritmetičkog odstupanja profila su gotovo konstantni, gde je vrednost $R_a = 0,2868\mu\text{m}$ nakon 300.000 otisaka.

Sa druge strane, R_a parametar za uzorak 2, odnosno štamparska forma za žutu boju takođe ima veliku razliku vrednosti srednjeg aritmetičkog odstupanja profila hrapavosti nakon tiraža od 123.000 otisaka ($R_a = 0,3449\mu\text{m}$).

Bolji uvid u promenu površinske topografije može se dobiti preko parametra hrapavosti koji opisuje najveću visinu vrhova profila R_p i koji ukazuje na bitne razlike površinske strukture analiziranih uzoraka štamparskih formi (grafikon 5).



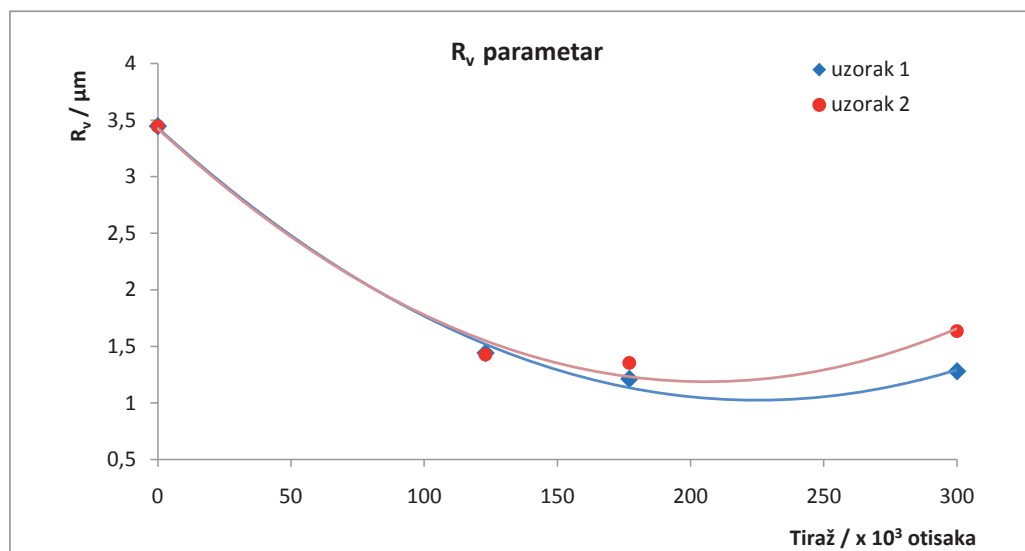
Grafikon 5. Parametar hrapavosti R_p za uzorak 1 (crnu) i uzorak 2 (žutu) štamparsku formu

Oba uzorka analiziranih štamparskih formi imaju sličan trend i značajan porast vrednosti nakon trećine odštampanog tiraža odnosno nakon 123.000 otisaka, gde je najveća visina vrhova u odnosu na referentnu vrednost ($R_p = 1,174\mu\text{m}$) izmerena na uzorku 2 ($R_p = 2,173\mu\text{m}$), a zatim i na uzorku broj 1 ($R_p = 1,863\mu\text{m}$). Nakon toga dolazi do blagog opadanja, gde uzorak 1 nakon 177.000 otisaka ima vrednost od $R_p = 1,589\mu\text{m}$, a uzorak 2 $R_p = 1,829\mu\text{m}$. Nakon 300.000 otisaka vrednosti parametra R_p su skoro identične za uzorak 1 ($R_p = 1,711\mu\text{m}$) i uzorak 2 ($R_p = 1,740\mu\text{m}$).

Parametar R_v koji označava meru najveće dubine udubljenja profila, u direktnoj je vezi sa prethodno analiziranim parametrom R_p . Jer, pri pojavi trošenja vrhova profila, u zavisnosti od vrste materijala, može doći do smanjenja dubine udubljenja profila, odnosno do popunjavanja udubljenja ili povećanja širine profila (Ponsonnet i drugi, 2003, Dimogerontakis i drugi, 2006, Novaković i drugi, 2009, Menezes, Kishore i Kailas, 2009).

Kao i kod prethodnih parametara, sa povećanjem broja otisaka smanjuje se i vrednost parametra R_v , što je prikazano na grafikonu 6.

Ako se uporede rezultati referentnog uzorka i štamparske forme nakon 123.000 otisaka, primećuje se veliki pad u vrednostima koji iznosi preko 50 procenata (od referentne $R_v=3.44\mu\text{m}$ do $R_v=1.44\mu\text{m}$ za uzorak 1 i $R_v=1.42\mu\text{m}$ za uzorak 2).



Grafikon 6. Parametar hrapavosti R_v za uzorak 1 (crnu) i uzorak 2 (žutu) štamparsku formu

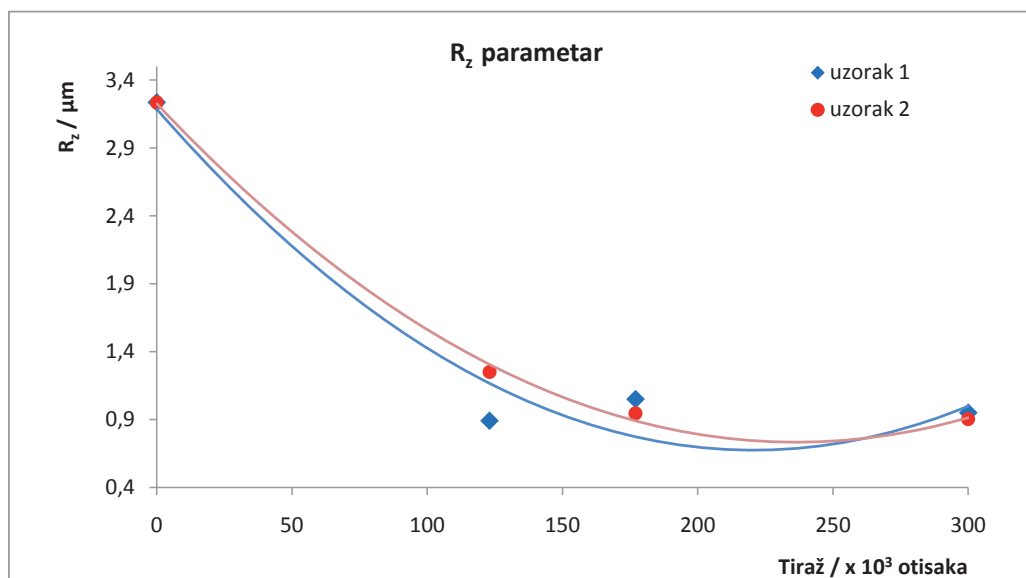
Nakon naglog smanjenja visokih vrednosti referentnog uzorka, vrednosti parametra R_v se nakon 177.000 otisaka stabilizuju za uzorak 1 ($R_v = 1,212\mu\text{m}$) i za uzorak 2 ($R_v = 1,354\mu\text{m}$).

Pri tiražu od 300.000 vrednosti parametara se blago povećavaju, tako da je $R_v = 1,279\mu\text{m}$ za uzorak 1 i $R_v = 1,635\mu\text{m}$ za uzorak 2 (Pavlović, Risović i Novaković, 2012).

Srednja visina neravnina u deset tačaka R_z veoma je bitan parametar koji opisuje promene mikrohrapavosti površine koje se javljaju na analiziranim uzorcima štamparskih formi.

Koncept uzorkovanja više referentnih dužina pri merenju parametara hrapavosti, kao što je primer parametra R_z , veoma je koristan, posebno kada se razmatraju uzroci formiranja određenih tipova promene topografije površine. Uslovna podela skale hrapavosti površine takođe je veoma korisna u formulaciji kontaktnih problema u tribologiji, jer se merilo hrapavosti može povezati sa merenjem kontaktne površine koja se menja (Myshkin i drugi, 2003).

Rezultati merenja parametra R_z su prikazani na grafikonu 7.



Grafikon 7. Parametar hrapavosti R_z za uzorak 1 (crnu) i uzorak 2 (žutu) štamparsku formu

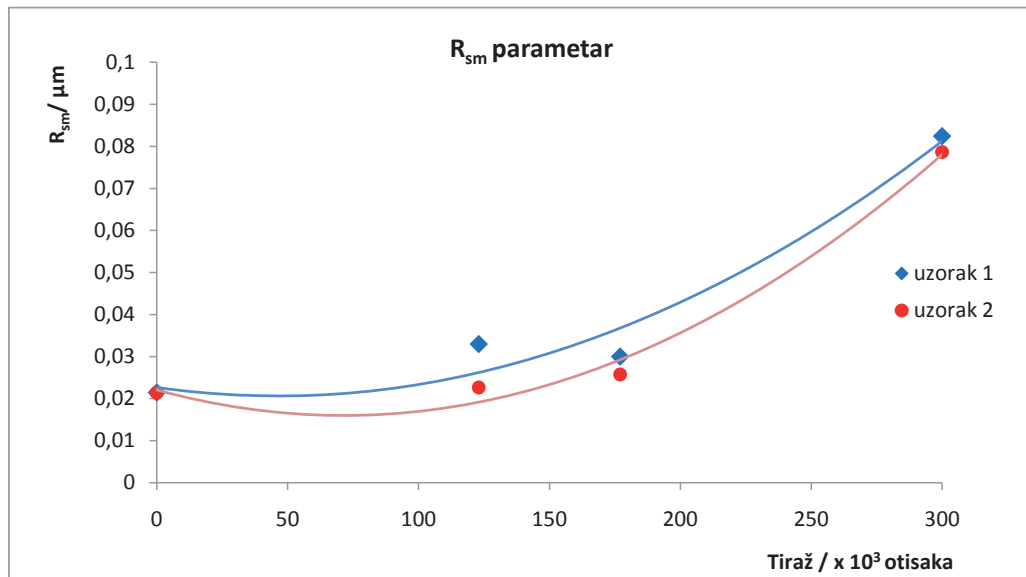
R_z parametar za uzorak 1 - nakon 123.000 otisaka - znatno se smanjuje, za skoro 30 procenata ($R_z = 0,891\mu\text{m}$) u odnosu na referentnu vrednost ($R_z = 3,234\mu\text{m}$). Nakon 177.000 otisaka vrednost parametra se polako povećava ($R_z = 1,050\mu\text{m}$) i ponovo se smanjuje nakon 300.000 otisaka gde je $R_z = 0,949\mu\text{m}$.

Površinska struktura štamparske forme za uzorak 2, u odnosu na referentnu vrednost ($R_z = 3,234\mu\text{m}$), znatno se menja na samom početku procesa štampe i nakon 123.000 otisaka dostiže vrednost $R_z = 1,251\mu\text{m}$. Nakon toga se stabilizuje i njena hrapavost je, nakon tiraža od 177.000 otisaka, neznatno manja ($R_z = 0,946\mu\text{m}$), da bi nakon 300.000 otisaka vrednost parametra R_z ($0,905\mu\text{m}$) bila veoma bliska vrednosti uzorka 1 (Pavlović, Risović i Novaković, 2012).

Vrednosti parametra R_{sm} predstavljaju rezultate srednje vrednosti razmaka između elemenata profila, što je veoma bitno, jer se analizom rezultata nepravilnosti, koja se javlja u okviru referentne izmerene dužine, može utvrditi do kakve je deformacije došlo na površini posmatranog, odnosno izmerenog uzorka (Raviraj i drugi, 2008, Shaw, 2007, Young, Brackbil i Kandlika, 2007).

Posmatrajući rezultate parametra R_{sm} , prikazane na grafikonu 8, može se primetiti da su vrednosti za oba uzorka veoma bliske, nakon starta procesa štampe pa sve do završetka i konačnog tiraža.

Na osnovu vrednosti za uzorak 1, nakon 123.000 otisaka ($R_{sm} = 0,0329\mu\text{m}$) u odnosu na referentnu vrednost ($R_{sm} = 0,021\mu\text{m}$), može se uočiti veoma mala promena parametra R_{sm} , a takav trend se pokazao isto i za uzorak 2 ($R_{sm} = 0,023\mu\text{m}$), gde je vrednost parametra R_{sm} za nijansu veća u odnosu na izmerenu vrednost uzorka 1.



Grafikon 8. Parametar hrapavosti R_{sm} za uzorak 1 (crnu) i uzorak 2 (žutu) štamparsku formu

Pri tiražu od 177.000 otisaka, analizom vrednosti za oba uzorka, uzorak 1 ($R_{sm}=0,0299\mu\text{m}$) i uzorak 2 ($R_{sm}=0,0299\mu\text{m}$), primećuju se da oba uzorka imaju približno slične vrednosti parametra R_{sm} u zavisnosti od tiraža.

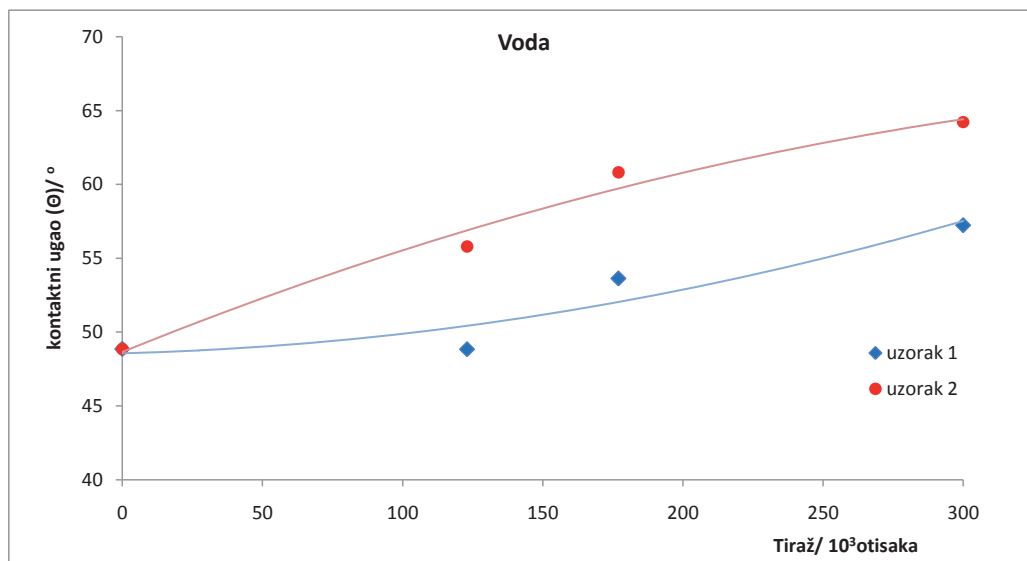
Međutim, rezultati pri tiražu od 300.000 otisaka, koji su za uzorak 1 za 40 posto veći su od referentne vrednosti ($R_{sm}=0,0824\mu\text{m}$) i za uzorak 2 oko 38 posto veći ($R_{sm}=0,0786\mu\text{m}$). Oni ukazuju na to da je došlo do značajnih promena površinske strukture neštampajućih elemenata na obe štamparske forme, što potvrđuju i prethodno izmereni parametri R_a , R_p , R_v i R_z .

4.5. Rezultati merenja kontaktnog ugla i slobodne površinske energije

4.5.1. Kontaktni ugao

Poređenje kontaktnog ugla ostvarenog između demineralizovane vode i neštampajućih elemenata štamparske forme za uzorak 1 i uzorak 2, prikazan je na grafikonu 9.

Za uzorak 1, osim nakon tiraža od 123.000 gde je vrednost nešto manja, kontaktni ugao između neštampajućih elemenata štamparske forme i vode se povećava sa brojem odštampanih otisaka.



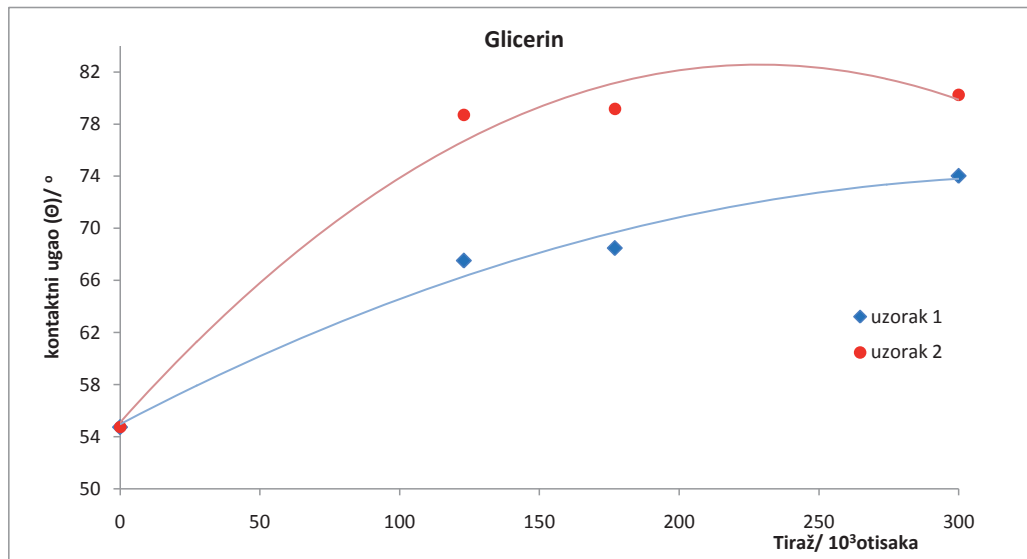
Grafikon 9. Kontaktni ugao između vode i neštampajućih delova štamparske forme

Kontaktni ugao za uzorak 2 ima stalan rast sa porastom tiraža u odnosu na izmerene vrednosti uzorka 1, koje imaju blagi pad nakon tiraža od 123.000 otisaka. Nakon toga, kod uzorka 1, vrednosti kontaktnog ugla takođe imaju blagi porast kako se tiraž bliži kraju.

Izmerene vrednosti kontaktnog ugla ostvarene između glicerina i neštampajućih delova štamparske forme, prikazane su na grafikonu 10.

Vrednosti kontaktnog ugla za uzorak 1 stalno rastu, dostižući najveću vrednost pri merenju na uzorku nakon 300.000 otisaka. Ova vrednost je očekivana jer je pretpostavka da se površinska struktura aluminijum oksida promenila u odnosu na referentnu formu.

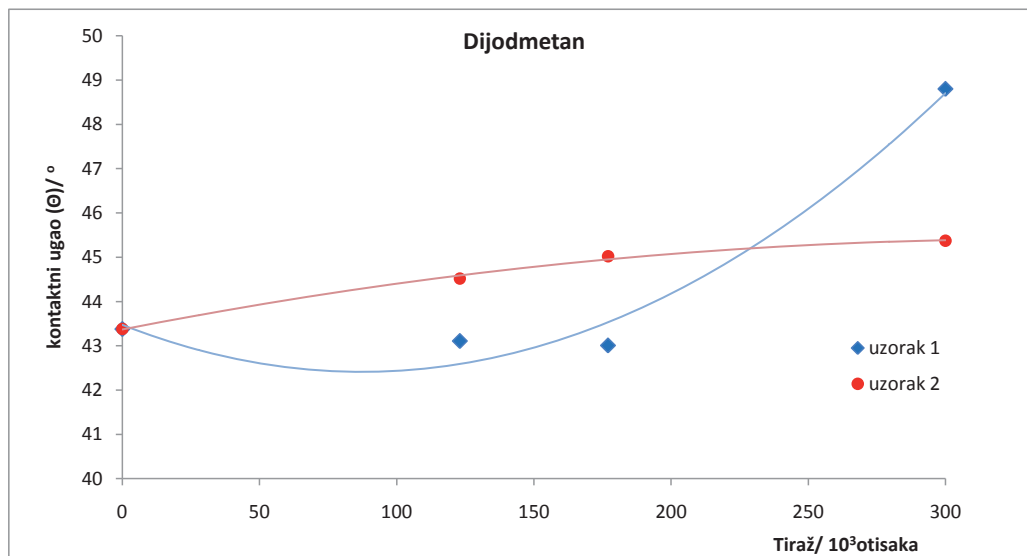
Kontaktni ugao ostvaren sa referentnim tečnostima je uglavnom veći u odnosu na onaj sa početka tiraža.



Grafikon 10. Kontaktne ugao između glicerina i neštampajućih delova štamparske forme

Vrednosti za uzorak 2 daleko su više u odnosu na one za uzorak 1. Nakon početka tiraža one pokazuju konstantan linearni porast.

Na grafikonu 11. prikazan je izmeren kontaktne ugao ostvaren između dijudmetana i neštampajućih elemenata štamparske forme.



Grafikon 11. Kontaktne ugao između dijudmetana i neštampajućih delova štamparske forme

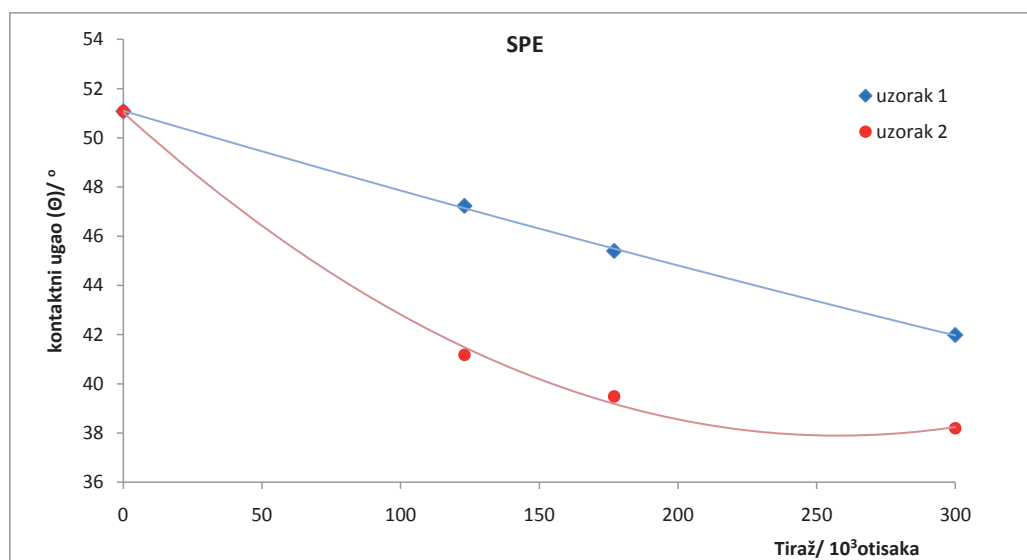
Izmerene vrednosti za uzorak 1, nakon tiraža od 123.000 i 177.000 otisaka, imaju neznatan pad u odnosu na referentnu štamparsku formu (manji od 0,3°), a zatim porast od 5° pri merenju kontaktnog ugla nakon tiraža od 300.000 otisaka.

Za uzorak 2, dijudmetan ima skoro identičnu vrednost kontaktnog ugla, u zavisnosti od broja otisaka. Vrednost je stalna, odnosno neznatno raste sa porastom broja otisaka (za manje od 2°). Ako poredimo sve tri tečnosti, povećanje kontaktnog ugla glicerina je bitno veće u poređenju sa kontaktnim uglom koji se postiže sa vodom, ali to povećanje nije stalno. Kontaktni ugao postignut sa glicerinom, dostiže skoro maksimum vrednosti pri merenju na prvoj štamparskoj formi korišćenoj za štampu, pri tiražu od 123.000, ali nakon toga ostaje blizak toj vrednosti. Kontaktni ugao ostvaren dijudmetanom, neznatno raste sa porastom broja otisaka, ali vrednost je skoro nepromenjena (manja je od 2°).

4.5.2. Slobodna površinska energija

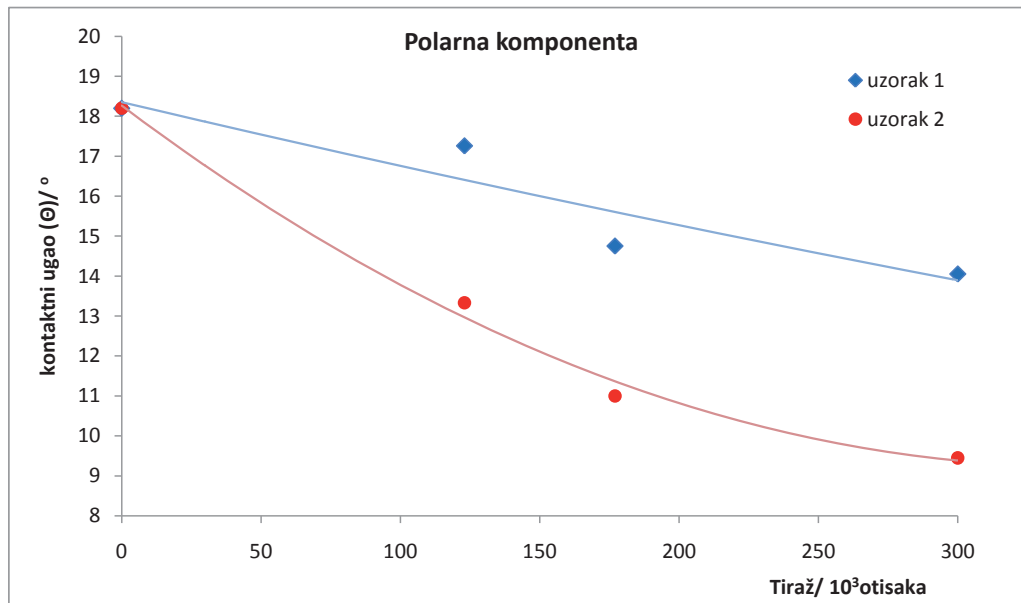
Slobodna površinska energija je energija koju poseduju čestice na površini neke supstance. Interakcija čvrste supstance i tečnosti zavisi od površinske energije čvrste supstance, odnosno tečnosti. Owens i Wendt (1969) u svojim istraživanjima su otkrili i potvrdili da se slobodna površinska energija sastoji od polarne i disperzne komponente čiji iznosi ukazuju na selektivno vlaženje. Smanjenje slobodne površinske energije, odnosno njene polarne komponente na slobodnim površinama štamparske forme, imaju za posledicu slabije vlaženje.

Slobodna površinska energija za oba uzorka, sa povećanim brojem otisaka, ima opadajući trend (grafikon 12). Kod uzorka 1 smanjenje vrednosti je linearno, dok izmerene vrednosti za uzorak 2 pokazuju polinomsku zavisnost.



Grafikon 12. Ukupna slobodna površinska energija

Dobijeni rezultati analize polarne komponente prikazani su na grafikonu 13.

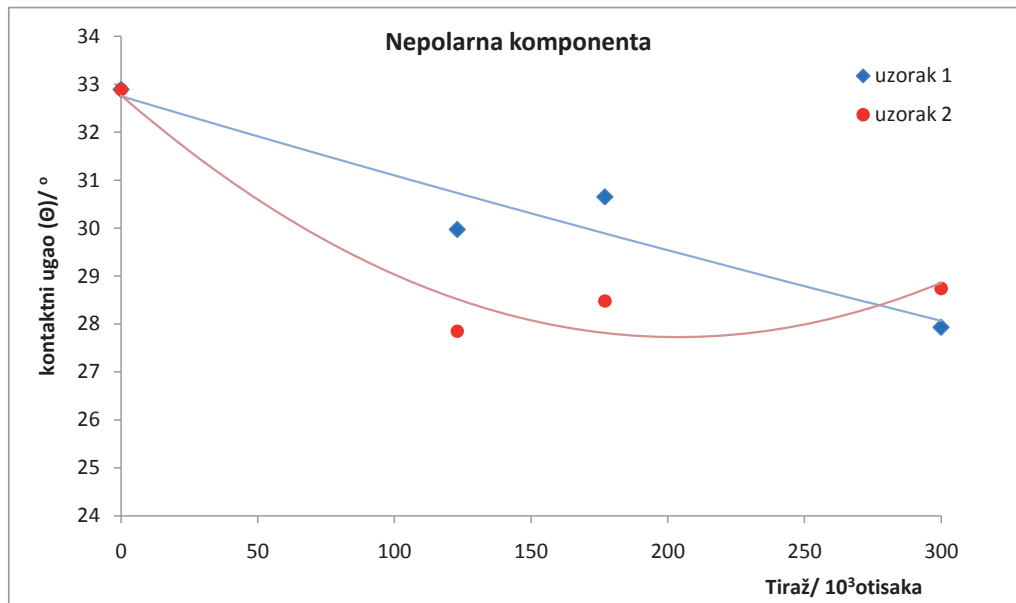


Grafikon 13. Polarna komponenta slobodne površinske energije

Polarna komponenta uzorka 1 i uzorka 2 ponašaju se veoma slično i njihova vrednost opada sa povećanjem broja otisaka. Vrednosti izmerene polarne komponente za uzorak 2 su niže u poređenju sa dobijenim vrednostima analiziranih na uzorku 1. Opadanje vrednosti slobodne površinske energije, odnosno njene polarne komponente, ima direktan uticaj na dugotrajnost štamparske forme u toku procesa štampe.

Kao što je ranije rečeno, neštampajuće površine štamparske forme treba da postižu visok nivo vlaženja sa tečnošću za vlaženje (Cigula, Pavlović, Gojo i Risović, 2010).

Odnos nepolarne komponente slobodne površinske energije između uzorka 1 i uzorka 2, prikazan na grafikonu 14, razlikuje se u odnosu na analizu odnosa između polarne komponente uzorka 1 i 2 (grafikon 13).



Grafikon 14. Napolarna komponenta slobodne površinske energije

Na početku procesa štampe, pri tiražu od 123.000 otisaka, vrednosti nepolarne komponente za uzorak 1 i 2 se smanjuju, gde je vrednost za uzorak 1 nešto viši u odnosu na uzorak 2. Međutim, nakon 177.000 otisaka vrednosti nepolarne komponente rastu, gde je i dalje vrednost za uzorak 1 nešto viša u odnosu na uzorak 2.

Nakon završetka procesa štampe, vrednosti se znatno menjaju i vrednost nepolarne komponente za uzorak 2 ima neznatno višu vrednost u odnosu na uzorak 1.

5. DISKUSIJA

Da bi bila primenjiva za izradu štamparske forme površina aluminijske folije se mehanički, hemijski i elektrohemijski obrađuje (Mahović, 2007; Ohba i drugi, 1990; Dimogerontakis, Campestrini i Terryn, 2004; Gobbetti, 1991; Lin, Chang i Fu, 2001; Limbach, Amor i Ball, 2003). Nastali sloj aluminijum oksida ima specifičnu strukturu koja je vidljiva na SEM snimcima prikazanim na slikama 45. i 46.

Izuzetno hrapava, neujednačena i porozna površina aluminijum oksida, prikazana na slici 46. je posledica elektrohemijskog zrnčanja i uslova procesa anodizacije koji se odvijaju u toku proizvodnog procesa štamparske forme.

Sa druge strane, ovakva površinska struktura, sa poroznom strukturom na kojoj su naglašeni vrhovi i udubljena, poboljšava adsorpciju sredstva za vlaženje u toku procesa štampe i omogućavaju štamparskoj formi bolje mehaničke osobine (Dimogerontakis i drugi, 2006, Hoellrigl i Smith, 2002).

Slika 63. na kojoj je predstavljen presek referentne štamparske forme, jasno dočarava očekivanu debljinu sloja aluminijum oksida. Pomenuta štamparska forma se nije koristila za proces štampe, te je površinski sloj neštampajućih elemenata ostao neoštećen. Takođe, može se primetiti i sunderasta struktura koja je karakteristična za pomenuti sloj i koja omogućava dobru adsorpciju sredstva za vlaženje u toku procesa štampe.

SEM snimci referentne štamparske forme prikazuju specifičnu strukturu površine na kojoj se primećuje da su vrhovi u velikoj meri naglašeni i dočaravaju veoma hrapavu strukturu sloja aluminijum oksida. Ti vrhovi se, usled procesa štampe, smanjuju i ravnaju (slika 47 i 48), što ima za posledicu ravniju - ujednačeniju površinu.

EDS analiza, koja je izvršena na preseku referentne štamparske forme, gde je aluminijum dominantan sa udelom ugljenika i kiseonika, je takođe potvrdila prethodne rezultate, jer je sloj aluminijum oksida na referentnoj štamparskoj formi neoštećen.

Na osnovu vrednosti, prikazanih u tabeli 14, može se videti da analizirani sloj aluminijum oksida sadrži visok procenat ugljenika. Poreklo ugljenika u prevlaci aluminijum oksida, koja je dokazana EDS analizom, najverovatnije potiče od zaostalog kopirnog sloja koji se zadržao unutar pora usled automatskog tehnološkog procesa izrade štamparske forme i nedovoljnog ispiranja razvijaačke supstance.

Ako uporedimo slike 47. i 48. na kojima su prikazane slobodne površine nakon tiraža od 123.000 otisaka, primećuje se da štamparska forma za žutu boju (uzorak 2) ima donekle hrapaviju strukturu u odnosu na štamparsku formu za crnu boju (uzorak 1) kako pokazuju dobijeni rezultati merenja parametara hrapavosti.

Posledica ovakvih rezultata može biti redosled štampajućih agregata prilikom štampe, odnosno štamparskih formi, koje imaju uticaj na promenu površinske strukture slobodnih elemenata - štamparska forma za crnu boju se nalazi na prvom štamparskom agregatu, a za žutu boju na poslednjem.

Oštećenja površine, prikazana na SEM slikama 49. i 50, pri 123.000 otisnutih primeraka ukazuju na to da stalan pritisak, ima velik uticaj na promenu površinske strukture ima značajan uticaj na slobodne površine aluminijum oksida. Promene površine aluminijum oksida koje nastaju verovatno su posledice konstantnog pritiska gumenog omotača na štamparsku formu, kao i nagomilavanja papirne prašine koju donosi papir prilikom ulaska u štamparsku mašinu. Te postavke potvrđuju rezultati merenja parametara hrapavosti, posebno kod parametra R_v , kao i EDS analiza koja pokazuje značajan rast udela ugljenika. Budući da se tokom štampe štamparska forma stalno vlaži tečnošću za vlaženje, mogući prvobitni kristalizovani CaCO_3 je ispran, tako da se sada EDS analizom utvrđeni ugljenik može pripisati upravo nataloženoj papirnoj prašini. Takođe, upravo na uzorku 1 (crna boja), koji se nalazi prvi u redu agregata, dolazi i najveća količina papirne prašine.

Promene vidljive na SEM slikama 51. i 52, pri 177.000 otisnutih primeraka ukazuju na pojavu većih udubljenja, koja značajno naglašavaju nepravilnosti površine. Uzrok tome može biti trošenje površine prilikom štampe. Naime, usled kontakta vrhova aluminijevog oksida i gumene navlake uzrokovano stalnim pritiskom dolazi do njihovog trošenja i uklanjanja sa površine, a time se otvaraju šupljine koje se nalaze ispod njih.

Popunjavanje pojedinih udubljenja odnosno udubljenja slobodnih površina mogla bi biti, kao i kod prethodno analiziranih SEM snimaka, papirna prašina.

Ako uporedimo slike 47. i 48. tj. neštampajuće elemente štamparskih formi posle 123.000 otisaka, sa slikama 57. i 58, odnosno štamparskim formama nakon tiraža od 300.000 otisaka - primećuje se da su promene na površini manje nego razlika nastala poređenjem referentne štamparske forme i uzoraka nakon 123.000 otisaka. Takvi rezultati su očekivani, jer je najveće trošenje štamparske forme na početku procesa štampe kada je i hrapavost površine najveća. Kada su potrošeni najviši delovi na površini aluminijum oksida, povećanjem broja otisaka ne menja se značajno struktura površine i njena hrapavost (Romano, 1995).

Promena debljine sloja aluminijum oksida (slika 66) i njeno smanjenje je i očekivano nakon tiraža od 300.000 otisaka. Sve ove promene dokazuju da se troše neštampajući delovi štamparske forme. Trošenjem površine neštampajućih površina smanjuje se aktivna površina, a to direktno utiče na mogućnost prihvatanja sredstva za vlaženje na površini neštampajućih elemenata, a time i na proces štampe.

U toku procesa štampe, štamparska forma je u stalnom kontaktu sa bojom i tečnošću za vlaženje, kao i gumenim omotačem. U svim pomenutim kontaktima prisutno je trenje, koje uzrokuje trošenje materijala, u ovom slučaju sloja aluminijum oksida. Dodatan faktor koji utiče na smanjenje hrapavosti takođe je i velika hrapavost gumenog omotača koja u konstantnom kontaktu vrši pritisak na neštampajuće elemente štamparske forme (Mahović Poljaček, Cigula i Gojo, 2008).

Kod svih analiziranih SEM snimaka, jasno se primećuje da se površinska struktura uzoraka, koji su korišćeni za proces reprodukcije, razlikuje u odnosu na referentni uzorak štamparske forme.

Jedna od konstatacija ovog rada je da je do najveće promene mikrohrapavosti došlo na slobodnim površinama štamparske forme za crnu boju (uzorak 1), a najmanje kod štamparske forme za žutu boju (uzorak 2). Jedan od razloga za ovu pretpostavku je i količina papirne prašine koja se nalazi u papirnoj rolni, i koja se najviše taloži upravo na prvoj štamparskoj formi. Tečnost za vlaženje ima ulogu da tu papirnu prašinu ukloni sa površine, ali zbog brzine obrtaja pritisknog cilindra i cilindra sa štamparskom formom, taj učinak nije potpun.

Međutim, uticaj papirne prašine opada samim transportom papirne trake kroz mašinu za štampu.

Ove konstatacije potvrđene su rezultatima dobijenim merenjem hrapavosti, gde izmereni parametri R_a , R_p , R_v , R_z i R_{sm} pokazuju slične trendove pri tiražu od 123.000 otisaka, dok se njihove vrednosti, sa porastom tiraža, značajno menjaju.

Parametar R_a za uzorak 1 pokazuje manju vrednost u odnosu na uzorak 2. Posledica ovih rezultata se može tumačiti u većem pritisku usled nagomilane papirne prašine na prvoj štamparskoj formi odnosno uzorku 1.

Povećani rezultati parametra R_p ukazuju na to da u toku procesa štampe, a posebno nakon određenog broja otisaka, dolazi do trošenja vrhova profila na slobodnim površinama štamparske forme. Pored konstantnog pritiska koji je prisutan u toku procesa štampe, mogući uzrok ove pojave može biti i eventualno neravnomerna - hrapava površina gumene navlake, koja u toku procesa može izazvati stvaranje nove teksture sa visokim pikovima, tj. vrhovima

Dobijena razlika vrednosti za parametar R_v između uzorka 1 i uzorka 2, posledica je velike količine papirne prašine koja dolazi u dodir sa uzorkom 1, štamparskom formom za crnu boju koja se nalazi na prvom štamparskom agregatu. Ova konstatacija je dokazana rezultatima dobijenim iz EDS analize.

Kako se uzorak 2, štamparska forma za žutu boju, nalazi na poslednjem štamparskom agregatu, manja količina papirne prašine dolazi do nje, zato što se na prethodna tri agregata značajna količina papirne prašine odstrani uz pomoć sredstva za vlaženje.

Parametar R_z za štamparsku formu za crnu boju, ponovo ukazuje na veliku ulogu papirne prašine koja utiče na promenu parametara hrapavosti. Ali, takođe i uticaj sredstva za vlaženje, koje ima ulogu čišćenja površine štamparske forme u toku procesa štampe (Gojo, 2003.).

Rezultati merenja za parametar R_{sm} ukazuju da se, uprkos stalnom pritisku, srednja vrednost razmaka između elemenata profila ne povećava značajno u odnosu na početak procesa štampe. Ovakvi rezultati se mogu tumačiti visokom stabilnošću i postojanošću sloja aluminijum oksida, od čega se sastoje neštampajući elementi štamparskih formi

Izmereni rezultati pokazuju da je pri kraju tiraža došlo do ozbiljnih deformacija površinske strukture slobodnih elemenata štamparske forme, odnosno do povećanja razmaka između vrhova i udubljenja.

Nakon površinske analize uzoraka može se zaključiti da dužina procesa štampe, u zavisnosti od tiraža, u znatnoj meri utiče na promenu površinskih karakteristika neštampajućih elemenata štamparske forme za ofset štampu.

Značajnim smanjenjem hrapavosti površine neštampajućih elemenata, kao što je slučaj kod oba analizirana uzorka, dolazi do disbalansa između tečnosti za vlaženje i štamparske boje, što dalje dovodi do narušavanja pravilnog procesa štampe i na kraju do pojave toniranja - prekrivanja neštampajućih elemenata bojom.

Radi detaljnijeg uvida promene površinske hrapavosti neštampajućih delova štamparskih formi, kroz projektovanu Abbott - Firestone krivu, analizirani su sledeći hibridni parametri hrapavosti - parametri koji zavise i od amplituda vrhova i udubljenja, i od horizontalnih razmaka, tj. to su parametri koji zavise od oblika profila:

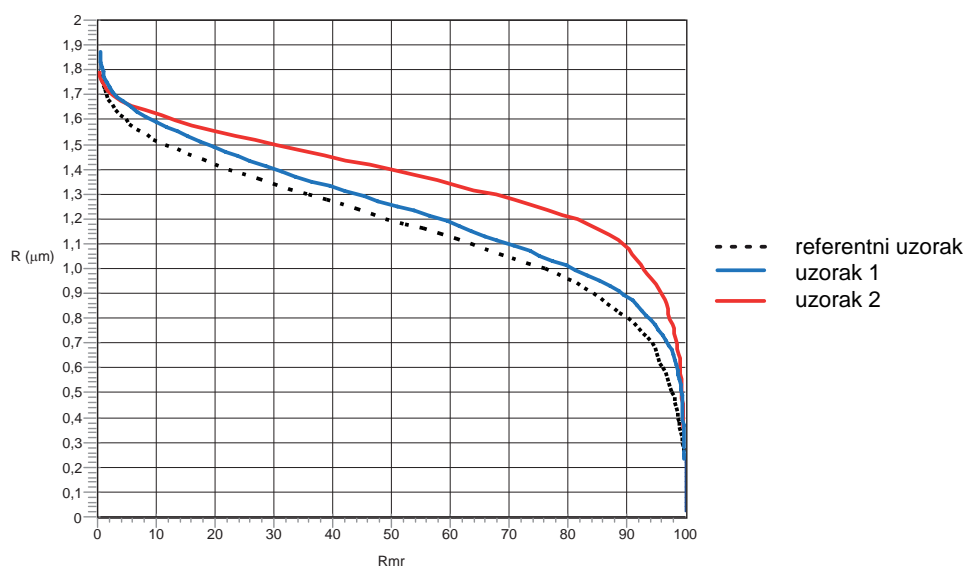
- R_{pk} - redukovana visina vrhova profila (glavni deo površine koji će brzo biti istrošen nakon početka štampe);
- R_k - dubina jezgra hrapavosti profila (radna površina dugog veka koja će uticati na kvalitet i trajnost štamparske forme);
- R_{vk} - redukovana dubina udubljenja profila;

Navedeni parametri određeni su isključivo za specifičnu kontrolu trošenja određene površine. Konstruisanje krivih i objašnjenje nagiba opisano je u standardima ISO 13565-1, ISO 13565-2 i u analiziranoj literaturi (Whitehead i drugi, 1999, Drevs i Weniger, 1989).

Analiza hrapavosti pomoću navedenih parametara, trebala bi preciznije da prikaže korelaciju između prethodno analiziranih taktilnih parametara i nastalih nepravilnosti površinske strukture.

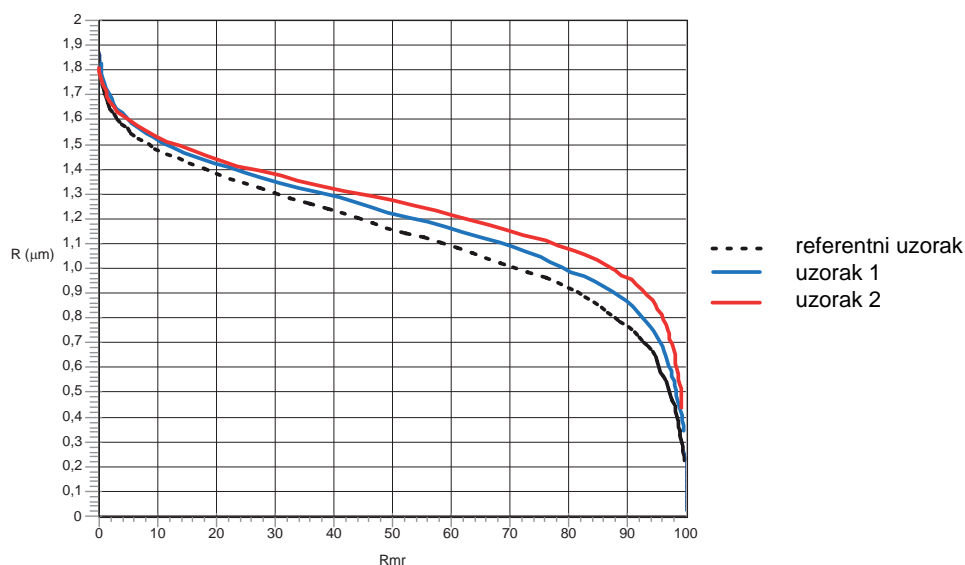
Abbott - Firestone kriva daje informaciju o relativnom porastu udela materijala sa povećanjem profila na uzorcima štamparskih formi.

Na grafikonu 15, prikazano je poređenje Abbott-Firestone krive za analizirane uzorke nakon tiraža od 123.000 otisaka.



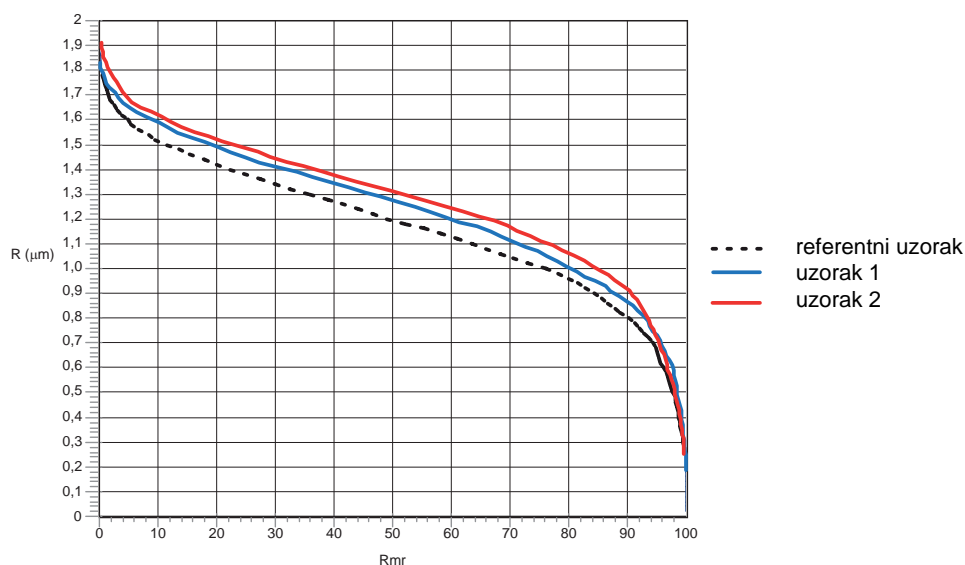
Grafikon 15. Abbott-Firestone kriva za referentni uzorak, uzorak 1 i uzorak 2 (123.000 otisaka)

Prema krivama na slici, vidljiva je razlika površinske topografije ispitivanih uzoraka. Analizom odnosa parametara hrapavosti R_{pk} koji daje informaciju o visini vrhova i parametra hrapavosti R_{vk} , koji daje informaciju o dubini udubljenja površinske strukture uzoraka štamparskih formi, može se primetiti određeno smanjenje i visine vrhova i dubine udubljenja povećanjem broja otisaka. Na oba uzorka izmereno je manje smanjenje vrednosti nakon prve faze procesa štampe. Prema tome, može se pretpostaviti da početna faza štampe utiče na smanjenje najviših vrhova na površini, drugim rečima - na smanjenje visine vrhova i istovremeno smanjenje vrednosti dubine udubljenja.



Grafikon 16. Abbott-Firestone kriva za referentni uzorak, uzorak 1 i uzorak 2
(177.000 otisaka)

Nakon početne faze procesa štampe, visina vrhova se i dalje smanjuje tako da je na oba ispitivana uzorka štamparske forme vrednost niža od početne (grafikon 16). Može se pretpostaviti da se stabilizacijom parametara, koji utiču na pravilno odvijanje procesa reprodukcije, smanjuje i njihov uticaj na površinu aluminijum oksida, a time i na smanjenje hrapavosti površine. Stabilizacija procesa štampe i skladan odnos između sredstva za vlaženje i boje, utiče na jednaku interakciju sredstva za vlaženje, papirne prašine, gumenog omotača i površinskog sloja aluminijum oksida. To se delimično može objasniti i adsorpcijom molekula vode iz rastvora za vlaženje unutar strukture aluminijum oksida.



Grafikon 17. Abbott-Firestone kriva za referentni uzorak, uzorak 1 i uzorak 2 (300.000 otisaka)

Analizom rezultata vrednosti dubine jezgra hrapavosti profila, može se reći da početak procesa štampe utiče na smanjenje dodirne površine između vrhova i udubljenja. Takođe, nakon 300.000 otisaka (grafikon 17) dešava se dalja promena na uzorcima, gde se vrednosti smanjuju, ali se može govoriti o pravilnijem rasporedu dodirnih površina između vrhova i udubljenja, gde se javlja ujednačavanje površine kao posledica istrošenosti usled stalnog pritiska.

Prikazani rezultati Abbott-Firestone krivih, potvrđuju rezultate dobijene analizom amplitudnih parametara i takođe ukazuju na različitu dinamiku promene u odnosu vrhova i udubljenja u površinskoj hrapavosti analiziranih štamparskih formi, u zavisnosti od određenog broja otisaka dobijenih u toku procesa štampe.

Još jedan uzrok smanjenja hrapavosti neštampajućih površina nakon velikog broja otisaka, može biti da sloj aluminijum oksida u toku procesa štampe adsorbuje molekule vode iz sredstva za vlaženje što istovremeno može prouzrokovati popunjavanje pora. Ovakva pojava može uzrokovati degradaciju i zatvaranje pora u površinskim strukturama uzoraka.

Pored već pomenutih uticaja konstantnog pritiska i papirne prašine, veliki značaj na promenu površinske strukture i mikrohrapavosti ima sredstvo za vlaženje, odnosno voda, koja ima veći udeo u pomenutom sredstvu.

U vodi, koja je tvrda, nalazi se rastvoreni joni kalcijuma koji bi mogli da kristalizuju i popuni pore, menjajući površinska svojstva ispitivanih površina.

Deo ovih postavki se može posmatrati i kroz rezultate kontaktnog ugla. Posledica rasta kontaktnog ugla kod vode i glicerina za uzorak 2 može biti smanjenje polarne faze adsorpcijom nepolarne supstance ili narušavanje odnosa polarne i nepolarne faze na neštampajućim površinama. Takođe, još jedna od posledica bi mogla biti ta, da tečnost za vlaženje kod štamparske forme za žutu boju - uzorak 2, emulguje sa bojom u toku procesa štampe te tako u porama neštampajućih elemenata zaostaju delovi boje koji utiču na vrednosti merenja kontaktnog ugla.

Rezultati merenja površinske hrapavosti su u korelaciji sa rezultatima merenja kontaktnog ugla, gde je primetno da porastom tiraža raste i vrednost kontaktnog ugla za uzorak 1 i 2. Ovakav trend je očekivan jer se površinska svojstva aluminijum oksida menjaju u odnosu na referentnu formu, a samim tim i osobine te površine. Posledica je pad sposobnosti adsorpcije tečnosti.

Takođe, rezultati koji ukazuju na smanjenje slobodne površinske energije su verovatno izazvani promenom teksture aluminijum oksida, tako da su direktno vezani za promenu hrapavosti površine. Do nje je došlo usled interakcije štamparske forme i materijala sa kojim je u kontaktu, gumenog omotača i valjaka za nanos boje odnosno sredstva za vlaženje, što je takođe vidljivo i kod rezultata hrapavosti površine, odnosno na analiziranim SEM snimcima.

Osim promene teksture, na slobodnu površinsku energiju utiču supstance koje se adsorbuju na površini. Površina štamparske forme dolazi u kontakt sa sredstvom za vlaženje koja, osim stvaranja oleofobnog sloja, ima ulogu čišćenja površine od nečistoća. Ipak, moguće je da u porama zaostanu čestice papirne prašine koje će osim promene teksture uzrokovati promenu sastava površine, tj. izazvati različito privlačenje tečnosti.

Rezultati dobijeni EDS analizom potvrđuju teze vezane za dobijene rezultate merenja hrapavosti kao i prethodnu analizu SEM posmatranih uzoraka na kojima je bila primetna promena strukture u vidu popunjavanja pora papirnom prašinom. Papir u sebi sadrži veliku količinu ugljenika, koji se zajedno sa kalcijumom i drugim hemijskim elementima koristi za izbeljivanje kao i za punila koja papiru obezbeđuju bolje mehaničke sposobnosti.

U toku štampe, usled stalnog pritiska i prisustva tečnosti za vlaženje i boje za štampu, dolazi do promene strukture površine papira i popunjavanja površinskih pora i praznina. Usled ove pojave dolazi i do interakcije ugljenika sa neštampajućim i površinama štamparske forme i njegovog aktivnog učešća u površinskim promenama koje nakon toga nastaju.

Na osnovu vrednosti EDS analize preseka za uzorak 2 primećuje se da analiziran sloj aluminijum oksida sadrži značajno manji procenat ugljenika u odnosu na uzorak 1, što je i očekivano. Štamparska forma za uzorak 2, poslednja je u nizu štamparskoj mašini i nema toliko dodira sa papirnom prašinom i papirnim vlaknima, kao što je to slučaj sa uzorkom 1, koji se nalazi u prvom štamparskom agregatu. Takođe, količina aluminijum oksida je manja u odnosu na referentnu štamparsku formu, a posledica toga je stalni pritisak i mehaničko trošenje koje se javlja u toku štampe.

6. ZAKLJUČCI

Karakterizacija površinske strukture neštampanih (slobodnih) površina štamparske forme za ofset štampu je izvršena metodama koje se koriste u grafičkoj tehnologiji kao i u drugim naučnim područjima pri istraživanjima različitih materijala i analizi sličnih površina. Istraživanje je obuhvatilo kvalitativnu analizu slobodnih površina štamparske forme snimanjem uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom. Površinska struktura određena je merenjem amplitudnih parametara hrapavosti izvedenim pomoću kontaktne profilometrije. Hemijski sastav preseka određen je metodom Energetske disperzije X-zraka kojom se određuju spektri x-zračenja indukovani tretiranjem površine snopom elektrona. Površinska svojstva ispitivanih uzoraka definisana su i merenjem kontaktnog ugla između ispitivanih površina i referentnih tečnosti poznatog površinskog napona. Zaključno su izvedena merenja slobodne površinske energije, njenog polarnog i nepolarnog dela.

Ovo istraživanje sprovedeno je pod pretpostavkom da sam proces štampe ima značajan uticaj na neštampane elemente štamparske forme te da menja njenu površinu, i na taj način direktno utiče na upotrebljivost u procesu reprodukcije i na konačan proizvod.

Težište ovog istraživanja je bilo usmereno na praćenje i definisanje promena mikrostrukture slobodnih površina štamparskih formi za ofset štampu, pre i nakon štampe određenog tiraža.

Profilometrijskim i optičkim metodama za karakterizaciju površina moguće je utvrditi koje se promene događaju na površini neštampanih elemenata štamparske forme, naročito ako se mikrostruktura površine menja usled većeg broja otisaka. Njihovim definisanjem i utvrđivanjem optimalnih parametara hrapavosti za karakterizaciju mikrostrukture površina može se dati bolji uvid u stabilnost slobodnih površina štamparskih formi za ofset štampu.

U istraživanju su praćene promene topografije slobodnih površina štamparskih formi, odnosno površinskih svojstava elektrohemijски formiranog, poroznog sloja aluminijum oksida. Svojstva i promene površinskih struktura aluminijum oksida praćene su zbog toga što te površine i njihova stabilnost direktno utiču na funkcionalna svojstva štamparskih formi za ofset štampu u procesu reprodukcije.

Sprovedena istraživanja omogućila su detaljnu i preciznu karakterizaciju površinskih struktura neštampanih (slobodnih) površina štamparskih formi za ofset štampu na osnovu čega je zaključeno:

- položaj agregata u štamparskoj mašini direktno utiče na dugotrajnost štamparske forme usled delovanja papirne prašine koja se nagomilava na površini neštampanih elemenata što je potvrđeno SEM analizom, merenjem hrapavosti, EDS analizom kao i merenjem kontaktnog ugla i slobodnog površinskog napona;
- površinska struktura slobodnih površina štamparskih formi, korišćenih za različite tiraže se razlikuje i u zavisnosti od tiraža se više troši - poravnava;

- stalan pritisak koji se ostvaruje u toku štampe ima velik uticaj na promenu površinske strukture, jer se pojavljuje ujednačena površina, bez naglašenih vrhova i udubljenja karakterističnih za hrapavu površinu, te tako značajno utiče na slobodne površine aluminijum oksida;

- karakterizacijom površinskih struktura pokazalo se da se površinski porozni sloj aluminijum oksida najverovatnije menja usled delovanja i nagomilavanja papirne prašine na površinu te da usled stalanog pritiska gumene navlake na štamparsku formu dolazi do trenja koje dovodi do poravnavanja površine slobodnih elemenata;

- trošenjem površine neštampanih površina štamparske forme smanjuje se aktivna površina, a to direktno utiče na mogućnost adsorpcije sredstva za vlaženje na površini neštampanih elemenata, a time se utiče i na proces štampe, što je potvrđeno merenjem parametara hrapavosti, EDS metodom te metodama određivanja kontaktnog ugla i slobodne površinske energije;

- pokazalo se da hibridni parametri hrapavosti te njihovo definisanje na krivoj relativne dužine profila (Abbott-Firestone kriva) daju najbolju informaciju o relativnom porastu udela materijala sa povećanjem profila na uzorcima štamparskih formi;

- postoji korelacija između rezultata korišćenih mernih metoda kojima je pokazano da promena broja otisaka direktno utiče na vrednosti parametara površinske strukture, kontaktnog ugla te slobodne površinske energije;

- sprovedeno istraživanje dokazalo je nužnost multidisciplinarnog pristupa istraživanju procesa koji se odvijaju na površini aluminijum oksida obzirom da se zbirnim rezultatima daje potpuni uvid u mehanizme koji se odvijaju u toku procesa štampe.

Za dokazivanje postavljene hipoteze rada definisani su određeni ciljevi. Izvršenim istraživanjima u okviru definisanih ciljeva došlo se do rezultata kojima se potvrđuje postavljena hipoteza.

Primena različitih metoda merenja na slobodnim površinama štamparskih formi za ofset štampu pokazala je svu kompleksnost problema površinskih struktura štamparskih formi i njegovu multidisciplinarnost. To je područje mehanike, fizike i hemije površina. Istraživanja predstavljaju značajan pomak u karakterizaciji i definisanju slobodnih površina monometalnih štamparskih formi baziranih na aluminijumu. To je ujedno i potpuno novi pristup izučavanju i prikazivanju površina u grafičkoj tehnologiji.

Doprinos istraživanja u području grafičke tehnologije posebno se ogleda u proširenju područja razmatranja površinskih struktura štamparskih formi za ofset štampu. Dosadašnja istraživanja iz tog područja većinom su bila usmerena na praćenje promena na štampanim površinama štamparskih formi, zato će ova istraživanja značajno doprineti karakterizaciji slobodnih površina na štamparskim formama.

Istraživanjima se daje doprinos proširenju saznanja o površinskoj strukturi i površinskim pojavama na štamparskim formama dobijenim digitalnim postupkom, sa obzirom na činjenicu da su dosadašnja istraživanja sprovedena u većoj meri na štamparskim formama koje se izrađuju konvencionalnim postupkom.

Multidisciplinarni pristup karakterizaciji površinskih struktura štamparskih formi za ofset štampu i identifikacija relevantnih parametara hrapavosti za praćenje površinskih promena iz područja mikrometarskih skala, definisanje fizičko-hemijskih svojstava neštampajućih elemenata, omogućava proširenje metodologije izučavanja poroznih i hrapavih površinskih struktura koje se mogu primenjivati, ne samo na ofsetnim monometalnim štamparskim formama, nego i na drugim sličnim površinama.

Dobijeni rezultati ukazuju na moguće mehanizme promene neštampajućih površina aluminijum oksida i dugotrajnost štamparske forme u toku procesa štampe.

Primenjena metodologija istraživanja se može iskoristiti za buduća istraživanja, kao i za simulacije unutar odgovarajućih softvera za proizvodnju ofset štamparskih formi, pomoću kojih je moguće predvideti dugotrajnost, odnosno način na koji će se dešavati promene u mikrostrukturi površine aluminijum-oksida u toku procesa štampe.

Ovakvim pristupom se dolazi i do lakše tehnološke i ekonomske optimizacije proizvodnje štamparskih formi, do povećanja produktivnosti i bolje kontrole toka štampe.

Detaljna analiza i utvrđivanje mehanizma promena koje se događaju u strukturi neštampajućih površina štamparskih formi u toku štampe, takođe predstavljaju doprinos ovog istraživanja i tako doprinose lakšem tumačenju i razumevanju stabilnosti i funkcionalnih svojstava površina aluminijum oksida na štamparskim formama za ofset štampu.

LITERATURA

Aerts, T., Dimogerontakis, Th., De Graeve, I., Fransaer, J., Terryn, H, 2007, Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film, *Surface & Coatings Technology* 201, pp. 7310–7317.

Adams R.M., Romano F., 1996, *Computer to Plate: Automating the Printing Industry*, Graphic Arts Technical Foundation, USA.

Atkins, P. W., 1998, *Physical Chemistry*, 6th Ed., Oxford University Press, UK.

Amor M. P., Ball J., 1998, The Mechanism of Electrograining Aluminium Sheet in Nitric: Boric Acid Electrolyte, *Corrosion Science* Vol. 40, No. 12, pp. 2155-2172.

Aurenty P., Lemery S., Gandini A., 1997, TAGA Proceedings, Dynamic Spreading of Fountain Solution onto Lithographic Anodized Aluminium Oxide, Rochester.

Barišić N., Bolanča Z., 1989, Utjecaj nekih aniona na hidrofilitnost bemitiziranog aluminija, *Acta Graph.* 1, 2, pp. 79-84.

Basysprint, <http://www.basysprint.com/en/products> [pristupljeno 15.07.2011]

Baker, A. D., 1997, *Computer to Plate*, The Prepress Bulletin, Rochester Institute of Technology, USA.

Baltec SCD 500, 2010, <http://www.emsys.co.uk/bal-tec.htm> [pristupljeno 15.08.2011]

Bigerelle, M., Najjar, D., Iost, A., 2003, Relevance of roughness parameters for describing and modelling machined surfaces, *Journal of Materials Sciences*, 38, pp. 2525 – 2536.

Brinkman, H.J., Kernig, B., 2006, *Aluminium for lithographic applications*, R&D Hydro Aluminium, Bonn, Germany.

Bolanča, Z., Barišić, N., Bolanča, S., 1989, Hidrofilitnost i površinska obrada metala, Zbornik radova Inter grafika '89. Viša Grafička Škola, Zagreb.

Bolanča Z., Barišić N., Bolanča S., 1991, Hidrofilitnost oksidiranog aluminija kao funkcija temperature, *Acta Graph.* 3, pp. 103-107.

Bolanča Z., Barišić N., Mikota M., 1992, Hidrofilnost oksidiranog aluminija u ovisnosti o uvjetima oksidacije, *Acta Graph.* 4, pp. 193-198.

Bombač M., Drev M., Žbogar D., 1985, Determination of the fountain solution during printing, 8. *Znanstveno-stručni simpozij Intergrafika '85*, Zagreb, Hrvatska, pp 180-186.

Cigula, T., Mahovic – Poljacek, S., Gojo, M., 2008, Analysis of the silver halide printing plates after printing process, *The 19th International DAAAM Symposium, Intelligent Manufacturing & Automation: Focus on Next Generation of Intelligent Systems and Solutions*, Trnava, Slovakia 22-25th October 2008.

Cigula, T., Pavlović, Ž., Gojo, M., Risović, D., 2010, Wetting of offset printing plate's non-printing areas as a function of print run, *The Fifth International Symposium GRID 2010*, urednik Dragoljub Novaković, Faculty of technical sciences, Graphic engineering and design 2010. Str. 211-218.

Cigula, T., Gojo, M., Novaković, D., Pavlović, Ž., 2010, Influence of various concentrates on quality of printing plates wetting process, *Machine design 2010*, Faculty of technical sciences, Novi Sad, pp 325-330.

Czichos, H., Saito, T., Smith, L., 2006, *Handbook of Materials Measurement Methods*, New York, Springer.

Chung Luu Nguyen, 2009, Surface properties and finishing of aluminium casting alloys, Doctoral Thesis, The University of Auckland.

DataPhysics Instruments GmbH, Operating manual OCA, 2006.

Doyle, S., 1995, *Advance in Printing plate technology*, Pira International, Surrey, UK

Drevs P., Weniger R., 1989, Rediscovering the Abbott-Firestone Curve-Quality, 15-3, pp 50-53.

Dimogerontakis, Th., Van Gils, S., Ottevaere, H., Thienpont, H., Terryn, H., 2006, Quantitative topography characterization of surfaces with asymmetric roughness induced by AC-graining on aluminium, *Surface & Coatings Technology*, 201, pp. 918–926.

Dimogerontakis T., Campestrini P., Terryn H., 2004, The Influence of the Current Density on the AC-Graining Morphology, *Proceedings of Electrochemical Society*, Honolulu,.

- Dörfler, H.-D., 2002, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme - Physik und Chemie*, Springer - Verlag, Berlin.
- Dorđević, S., Dražić, V., 1989, Fizička hemija, Tehnološko-metarurški fakultet, Beograd.
- Filipović, I., Lipanović S., 1991, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb.
- FOGRA Project No. 22.025, Diagnose von Fehlern beim Druck mit CtP-Platten und deren technische Dokumentation in einer Wissensbasis, Report 2006.
- Fujifilm, <http://www.fujifilm.co.uk> [pristupljeno 19.06.2011]
- Gadelmawla, E.S., Koura, M.M., Maksoud, T.M.A., Elewa, I.M., Soliman, H.H., 2002, Roughness parameters, *Journal of Materials Processing Technology*, 123, pp. 133-145
- Gajewski, A., 2008, Contact angle and sessile drop diameter hysteresis on metal surfaces, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51, pp. 4628–4636
- Gemeinhardt J., 2001, Belichter und Plattentechnologie, Fachhefte Grafische Industrie Bulletin Technique 4 .
- Gebeješ, A., Pavlović, Ž., 2009 ,The influence of a print run on the surface changes of the thermal CtP plate, *Proceedings Printing Future Days, Chemnitz University of technology*, Chemnitz, Germany, pp 85-89.
- Gobbetti O., 1991, Electrochemical Graining of Aluminum or Aluminum Alloy Surfaces, Patent No.: US 5,064,511,
- Gonzalez, J. A., Lopez, V., Bautista, A., Otero, E., Novoa, X. R., 1999, Characterization of porous aluminium oxide films from A.C. impedance measurements, *Journal of Applied electrochemistry*, 29, pp. 229-238
- Gojo, M., Mahović Poljaček, S., Cigula, T., 2010, Nonprinting Areas on the Offset printing plates What we know-what we should know, *Grid '10, Proceedings* , Novaković Dragoljub ,Novi Sad : Faculty of Technical Sciences, Dep. Graphic Engineering and Design, pp. 9-18.
- Gojo, M., Pavlović, Ž., Novaković, D., 2010, Analysing of the surface roughness of non printing elements on CtP thermal offset plate, *Proceedings 11 th International design conference – Design 2010*, Dubrovnik, Croatia, May 17 -20, pp 1941 – 1946.

Gojo, M., 2003. Vlaženje u funkciji plošnog tiska, *Tiskarstvo 03 : zbornik radova iz područja grafičkog inženjerstva* / Lovreček, Mladen (ur.). Zagreb : FS ; Grafički fakultet.

Groves, G., 2002, Anodising of aluminium, <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8E.pdf> [pristupljeno 22.09.2010.]

Hafner, B., 2011, Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM, http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf/, [pristupljeno 19.09. 2011.]

Hagelsieb, L. M., 2007, Anodic aluminium oxide processing, characterization and application to DNA hybridization electrical detection, PhD Thesis, Université catholique de Louvain, Faculté des Sciences Appliquées, Laboratoire de Microélectronique, Louvain-La-Neuve, Belgique.

Holland C., 2002, CtP routing, Digital Demand 2-3, Pira International Ltd, UK.

Hoellrigl, G., Smith, G., 2002, Process for manufacturing a strip of aluminium alloy for lithographic printing plates, Patent No.: US6,655,282 B2.

Hoshino, K., Oota, Y., Hattori, N., Takemoto, M., Tanaka, T., 2005, Developments and Future Trends in Aluminum Products with Improved Surface Functions, Kobelco Technology review no. 26.

INCAEnergy, 2009, *Energy Dispersive Spectrometry Hardware*, The Microanalysis System, Oxford Instruments, Analytical Ltd.

ISO 12218:1997, Graphic technology – Process control – Offset plate making; ISO 12647-2:2004. Graphic technology – Process control for the production of halftone color separations, proof and production prints. Part 2. Offset lithographic processes.

ISO 4287:1997 Geometric Product Specification (GPS). Surface texture: profile method—terms, definitions and surface texture parameters.

ISO 4288:1996 Geometric Product Specification (GPS). Surface texture: profile method—rules and procedures for the assessment of surface texture

Kiphann H., 2001, *Handbook of Print Media*, Springer, Berlin.

Kiurski, J., 2004, *Fizičko-hemijske osnove izrade štamparskih formi*, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad.

Kodak Sword Ultra <http://graphics.kodak.com/KodakGCG/uploadedFiles/SwordUltra_A4_18.v13_lo.pdf> [pristupljeno 09.07.2010]

Komori, http://www.komori.com/contents_com/onpress/65/index.htm [pristupljeno 05.07.2011.]

Križan B., 1984, Parametri površinske hrapavosti, *Strojarstvo* 26, pp 109 - 115.

Künzler, T. P., 2007, Surface Morphology Gradients, Doctoral Thesis, Swiss federal institute of technology Zurich

Kumar M., 1978, Standardizacija izrade i eksploatacija tiskovne forme za plošni tisak, Viša grafička škola, Zagreb.

Kwok, D.Y., Neumann, A.W., 1999, Contact angle measurement and contact angle interpretation, *Advances in Colloid and Interface Science*, 81, pp. 167-249.

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.

Limbach P. K. F., Amor M. P., Ball J., 2003, Aluminium Sheet with Rough Surface, Patent No.: US 6,524,768 B1.

Lizarbe, R., Gonzalez, J.A., Lopez, W., Otero, E., 1992, Autosealing of Aluminium Oxide Films, *Aluminum* 68, pp. 140-144.

Lovreček M., Gojo M., 1993, Ispitivanja površinskih svojstava tiskovne forme u funkciji reprodukcije, Zbornik radova, 12. Znanstveno-stručni simpozij Intergrafika '93, Zagreb.

Lovreček M., 1990, Elektrokemijsko istraživanje sistema aluminij-elektrolit, Disertacija, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovlje in tehnologijo, Ljubljana.

Magdy Ezzat Abd El Kader, 2004, Application of Hot-Melt Ink Jet Processes for Imaging at Offset Printing form Cylinder, Dissertation, Technische Universität Chemnitz.

Martic, G., De Coninck, J., Blake, T.D., 2003, Influence of the dynamic contact angle on the characterization of porous media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, pp. 213–216.

Mahović, S., 2007, Karakterizacija površinskih struktura ofsetnih tiskovnih formi, Doktorska disertacija, Grafički fakultet, Univerzitet u Zagrebu.

Mahovic Poljacek, S., Cigula, T., Gojo, M., 2008, Formation and Defining the Different Aluminium Oxide Microstructures in Alkaline Solutions, *International Journal of Material Forming*, 1 (Supply 1), pp. 463 – 466.

Mahovic Poljacek, S., Risovic, D., Furic, K., Gojo, M., 2008, Comparison of fractal and profilometric methods for surface topography characterization, *Applied Surface Science*, 254, pp. 3449–3458

Mahovic Poljacek S., Gojo M., Raos P., Stoic A., 2007, Different Approach to the Aluminium Oxide Topography Characterisation, 10th ESAFORM Conference on Material Forming. Saragoza, Spain, April.

Mainsah, E., Greenwood, J.A., Chetwynd, D.G., 2001, *Metrology and properties of engineering surfaces*, Springer Verlag, Berlin.

Menezes, P.L., Kishore, Kailas, S.V., 2009, Influence of surface texture and roughness parameters on friction and transfer layer formation during sliding of aluminium pin on steel plate, *Wear*, 267, pp. 1534–1549.

Mokuš, G., Pavlović, Ž., 2010, Surface roughness of non – printing elements and its influence on the print run, *Proceedings – 5th International Symposium on Novelty in Graphics*, Ljubljana, Slovenia, 27 -29 May, pp 851 – 857.

Moon, S.M., Pyun, S.L., 1998, Growth mechanism of anodic oxide films on pure aluminium in aqueous acidic and alkaline solutions, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2, pp. 156-161

Moon, S.M., Pyun, S., 1999, The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminium in alkaline solution, *Electrochimica Acta*, 44, pp. 2445-2454.

Moore, W.J., 1955 , *Physical chemistry*, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, UK.

Mortimer G.,R., 2008., *Physical chemistry*, third edition, Elsevier, London, UK.

Myshkin, N.K., Grigoriev, A.Ya., Chizhik, S.A., Choi, K.Y., Petrokovets, M.I., 2003, Surface roughness and texture analysis in microscale, *Wear*, 254, pp. 1001–1009.

Nishino A., Masuda Y., Sawada H., Uesugi A., 2004 , Process for Producing Aluminum Support for Lithographic Printing Plate, Patent No.: US 6,682,645 B2.

- Nowicki B., Multiparameter Representation of Surface Roughness, *Wear* 102(1985), 161- 176.
- Novaković, D., Karlović, I., Cigula, T., Gojo, M., 2009, Površinska hrapavost ofset ploča u funkciji kvaliteta otisaka, *Machine Design*, 3, pp.439-444.
- Othmani, A., Kaminsky, C., 1999, Image analysis of sheet metal surfaces, *Journal of Materials Sciences* 34, pp. 5139 – 5142.
- 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.
- Ohba, H., Oda, K., Sakaki, H., Shirai, A., Ohashi, A., 1990, Grain structure for lithographic printing plate support, Patent No. US4976198.
- Owens, D.K., Wendt, R.C., 1969, Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, v.13.
- Pavlović, Ž., Cigula, T., Novaković, D., Apro, M., 2010, Influence of printing process on printing plate's surface characteristics, International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies, Budapest, Hungary Óbuda University, pp. 135-142
- Pavlović, Ž., Novaković, D., Dedijer, S., Apro, M., 2010, Changes in the surface roughness of aluminium oxide (non-printing) areas on offset printing plate depending on number of imprints, *Journal of Graphic Engineering and Design*, 1, pp. 32 -38.
- Pavlović, Ž., Novaković, D., Gojo, M., 2010, Površinska hrapavost slobodnih površina ofset termalne CTP tiskovne forme, *Digitalni sustavi u tiskarstvu, Tiskarstvo 2010*, Scientific meeting printers and graphic artist of printing technology, Croatian Academy of Engineering, Stubičke toplice, Croatia, <http://www.tiskarstvo.net/tiskarstvo2010/clanciWeb/PavlovicNovakovicGojo/PavlovicNovakovicGojo.html> [pristupljeno 25.03.2011].
- Pavlović, Ž., Apro, M., Dedijer, S., Novaković, D., 2011, Opseg boja u rotacionoj heat-set ofset štampi u zavisnosti od sastava sredstva za vlaženje, *Zbornik radova – XVII Međunarodni simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike, Zlatibor*, 21-24. Jun, pp 181 -184.
- Pavlović, Ž., Novaković, D., Dedijer, S., Apro, M., 2011, Surface roughness of non-printing elements on CtP thermal offset plate after long print run, *Machine design 2011, Vol.3, No.4, Novi Sad 2011.*, pp. 281-284.

Pavlović, Ž., Risović, D., Novaković, D., 2012, Comparative study of direct and indirect image-based profilometry in characterization of surface roughness, *Surface and Interface Analysis* DOI 10.1002/sia.4889, Accepted: 16 January 2012 Published online in Wiley Online Library.

Pešterac, Č., 2004, Reprodukciona tehnika (CD izdanje za predavanja školske 2004/2005. god. Fakultet tehničkih nauka, Grafičko inženjerstvo i dizajn, Novi Sad.

Pešterac, Č., 2002, Osnovi tehnologije Computer to Plate, GRIF, Novi Sad.

Pešterac, Č., 2005, Štamparske forme (deo predavanja za školsku 2001/2002. god.), Fakultet tehničkih nauka, Grafičko inženjerstvo i dizajn, Novi Sad.

Potter E.C., 1968, Elektrokemija, Školska knjiga, Zagreb.

Pourbaix M., 1966, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, London, Paris, Toronto, New York, Frankfurt.

Poon, C.Y., Bhushan, B., 1995, Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler, *Wear*, 190, pp. 76-88.

Ponsonnet, L., Reybier, K., Jaffrezic, N., Comte, V., Lagneau, C., Lissac, M., Martelet, C., 2003. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behavior, *Materials Science and Engineering*, C 23, pp. 551–560.

Raviraj, S., Raghuvir, P., Srikanth, S. R., Vasanth, K., 2008, Machinability study on discontinuously reinforced aluminium composites (DRACs) using response surface methodology and Taguchi's design of experiments under dry cutting condition, *Maejo International Journal of Science and Technology* 2(01), pp. 227-239.

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.

Risović, D., Mahović Poljaček, 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.

Romano, D.J., 1995, *An Investigation Into The Printing And Wear Characteristics Of Laser Exposed Plates*, MSc. thesis, Rochester Institute.

- Sciffer, S., 2000, A phenomenological model of dynamic contact angle, *Chemical Engineering Science* 55, pp. 5933-5936.
- Scott, V. D., Love, G., 1994, *Quantitative Electron Probe Microanalysis*, 2nd edn. Ellis Horwood, Chichester.
- SEM world, JEOL ltd, 2009, <http://www.jeol.com/>[pristupljeno 15.08.2011]
- Smith G. T., 2003, How Rough are Precision Surfaces & How Rough is Round?, Inaugural professional lecture, Southampton Institute.
- Schmitt U., 2005, Erfahrungen mit den digitalen Kontrollmitteln und Testformen der FOGRA für die Qualitätssicherung, FOGRA Symposium: Computer to Plate, München.
- Schmitt U., 2005, Korrekter Einsatz der FOGRA-CtP- und der FOGRA-Prozessor-Testform, FOGRA Symposium: Computer to Plate, München.
- Schmitt U., 2005, *Qualitätssicherung bei Computer-to-Plate - eine Standortbestimmung*, FOGRA Symposium: Computer to Plate, München.
- Shaw, R., 2007, *An examination of novel roughness parameters to be used in conjunction with the HSE slips assessment tool (SAT)*, <http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr549.pdf> [pristupljeno 25.08.2011]
- Suay, J.J. , Gimenez, E., Rodriguez, T., Habbib, K., Saura, J.J., 2003, Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS, *Corrosion Science*, 45 ,pp. 611–624.
- Suh, A.Y., Polycarpou, A. A., Conry, T. F., 2003, Detailed surface roughness characterization of engineering surfaces undergoing tribological testing leading to scuffing, *Wear*, 255, pp. 556–568.
- Tehnička enciklopedija 1-A, 1962, Jugoslovenski leksigrafski zavod, Zagreb.
- Teschner, H., 2003, Druck und Medien Technik, Fachschriften verlag, Fellbach, Deutschland.
- Urano T., Kohori K., Okamoto H., Photosensitive Lithographic Printing Plate and Method for making a Printing Plate, Patent No.: US 6,689,537 B2, 2004.

UPM catalouge Europe, 2005, <http://www2.upm-kymmene.com/w2/onlinecatalog/eu/mini/en/brand.html?id=55>, [pristupljeno 12.08.2011]

Van Oss, C. J., Giese, R. F., Li, Z., Murphy, K., Norris, J., Chaudhury, M. K. & Good, R. J. ,1993, Contact Angle, Wettability and Adhesion, K. L. Mittal (Ed.), VSP, Utrecht, The Netherlands.

Van Gils, S., Van Den Brand, J., Melendres, C. A., Terryn, H., Stijns, E., 2003, Chemical composition of thin oxide films on aluminium studied with infrared and visible spectroscopic ellipsometry, *ATB Metallurgy* 43, pp. 66-71.

Váradi K., Palásti-Kovács B., Czifra A., Néder Z., Kovács K., 3D Characterization of Engineering Surfaces, Proceedings of Polytechnic Jubilee Conference, Budapest, 2004.

Xu-hui, Z., Yu. Z., Jing-mao, Z., Jin-ping, X., Yu-ming, T., 2006, A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS, *Surface & Coatings Technology*, 200, pp. 6846–6853.

Xu, R., Pekarovicova, A. Fleming, P.D, Bliznyuk, V., 2005, <http://www.wmich.edu/pci/faculty/Publication/fleming/Tappi2.pdf> [pristupljeno 12.08.2011]

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.

Williams, D.B., Goldstein, J. I., Newbury, D.E., 1995, *X-Ray Spectrometry in Electron Beam Instruments* , Plenum Press, New York.

Young, P. L., Brackbil, T. P., Kandlika, S. G., 2007, Estimating roughness parameters resulting from various machining techniques for fluid flow applications, *Proceedings of the Fifth International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels -ICNMM2007*, June 18-20, Puebla, Mexico.