

PREDRAG M. ŽIVKOVIĆ¹
NENAD M. ILIĆ²
JOVAN POPIĆ³
SLOBODAN JOVANOVIĆ¹
KONSTANTIN I. POPOV¹

¹Tehnološko-metalurški fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Beograd

²Institut za nuklearne nauke
Vinča, Beograd

³IHTM – Centar za
elektrohemiju, Beograd

NAUČNI RAD

655.226.5:66.046.562:546.76 + 546.62

ISPITIVANJE UTICAJA HROMA ISTALOŽENOG CEMENTACIJOM NA KARAKTERISTIKE NEŠTAMPAJUĆIH ELEMENATA ŠTAMPARSKIH FORMI ZA OFSET ŠTAMPU

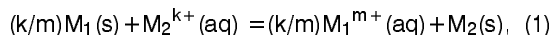
U ovom radu prikazani su rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja hroma istaloženog cementacijom na aluminijumsku osnovu za izradu ofset ploče na kvašljivost neštampajućih elemenata. Na uzorcima aluminijuma koji su pod optimalnim uslovima nahrapavljeni u hlorovodoničnoj i azotnoj kiselini, ispitana je mogućnost hemijskog taloženja hroma. Utvrđeno je da je hemijsko taloženje trovalentnog hroma iz alkalnih rastvora moguće i da voda bolje kvasi cementacijom hromirane uzorke od uzoraka koji su pripremani na isti način ali nisu hromirani. Poboljšanje kvašljivosti je potvrđeno merenjem kontaktnog ugla kvašenja, kao i eksperimentom štampanja, tokom kojeg su hromirane forme na mestima neštampajućih elemenata dale čistije otiske.

Bez obzira na povoljna svojstva aluminijuma kao materijala za izradu osnove ofset ploče, neštampajući elementi se ne mogu formirati i održati hidrofilnim u dužem vremenskom periodu bez naknadne obrade, koja se do sada sastojala u hidrofilizaciji neštampajućih elemenata hidrofilizujućim koloidom, anodnom oksidovanju aluminijuma ili formiranju galvanske prevlake nikla ili hroma.

Hrom je posebno interesantan metal za formiranje ili obradu neštampajućih elemenata. U tabeli 1 prikazana su hidrofilna i hidrofobna svojstva različitih metala i njihovih oksida koji se koriste u grafičkoj industriji [1]. Brojevi u tabeli predstavljaju kontaktni ugao kvašenja koji kapljica ulja zaklapa sa površinom metalne pločice ili pločice prevučene oksidom metala, potopljene u vodu. Uočljivo je da je hrom najhidrofilniji među prikazanim metalima, kao i da je oksid hroma najhidrofilniji među prikazanim oksidima metala.

Poznat je postupak spontanog taloženja metala na površinu drugog metala. Ovo se dešava kada se metal potopi u rastvor koji sadrži jone plemenitijeg metala. Pojava da manje plemeniti metal taloži jone plemenitijeg metala iz rastvora naziva se još i cementacija.

Ukupna reakcija cementacije može se prikazati jednačinom (1):



gde je: M_1 manje plemeniti metal i M_2 plemenitiji metal [2].

Poznate su reakcije cementacije kalaja (standardni elektrodni potencijal $Sn^{2+} + 2e = Sn$: -0,14 V), cinka ($Zn^{2+} + 2e = Zn$: -0,76 V) [3] i bakra ($Cu^{2+} + 2e = Cu$: 0,34 V) [4] na aluminijumu ($Al^{3+} + 3e = Al$: -1,66 V) iz alkalnih rastvora.

Elektrodni potencijal aluminijuma je negativniji od potencijala većine drugih metala. Na osnovu toga može se pretpostaviti da aluminijum može da redukuje i taloži

Tabela 1. Kontaktni ugao kvašenja metala i njihovih oksida uljem

Table 1. Hydrophilic properties of metals and oxides

↑ povećanje hidrofobnosti	Oksid	Kontaktni ugao kvašenja, °	Metal	Kontaktni ugao kvašenja, °	povećanje hidrofilnosti ↓
	Zn	30	Zn	30	
	Au	–	Al	50	
	Cu	77	Au	–	
	Mesing	86	Cu	60	
	Ni	100	Mesing	83	
	Čelik	120	Ni	83	
	Al	140	Čelik	86	
	Cr	150	Cr	107	

većinu drugih metala. Međutim, u literaturi nisu pronađeni podaci o cementaciji hroma ($Cr^{3+} + 3e = Cr$: -0,74 V) na aluminijumu. Zbog toga su izvršena detaljna ispitivanja ove reakcije i na osnovu dobijenih rezultata je konstatovano da je cementacija hroma na aluminijumu moguća. Uzorcima aluminijuma koji su obrađeni cementacijom je određivan sastav površinskog sloja i kvašenje vodom određivanjem kontaktnog ugla kvašenja. Pored toga, ispitano je i ponašanje hromiranih i nehromiranih neštampajućih elemenata izrađenih štamparskih formi od aluminijumske osnove u realnim ulovima štampanja [5].

EKSPERIMENTALNI DEO

Cementacija hroma na aluminijumu

Kao osnova za taloženje hroma i izradu štamparskih formi za ofset štampu poslužila je aluminijumska folija nahrapavljena pod uslovima koji su u prethodnom eksperimentalnom radu ocenjeni kao optimalni (koncentracija hlorovodonične kiseline $c(HCl) = 10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, gustina struje $j = 10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, trajanje nahrapavljenja $t = 4 \text{ min}$ i temperatura elektrolita $T = 22^\circ \text{C}$) [6]. Srednja hrapavost

Adresa autora: Predrag Živković, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karadjujeva 4, 11120 Beograd
Rad primljen: Maj 5, 2004
Rad prihvaćen: Maj 22, 2004

ploče, nahrenavljene pod navedenim uslovima, iznosila je $R_a = 1,5 \mu\text{m}$. U cilju nanošenja hroma, pripremljeni uzorci aluminijuma tretirani su alkalnim rastvorima hrom hlorida, kao i alkalnim rastvorima koji nisu sadržavali jone hroma.

Kvalitativna analiza površinskog sloja

Sastav površinskog sloja nahrenavljenih uzoraka aluminijuma obrađenih sa rastvorima hromnih jona zajedno sa kontrolnim uzorcima, koji nisu tretirani hromnim jonima, određen je pomoću skanirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) Philips, postupkom EDAX (energy disperse X-ray detector) u laboratoriji Instituta za Nuklearne nauke Vinča, kao i u još dve laboratorije (Functional Materials, Saarland University, Saarbrücken, Cam Scan FE scanning electron microscope i Fraunhofer – Institut Produktionstechnik und Automatisierung, Stuttgart, Cambridge S 360 scanning electron microscope) [8,9]. Budući da u literaturi nema podataka o cementaciji hroma na aluminijumu i da su količine hroma koje se cementacijom nanose na površinu aluminijuma male, pa su moguće velike greške u određivanju, to su u okviru ovoga rada određivanja sastava površinskog sloja hromiranih i nehromiranih uzoraka izvedena u tri nezavisne naučne institucije.

Određivanje ugla kvašenja vodom površine uzoraka aluminijuma sa i bez nanetog hroma

U cilju određivanja kontaktnog ugla kvašenja na pripremljene uzorke aluminijuma su pomoću specijalne kapaljke nanošene kapi vode sa zapreminom od 11 mm³. Pomoću digitalne kamere načinjeni su makrosnimci kapi na površini uzorka, i to odozgo, radi određivanja prečnika kapi i iz profila, radi određivanja kontaktnog ugla. Svaka fotografija načinjena digitalnom kamerom uneta je u program CorelDRAW, koji je opremljen različitim alatima koji omogućavaju merenje dužine i uglova na slici sa tačnošću $\pm 0,1 \text{ mm}$, odnosno $\pm 1^\circ$ [7]. Za određivanja je uvek korišćeno po šest uzoraka na kojima je pod istim uslovima izvršena cementacija hroma, kao i šest uzoraka koji nisu bili obrađeni jonima hroma.

Probno štampanje

U cilju konačnog ispitivanja uticaja istaloženog hroma na štamparske karakteristike dobijene forme, izvršena je proba štampanja na štamparskoj mašini u realnim i delimično otežanim uslovima. Štampanje je obavljeno u Zavodu za Grafičku tehniku Tehnološko-metalurškog fakulteta, na štamparskoj mašini ADAST ROMAYOR 313 sa uređajem za konvencionalno, bezalkoholno vlaženje. Na cilindar forme su istovremeno montirane dve štamparske forme, hromirana i nehromirana, sastavljene isključivo od neštampajućih elemenata. Na taj način, postignuti su identični uslovi štampanja u pogledu brzine, pritiska, dotoka boje i tačnosti za vlaženje, atmosferskih uslova, karakteristika boje i tačnosti za vlaženje.

Analiza čistoće otisaka

Čistoća otisaka dobijenih pod opisanim uslovima određivana je na dva načina:

- denzitometrijskim merenjima i
- statističkom obradom slike dobijene skaniranjem otiska.

Denzitometrijska merenja izvršena su uskopojasnim spektrofotometrom Spektrolino, Gretag. Za svaku seriju kontrolnih otisaka sa hromirane i nehromirane štamparske forme izračunata je srednja vrednost zacrtnjenja na osnovu 15 merenja na po tri otiska iz svake serije kontrolnih otisaka, načinjenih u različitim fazama eksperimentalnog štampanja.

Radi statističke analize čistoće otisaka, po jedan kontrolni otisak dobijen pomoću hromirane i nehromirane štamparske forme iz svake serije je kao višetonski jednobojni original skaniran pomoću ravnog skanera HewlettPackard 7400C. Dobijene su osmootbitne bit-mape zapisane u TIFF formatu, kod kojih svakoj tački odgovara jedna od vrednosti stepena beline od nula (crno) do 255 (belo). Statistička analiza skaniranih bit mapa izvršena je uz pomoć programskog paketa MathLab 5.0 [10]. Ovaj postupak do sada nije bio korišćen za analizu kvaliteta otiska. Svaka bit mapa je konvertovana u matricu, sastavljenu od numeričkih vrednosti koje odgovaraju belini svih skaniranih tačaka. Matrice su zatim konvertovane u vektore (nizove brojeva), da bi se omogućilo softveru da sortira brojeve po veličini i prebroji koliko ima kojih vrednosti. Kao rezultat dobijeni su histogrami, koji prikazuju distribuciju tačaka prema njihovoj belini.

Ukupna belina skaniranih otisaka izračunata je kao

$$b = \sum_{i=0}^{255} n_i \cdot i \quad (2)$$

gde su i , broj koji predstavlja jedan od 256 mogućih stepena beline i n_i broj tačaka bit mape koje imaju stepen beline i .

REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA

Uticaj hroma istaloženog cementacijom na karakteristike neštampajućih elemenata

Da bi se ispitala mogućnost cementacije hroma na aluminijumu načinjeno je nekoliko serija uzoraka pod uslovima koji su prikazani u tabeli 2.

U tabeli 3 prikazani su rezultati kvantitativne analize površinskog sloja uzoraka serije G, određeni u Institutu Vinča. Metodom EDAX je utvrđeno da je uzorci G-1 i G-3, na koje je cementacijom nanet hrom, sadrže oko 0,5 mas.% hroma u površinskom sloju. Ovim rezultatima je nedvosmisleno potvrđeno da je izvođenjem reakcije cementacije, pod uslovima opisanim u eksperimentalnom delu ovoga rada, moguće na površinu aluminijuma naneti sloj hroma.

Po dokazivanju da je reakcija cementacije hroma na aluminijumu moguća, izvršeno je ispitivanje uticaja is-

Tabela 2. Sastav rastvora i uslovi obrade aluminijumskih uzoraka

Table 2. Composition of the solutions and the conditions of treatment of the aluminum specimens

Uzorak	Sastav vodenog rastvora	Temperatura, °C	Trajanje, min
G-1	NaOH, 10 gdm ⁻³ , CrCl ₃ , 5 gdm ⁻³	23±25	4 min
G-2	HCl, 10 gdm ⁻³ , CrCl ₃ , 5 gdm ⁻³		
G-3	Razvijatelj pozitiv ofset ploča, rastvoren u vodi, koncentracija 20 vol.% CrCl ₃ , 5 gdm ⁻³		
G-4	NaOH, 10 gdm ⁻³		
G-5	Uzorak nije hemijski tretiran		

taloženog hroma na kvašenje uzoraka aluminijuma vodom.

Srednji prečnik kapi destilovane vode, nanese na površinu uzorka G-1 i G-4, kao i srednja vrednost kontaktnog ugla, određenog iz šest merenja izvedenih na način opisan u eksperimentalnom delu rada, prikazani su u tabeli 4.

Ilustracije radi na slici 1c je prikazan izgled kapi nanete na površinu uzorka aluminijuma na koju je cementacijom nanet sloj hroma, a na slici 1d kontrolnog uzorka aluminijuma, koji nije obrađivan sa jonima hroma. Merna skala sa podeocima dužine 0,1 mm na slici 1c i 1d nacrtana je pomoću softvera CorelDRAW, a prema mernoj skali koja je snimljena zajedno sa uzorcima.

Linije koje predstavljaju tangentu na površinu kapi u dodirnoj tački tri faze (voda, aluminijum, vazduh) na slici 1c i 1d takođe su povučene uz pomoć softvera CorelDRAW.

Tabela 3. Rezultati kvantitativne analize uzoraka iz serije G (Institut Vinča)

Table 3. Results of the quantitative analysis of the surface layer (measured at the Vinča Institute, Belgrade)

Element	Maseni udeo pojedinih elemenata (atomske udele pojedinih elemenata) %				
	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5
O	18.95 (28.43)	6.09 (9.88)	15.29 (23.49)	21.72 (32.06)	23.29 (34.00)
Al	79.59 (70.80)	92.95 (89.51)	82.36 (75.05)	76.02 (66.52)	74.66 (64.61)
P	– (–)	0.28 (0.16)	0.47 (0.37)	0.27 (0.21)	0.44 (0.33)
S	0.22 (0.16)	0.15 (0.12)	0.26 (0.20)	– (–)	– (–)
Cl	– (–)	– (–)	0.44 (0.30)	1.48 (0.99)	1.60 (1.06)
Ca	0.33 (0.20)	0.20 (0.13)	0.32 (0.20)	– (–)	– (–)
Cr	0.48 (0.22)	– (–)	0.47 (0.22)	– (–)	– (–)
Fe	0.43 (0.43)	0.35 (0.16)	0.39 (0.17)	0.44 (–)	– (–)

Tabela 4. Prosečne vrednosti prečnika kapi na površini osnove i kontaktnog ugla u slučaju kvašenja površine hromiranih (G-1) i nehromiranih (G-4) uzoraka vodom

Table 4. Average values of the diameter of the spreaded drop and average value of the contact angle of specimens G-1 and G-4

Prosečan prečnik kapi na površini osnove, mm		Prosečna okvašena površina, mm ²		Prosečan kontaktni ugao kvašenja vodom, °	
G-1	G-4	G-1	G-4	G-1	G-4
5.8	4.4	26.4	15.2	38	59

CorelDRAW. Uočljiva je i vizuelna razlika kontaktnog ugla, koji je manji u slučaju hromiranih uzoraka.

Po dokazivanju da obrada aluminijuma hromom poboljšava kvašenje, izvršeno je ispitivanje uticaja istaloženog hroma na aluminijumu na štamarska svojstva u realnim štamarskim uslovima.

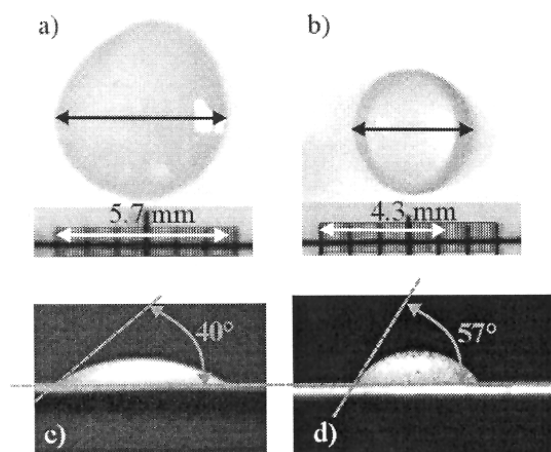
Analizirana je čistoća otisaka dobijenih sa hromiranih i nehromiranih štamarskih formi. Ovi rezultati predstavljaju meru kvašljivosti i stabilnosti neštampajućih elemenata, odnosno različito obrađenih uzoraka aluminijuma i pogodnost za njihovu primenu kao osnove za izradu štamarske forme.

Rezultati kvantitativne analize čistoće otisaka dobijenih pomoću hromirane štamarske forme načinjene

Tabela 5. Srednje vrednosti zacrtnjenja i ukupna belina kontrolnih otisaka

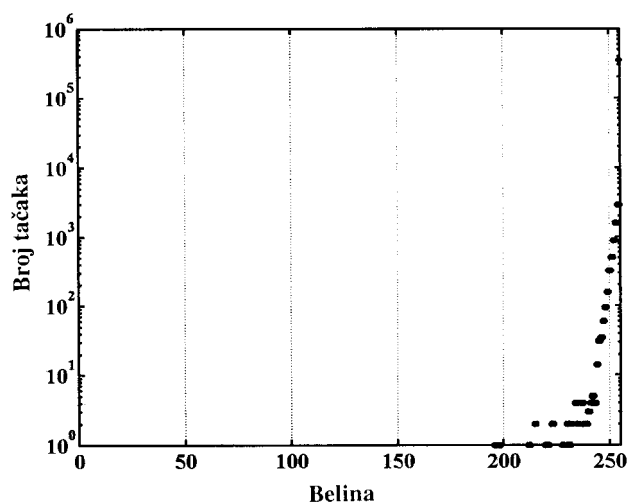
Table 5. Average values of the density and whiteness of the control prints

Kontrolni otisak	P-1-500	P-4-500	P-1-1000	P-4-1000	P-1-2000	P-4-2000	P-1-2500	P-4-2500	P-1-3500	P-4-3500	Papir
Srednja vrednost zacrtnjenja	0.07	0.09	0.06	0.08	0.06	0.08	0.06	0.08	0.09	0.12	0.05
Ukupna belina x10 ⁻⁵	901	876	906	893	908	896	911	895	877	846	917



Slika 1. Fotografije kapi nanese na površinu uzorka, sa izmerenim prečnikom, odnosno kontaktnim uglom: a) prečnik na uzorku G-1, b) prečnik na uzorku G-4, c) kontaktni ugao na uzorku G-1 i d) kontaktni ugao na uzorku G-4.

Figure 1. Photographs of the spreaded drop used for measuring: a) the diameter of specimen G-1, b) the diameter of specimen G-4, c) the contact angle of specimen G-1 and d) the contact angle of specimen G-4.



Slika 2. Distribucija stepena beline čistog papira

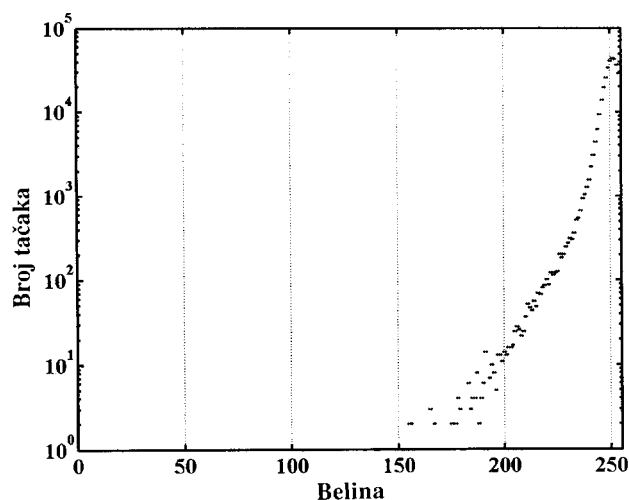
Figure 2. Histogram of the whiteness distribution of clear paper

pod istim uslovima kao uzorak G-1 iz tabele 2, i nehromirane štamparske forme (uzorak G-4 iz tabele 2), prikazani su u tabeli 5.

Na slici 2 prikazana je distribucija stepena beline čistog, neodštampanog papira koji je korišćen u ovom eksperimentu.

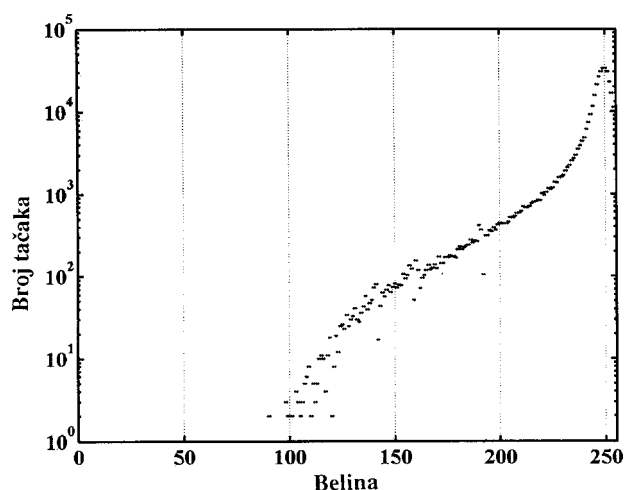
Na slici 2 može se uočiti da najveći broj mernih mesta na papiru ima stepen beline blizak maksimalnom. Nema mernih mesta sa stepenom beline ispod 200. Dakle, tačke na dijagramu koje predstavljaju distribuciju grupisane su na desnoj strani dijagrama, što je i očekivano za pretežno belu površinu. Histogram koji odgovara idealno beloj površini imao bi samo jednu tačku, sa koordinatama (255,360000).

Distribucija stepena beline na kontrolnim otiscima P-1-500 i P-4-500 prikazana je na slikama 3 i 4. Na dija-



Slika 3. Distribucija stepena beline na kontrolnom otisku P-1-500 (hromirana forma, petstoti otisak)

Figure 3. Histogram of the whiteness distribution of the control print P-1-500



Slika 4. Distribucija stepena beline na kontrolnom otisku P-4-500 (nehromirana forma, petstoti otisak)

Figure 4. Histogram of the whiteness distribution of the control print P-4-500

gramu koji odgovara otisku sa nehromirane forme može se uočiti dosta mernih mesta sa stepenom beline manjim od 150, a ima čak i mernih mesta sa stepenom beline manjim od 100. Nasuprot tome, najniža vrednost stepena beline na otisku dobijenom sa hromirane forme je 150. To znači da se sa istim dotokom tečnosti za vlaženje, bolje odbijanje boje postiže sa hromiranim neštampajućim elementima.

Uzimajući u obzir da su svi uslovi izrade štamparske forme i štampanja bili isti, izuzev obrade uzoraka alkalnim rastvorima hromnih jona, može se zaključiti da je za postignuto poboljšanje svojstava štamparske forme zaslužan upravo naneti sloj hroma.

ZAKLJUČCI

Na osnovu sprovedenih istraživanja izvedeni su sledeći zaključci vezani za mogućnost hemijskog taloženja hroma na aluminijum i uticaj istaloženog sloja na štamparska svojstva:

- cementacija hroma na aluminijumu na sobnoj temperaturi iz alkalnih rastvora je moguća,
- u datim uslovima moguće je ostvariti dovoljno prekrivanje površine aluminijuma hromom, da bi se postiglo poboljšanje štamparskih svojstava,
- kontaktni ugao sa vodom na uzorcima obrađenim hromom manji je za oko 1/3 u odnosu na kontaktni ugao na nehromiranim uzorcima,
- okvašena površina sa istom zapreminom vode veća je na uzorcima koji su obrađeni hromom za oko 2/3,
- istaloženi sloj hroma povoljno utiče na stabilnost neštampajućih elemenata tokom štampe,
- sa istim dotokom tečnosti za vlaženje, neštampajući elementi obrađeni hromom bolje odbijaju boju sa valjaka za nanošenje boje na štamparsku formu od neštampajućih elemenata koji nisu obrađeni hromom,
- zacrnjenje otiska načinjenih pomoću hromirane štamparske forme na mestima neštampajućih elemenata manje je za oko 1/4 u odnosu na formu koja nije obrađena baznim rastvorom hromnih jona.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CEMENTATION OF CHROMIUM ONTO ALUMINIUM ON THE CHARACTERISTICS OF NON-PRINTING ELEMENTS OF AN OFFSET PRINTING PLATE

(Scientific paper)

Predrag M. Živković¹, Nenad M. Ilić², Jovan Popić³, Slobodan Jovanović¹, Konstantin I. Popov¹

¹Faculty of Technology and Metallurgy, Beograd

²Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, ³IHTM – Centar za elektrohemiju, Beograd

The possibility of the electroless deposition of chromium onto aluminum was investigated in order to improve non-printing element properties. It was determined that the electrochemical deposition of trivalent chromium was possible from alkaline solutions.

The presence of chromium was confirmed by the EDAX procedure in three different laboratories. The influence of chromium on the wettability of the non-printing elements of the printing form was examined by drop spreading. Specimens were examined by pouring distilled water in drops onto the surface of the specimen. The picture of the drop was taken by a digital camera from two directions, in order to measure the diameter of the spreaded drop (a measuring gauge was recorded together with the drop) and contact angle. The chromium-treated samples showed increased wettability compared with the non-chromium-treated samples.

Improvement of the non-printing elements was confirmed during a printing test that was performed under real printing conditions. The purity of the prints made by two types of printing forms was analyzed in two ways:

- based on densitometric measurements and
- based on statistical analysis of the scanned print.

Both methods of analysis of the control prints showed that the control prints made from chromium-treated specimens were purer than the prints made from the non-chromium-treated specimens. Considering that all the conditions of making the printing forms and the printing conditions, except the electroless deposition procedure were the same, it could be concluded that the electroless deposited layer of chromium improved the printing properties of the offset printing form because of the increased wettability.

REFERENCE

- [1] M. Kumar, Standardizacija izrade i eksploatacija tiskovne forme za plošni tisak, VGŠ, Zagreb, 1978.
- [2] S. Đorđević, M. Maksimović, M. Pavlović, K. Popov, Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd, 1997, str. 388
- [3] S. Đorđević, Metalne prevlake, NIP Tehnička knjiga, Beograd, 1970, s. 227
- [4] S.S. Đokić, Cementation of Copper on Aluminium in Alkaline Solutions, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 4, April 1996, p. 1300-1305
- [5] P. Živković, S. Jovanović, K.I. Popov, N. Ilić, The influence of electroless plated chromium on printing properties of aluminum offset printing plate, J. Serb. Chem. Soc., **67** (6) (2002) 445-455
- [6] P. Živković, S. Jovanović, J. Popić, N. Borna, Elektrohemijski postupak hrapavljenja aluminijuma za ofset ploče, Hemijska industrija, **52** (1998), str. 105-109
- [7] D. Mitraković, P. Živković, S. Kukolj, Corel Bukvar, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, 1994, str. 121-130
- [8] P.R. Thornton, Scanning Electro Microscopy, Chapman and Hall Ltd., London, 1968
- [9] J.C. Russ, Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis, Butterworths, London, 1984, str. 17
- [10] M. Cvetković, R. Jančić, D. Mitraković, Matematički programski alati MathCad 5.0+, MatLab 4.0, Maple V 2.0, Mathematica 2.2, Grifon, Beograd, 1996, str. 97-108

Key words: Offset printing plate • Electroless deposition • Chromium • Aluminum •
Ključne reči: Ofset ploča • Cementacija • Hrom • Aluminijum •