

Anna Łasińska

Analiza SEM czarnego tonera na wydrukach. Część I

Kryminalistyczne badania dokumentów to szerokie zagadnienie badawcze obejmujące tzw. klasyczne badania dokumentów, w tym badanie pisma ręcznego oraz techniczne badanie dokumentów. Dostępność takich urządzeń, jak drukarki i urządzenia wielofunkcyjne, spowodowała, że większość dokumentów nie jest już wykonywana pismem ręcznym. Obecnie na rynku znajduje się wiele typów drukarek, urządzeń wielofunkcyjnych oraz kserokopiarek takich firm, jak: Konica-Minolta, Canon, OKI, Hewlett-Packard, Lexmark, Epson, Dell, Ricoh, Brother, Xerox. Istotnym problemem identyfikacji dokumentów jest określenie źródła ich wytworzenia. Falszerze, korzystając z najnowszych osiągnięć techniki, wytwarzają nowe dokumenty bądź nanoszą zmiany na dokumentach już istniejących, co może spowodować zmianę sensu dokumentu. Kopie dokumentów, które były w tym celu specjalnie przygotowane, mogą być wykorzystywane w działalności przestępczej jako: anonimy z pogroźkami, listy, materiały poufne czy akty terroru.

Z punktu widzenia kryminalistyki ważnym problem jest m.in. identyfikacja urządzenia wykonawczego. Dotychczas w literaturze fachowej szeroko nie omawiano składu chemicznego czarnych tonerów. Toner zawiera zazwyczaj tlenek żelaza albo węgiel wraz z różnymi dodatkami, których skład zależy od producenta. Można również zaobserwować śladowe ilości manganu, chromu, krzemu, wapnia, baru, siarki, miedzi i chloru¹. Z dostępnych danych wiadomo, że składnikami tonerów są żywice będące elementem wiążącym (np. żywice styrenowo-akrylowe), barwniki (np. sadza) lub pigmenty, a także różnego rodzaju domieszki, które zwiększają masę tonera, uwydatniają lub nadają pożądane właściwości (np. amorficzna krzemionka, dwutlenek tytanu)².

¹ G.P. Warman, C.J. Curry, P. Burke, *Evaluation of Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometry for Examining Plain Paper Photocopies*, „Journal of the Forensic Science Society” 1984, nr 24, s. 415–428, 9th Int. Assoc. Forensic Sciences Meeting, Oxford; R.N. Totty i in., *Analysis of duplicator (photocopy) toners*, Proceedings of the International Symposium of Questioned Documents, Federal Bureau of Investigation Academy, Quantico 1985, s. 49–69; D.L. Duewer, B.R. Kowalski, *Forensic data analysis by pat tern recognition. Categorization of white bond papers by elemental composition*, „Analytical Chemistry” 1975, t. 47, s. 526–530; P.J. Simon, B.C. Giessen, T.R. Copeland, *Categorization of papers by trace metal content using atomic absorption spectrometric and pattern recognition techniques*, „Analytical Chemistry” 1977, t. 49, s. 2285–2288.

² T. Hrycuniak, *Druk laserowy*, „CHIP” 2006, z. 2, s. 121–124.

Każdy ze składników odgrywa inną rolę. Żyvice (których jest procentowo najwięcej) zapewniają odpowiednią plastyczność i służą jako medium, czyli czynnik wiążący wszystkie składniki tonera, a także toner z podłożem. Pigment nadaje odpowiednią barwę elementom drukowym, natomiast domieszki znajdujące się w tonerze poprawiają inne właściwości drobin, np. własności elektrostatyczne, połysk, odporność na ścieranie czy plastyczność. Obecnie na polskim rynku w większości urządzeń do elektrofotografii były stosowane tonery proszkowe (sympakne materiały stałe o budowie ziarnistej).

Do analizy składu chemicznego tonerów zastosowano następujące metody analityczne: spektrometrię w podczerwieni³, chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas z przystawką do pirolizy⁴ oraz skaningową mikroskopię elektronową z mikroanalizą rentgenowską⁵. Wykazano możliwość różnicowania tonerów dostępnych na polskim rynku, na podstawie badań metodą spektrometrii w podczerwieni oraz metodą skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską. Jednak na podstawie wykonanych badań nie potrafiono jednoznacznie powiązać tonera z odpowiednim urządzeniem (drukarką, kopiarką).

³ R.A. Merrill, E.G. Bartick, H.J. Taylor, III, *Forensic discrimination of photocopy and printer toners I. The development of an infrared spectra library*, „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2003, nr 376, s. 1272–1278; B.M. Trzcińska, Z. Brożek-Mucha, *The Possibilities of Identifying Photocopy Toners by Means of Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Microscopy (SEM-EDX)*, „Mikrochimica Acta” 1997, Supplement 14, s. 235–237; J. Roźnowski, B.M. Trzcińska, P. Kościelniak, *Physical and chemical identification studies of powders for full colour photocopying machines*, „Z. Zagadnień Nauk Sądowych” 1998, nr 38, s. 79–91; J. Brandi, B. James, S.J. Gutowski, *Differentiation and classification of photocopier toners*, „International Journal of Forensic Document Examiners” 1997, nr 3, s. 324–344; B.B. Wheals, *The practical application of pyrolytic methods in forensic science during the last decade*, „Journal of Analytical and Applied Pyrolysis” 1985, t. 8, s. 503–514; T.P. Wampler, E.J. Levy, *Analytical Pyrolysis in the forensic science*, „Crime Laboratory Digest” 1985, nr 12, s. 25–28; T.O. Munson, *A survey of the use of analytical pyrolysis by forensic laboratories in the United States*, „Crime Laboratory Digest” 1987, nr 14, s. 112–117; E.J. Levy, T.P. Wampler, *Proceedings of the International Symposium of Questioned Documents*, Washington, DC 1987, s. 141–168; J.M. Challinor, *Pyrolysis gas chromatography – source forensic applications*, „Chemistry in Australia” 1990, nr 57, s. 90–92; T.P. Wampler, *Proceedings of the International Symposium of Forensic Aspects of Trace Evidence*, Quantico 1991, s. 191–203; tenże, *Applied pyrolysis handbook*, New York 1995.

⁴ T.P. Wampler, *Applied pyrolysis handbook*, New York 1995; T. Munson, *The classification of photocopies by Py – GC – MS*, „Journal of Forensic Sciences” 1989, nr 2, s. 352–365; W.T. Chang, C.W. Huang, Y.S. Giang, *An improvement on Py – GC – MS*, „Journal of Forensic Sciences” 1993, nr 4, s. 843–863; W.J. Irwin, *Analytical pyrolysis: a comprehensive guide*, New York 1982; B.M. Trzcińska, *Classification of black powder toners on the basis of integrated analytical information provided by FTIR and XRF spectrometry*, „Journal of Forensic Sciences” 2006, nr 4, s. 919–924.

⁵ B.M. Trzcińska, Z. Brożek-Mucha, *The Possibilities of Identifying Photocopy Toners by Means of Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Microscopy (SEM-EDX)*, „Mikrochimica Acta” 1997, Supplement 14, s. 235–237; B.M. Trzcińska, *Classification of black powder toners on the basis of integrated analytical information provided by FTIR and XRF spectrometry*, „Journal of Forensic Sciences” 2006, nr 51, s. 919–924.

Ana Cristina Almeida Assis i współpracownicy zaproponowali zastosowanie techniki spektrometrii w podczerwieni z transformatą Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR – dop. red.) z wykorzystaniem celi diamentowej do analizy czarnych tonerów⁶. Ta technika została uznana za nieniszcząca, ponieważ umożliwia analizę dokumentów kwestionowanych (dowodowych) przy zachowaniu ich integralności. Proszek tonera i toner na wydrukach wykazują minimalne różnice w niektórych widmach. Tonery sklasyfikowano w 20 różnych grupach, uwzględniając ich główne cechy chemiczne.

Do analizy dokumentów drukowanych wykorzystano różne techniki FTIR. Edward G. Bartick i współpracownicy⁷ zastosowali technikę spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni. Kilku autorów posłużyło się techniką spektroskopii odbicia rozproszonego w podczerwieni (DRIFTS)⁸. Inni autorzy, m.in. G. Tandon i współpracownicy⁹ – Rena A. Merrill i E.G. Bartick¹⁰ – zastosowali technikę ATR (ang. *Attenuated Total Reflectance* – spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni – dop. red.) z elementem refleksyjnym germanu. W celu usunięcia próbek tonera z powierzchni papieru użyto rozpuszczalników, m.in. czterochlorku węgla.

Kolejną metodą wykorzystywaną do identyfikacji dokumentów sporządzonych na podłożu papierowym jest mikroskopia optyczna¹¹. Z obserwacji mikroskopowych wynika, że powierzchnia tonera naniesionego przez urządzenie na papier była silnie

⁶ A.C. Almeida Assis i in., *Diamond cell Fourier transform infrared spectroscopy transmittance analysis of black toners on questioned documents*, „Forensic Science International” 2012, nr 1–3, s. 59–66.

⁷ R.A. Merrill, E.G. Bartick, H.J. Taylor, III, *Forensic discrimination of photocopy and printer toners I. The development of an infrared spectra library*, „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2003, nr 8, s. 1272–1278; W.J. Egan i in., *Forensic discrimination of photocopy and printer toners II*, „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2003, nr 8, s. 1279–1285.

⁸ Brandi, B. James, S.J. Gutowski, *Differentiation and classification of photocopier toners*, „International Journal of Forensic Document Examiners” 1997, nr 3, s. 324–344; W.D. Mazzella, C.J. Lennard, P.A. Margot, *Classification and identification of photocopying toners by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS): I. Preliminary results*, „Journal of Forensic Sciences” 1991, nr 2, s. 449–465; ci sami, *Classification and identification of photocopying toners by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS): II. Final report*, „Journal of Forensic Sciences” 1991, nr 3, s. 820–837; C.J. Lennard, W.D. Mazzella, *A simple combined technique for the analysis of toners and adhesives*, „Journal of the Forensic Science Society” 1991, nr 3, s. 365–371.

⁹ G. Tandon, O.P. Jasuja, V.N. Sehgal, *The characterization of photocopy toners using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, „International Journal of Forensic Document Examiners” 1997, nr 2, s. 119–126.

¹⁰ R.A. Merrill, E.G. Bartick, W.D. Mazzella, *Studies of techniques for analysis of photocopy toners by IR*, „Journal of Forensic Science” 1996, nr 2, s. 264–271; E.G. Bartick, M.W. Tungol, J.A. Reffner, *A new approach to forensic analysis with infrared microscopy: internal reflection spectroscopy*, „Analytica Chimica Acta” 1994, nr 1–2, s. 35–42.

¹¹ S. Szczepańczyk, U. Konarowska, *Application of the optical microscopy for verification of documents obtained from the laser printer devices*, „Problemy Kryminalistyki” 2012, nr 276, s. 65–68.

rozbudowana strukturalnie i tworzyła charakterystyczne, łatwe do zaobserwowania struktury. Dlatego w ramach prowadzonego projektu naukowo-badawczego podjęto rozszerzone badania zmierzające do identyfikacji indywidualnej urządzeń drukujących i powielających. Pierwsza praca, w której opisano skaningową mikroskopię elektronową do analizy struktury powierzchni tonera na wydrukach uzyskanych z laserowych urządzeń drukujących firmy Lexmark, została opublikowana w 2018 r.¹² Zastosowano w tym celu oryginalne tonery oraz ich zamienniki. Uzyskane obrazy mikroskopowe pozwoliły na przyporządkowanie charakterystycznych cech tonerów do poszczególnych grup urządzeń, tj. monochromatycznych drukarek laserowych, kolorowych drukarek laserowych, monochromatycznych urządzeń wielofunkcyjnych oraz kolorowych urządzeń wielofunkcyjnych. Określono kryteria oceny indywidualnej, które pozwoliły przyporządkować i posegregować cechy szczególne tonerów na wydrukach do danego urządzenia drukującego i powielającego. Niniejszy artykuł jest kontynuacją wyżej wymienionej pracy. Celem jest ocena możliwości weryfikacji indywidualnej tonerów oraz możliwości identyfikacji ich składników, a także sprawdzenie zdolności ich zróżnicowania.

Materialy i metody

Material badawczy

Do analizy zebrano 18 wydruków stron testowych z drukarek laserowych oraz laserowych urządzeń wielofunkcyjnych firmy Canon, Dell, Epson i Ricoh. Wszystkie wydruki wykonano przy użyciu oryginalnych tonerów, na standardowym papierze kserograficznym formatu A4. Badania przeprowadzono jedynie dla wydruków czarnych. Poddano im powierzchnię tych samych znaków (o, n, u). Na każdym wydruku analizowano po trzy litery z początku, środka i końca tekstu, w sumie dziewięć liter. Każdą literę oglądano w kilku miejscach: na zaokrągleniach, brzegach, rogach oraz w miejscu połączeń części liter. Wydruki uzyskano z czterech typów urządzeń: kolorowych drukarek laserowych, monochromatycznych drukarek laserowych, kolorowych laserowych urządzeń wielofunkcyjnych oraz monochromatycznych laserowych urządzeń wielofunkcyjnych (tab. 1).

Tab. 1. Testowane urządzenia drukujące¹³.

Próbka	Model	Typ urządzenia
CANON		
1.	iRAdv C9070	kolorowe drukarki laserowe

¹² A. Łasińska, *Assessment of the possibility of identification of black toners on printouts in Lexmark printers using SEM method*, „Journal of Microscopy and Ultrastructure” 2018, nr 3, s. 145–159.

¹³ Wszystkie zdjęcia i tabele zostały opracowane przez autorkę tekstu (przyj. red.).

2.	iRAdv C1021	kolorowe laserowe urządzenia wielofunkcyjne
3.	iRAdv C2020	
4.	iRAdv C5035i	
5.	iRAdv C5255	
7.	iR 1750i	monochromatyczne laserowe urządzenia wielofunkcyjne
7.	iRAdv 4025i	
DELL		
8.	1250C	kolorowe drukarki laserowe
9.	1355cnw	
10.	5310n	monochromatyczne drukarki laserowe
11.	5350dn	
12.	3115cn	kolorowe laserowe urządzenia wielofunkcyjne
EPSON		
13.	AcuLaser C3800	kolorowe drukarki laserowe
14.	AcuLaser CX16	kolorowe laserowe urządzenia wielofunkcyjne
RICOH		
15.	Afiko SP C820DN	kolorowe drukarki laserowe
16.	Afiko MP C2000	kolorowe laserowe urządzenia wielofunkcyjne
17.	Afiko MP C2500	
18.	Afiko MP C3002	

Obrazowanie mikroskopowe

W celu ustalenia cech charakterystycznych budowy tonera na wydrukach wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) model Mira 3XMU firmy Tescan, sprzężony z mikroanalizatorem rentgenowskim (EDS) firmy Oxford Instruments.

Odpowiednio dla każdej z próbek napyłonych grafitem, tj. wycinków stron testowych, wykonano zdjęcia z użyciem mikroskopu SEM w trybie SE, BSE lub mieszanym, przy podobnych powiększeniach – od 60x do 186 000x. Odległość robocza wynosiła 15 mm przy napięciu pracy mikroskopu 10 kV. Dla każdej próbki zarejestrowano zdjęcia pojedynczej litery w niewielkim powiększeniu, powierzchni warstwy tonera jako całości, z uwidocznieniem jej nieregularności, a przy większych powiększeniach – wyszczególnienie powierzchni litej oraz ziarnistej, a także struktury powierzchni pojedynczego ziarna.

Przygotowywanie preparatów do obrazowania mikroskopem SEM

Wszystkie próbki wydruków przygotowane do badań zostały wcześniej wyekstrahowane z dokumentu i napyłone warstwą grafitu grubości 3,5 nm, za pomocą napyłarki QUORUM Q150T firmy Quorum Technologies. Wycinki stron testowych zostały przyklejone na powierzchni standardowych okrągłych podstawek aluminiowych za pomocą węglowych adhezyjnych taśm przewodzących. Próbkę umieszczono w komorze

próżniowej mikroskopu elektronowego na stoliku goniometrycznym. Jednorazowo na stoliku goniometrycznym umieszczano siedem aluminiowych podstawek z przyklejonymi próbkami dokumentów. Wycinki z wydruków stron testowych dla każdej z drukarek laserowych oraz laserowych urządzeń wielofunkcyjnych zawierały trzy litery wydrukowane czarnym tonerem.

Kryteria weryfikacji tonerów

1. Sposób rozłożenia warstwy tonera na wydruku (lita lub ziarnista).
2. Cechy charakterystyczne struktury powierzchni tonera.
3. Cechy charakterystyczne sposobu rozłożenia ziaren tonera.
4. Wielkość, kształt oraz struktura powierzchni ziaren.

Powtarzalność

Powtarzalność oceniano na podstawie wydruków uzyskanych z czterech urządzeń: Canon iRAAdv C9070, Dell 1250C, Epson AcuLaser C3800 oraz Ricoh Afico MP C2000. Z każdego wydruku pobrano sześć próbek i przeanalizowano oddzielnie metodą SEM. Ocenie poddano kilka charakterystycznych cech (nieregularne i regularne struktury na ziarnach i powierzchni litej oraz kształt ziaren i struktury na ziarnach). Okazało się, że w odniesieniu do wybranych cech mikrostruktura tonera jest taka sama we wszystkich wydrukach odpowiednio do rozpatrywanego modelu. Za każdym razem wydruki dawały taki sam wynik, jeśli chodzi o kształt i wielkość ziaren, struktury pojawiające się na nich oraz rozkład obszarów stałego i ziarnistego.

Badania tonerów na różnych podłożach

Tonery zostały naniesione na sześć papierów o różnej gramaturze dostępnych w handlu i na jedną folię drukarską. Użyto trzech oryginalnych tonerów, zastosowanych w trzech drukarkach jednego producenta. Toner został naniesiony na papier formatu A4 o różnych gramaturach: 80 g/m², 95 g/m², 130 g/m², 160 g/m², 200 g/m², 350 g/m² i folię A4 (STAEDTLER photocop film PPC Lumocolor 0,10 mm). Przed rozpoczęciem serii badań przeprowadzono testy w celu wyeliminowania ewentualnych cech pochodzących z napyłania warstwą grafitu. Badano próbki liter bez napyłonej powłoki. Następnie próbki pojedynczych liter wyciętych z wydruków były napyłane grafitem.

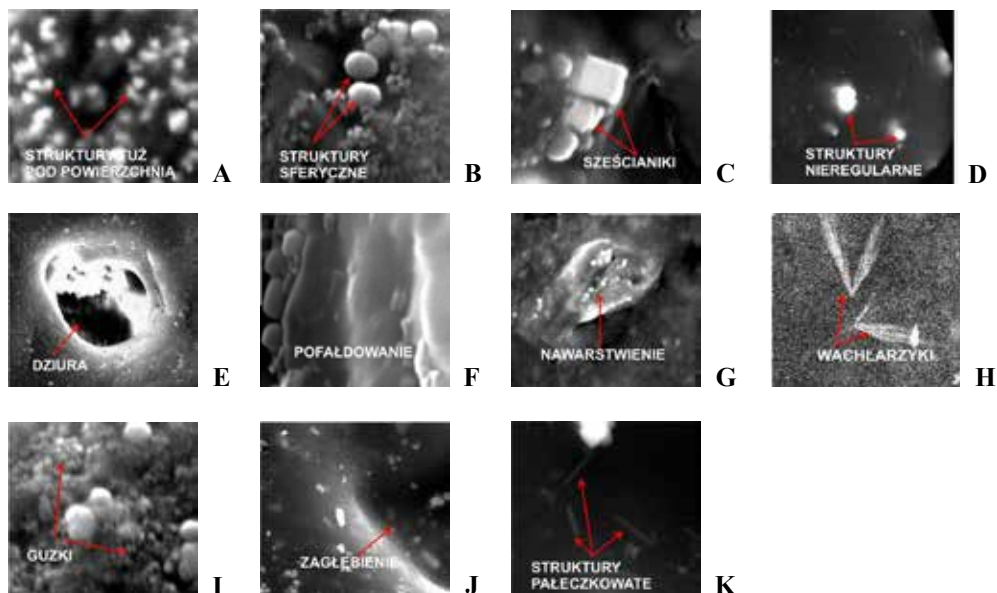
Zaobserwowano, że rodzaj podłoża wpływa na rozkład tonera. Na wydrukach uzyskanych z modelu OKI MC800MFP (kolorowe urządzenie wielofunkcyjne) toner na folii stanowił jednolitą zbitą warstwę. Na brzegach linii wydruku pojedynczej litery można było zobaczyć plamy (chlapięcia) tonera. Nie można było rozróżnić strefy ziarnistej. Na powierzchni litej były widoczne nieliczne nieregularne struktury oraz struktury guzkowate. Podobne struktury obserwowano na wydrukach papierowych. Na wszystkich typach papieru toner charakteryzował się obecnością części ziarnistej i litej. Najwięcej strefy ziarnistej i pojedynczych ziaren obserwowano na papierze

o gramaturze 80 g/m² i 95 g/m². Strefa ziarnista przecinała linie wydruku, a także występowała wewnątrz linii wydruku i po ich stronach zewnętrznych. W miarę zwiększania gramatury papieru zmniejszała się powierzchnia strefy ziarnistej. Ziarna i grupy połączonych ziaren występowały w niewielkich skupiskach wewnątrz linii wydruku i nielicznie po ich zewnętrznych stronach. Na papierze o gramaturze 350 g/m² nie obserwowano ziaren po zewnętrznych stronach linii wydruku. Na wszystkich typach papieru zostały zachowane cechy powierzchniowe ziaren oraz powierzchni litej. Ziarna były sferyczne, a na powierzchni obserwowano struktury w kształcie guzków oraz nieliczne nieregularne struktury. Podobne cechy obserwowano w przypadku wydruków uzyskanych z urządzeń drukujących OKI C711 oraz OKI B730n. Przy papierze o coraz większej grubości zaobserwowano zwiększanie się powierzchni stopionej, litej, z jednoczesnym zachowaniem takich cech wewnętrznych, jak transparentność, guzki oraz struktury obserwowane tuż poniżej powierzchni. A więc wszystkie cechy oprócz rozkładu i dystrybucji strefy ziarnistej oraz litej.

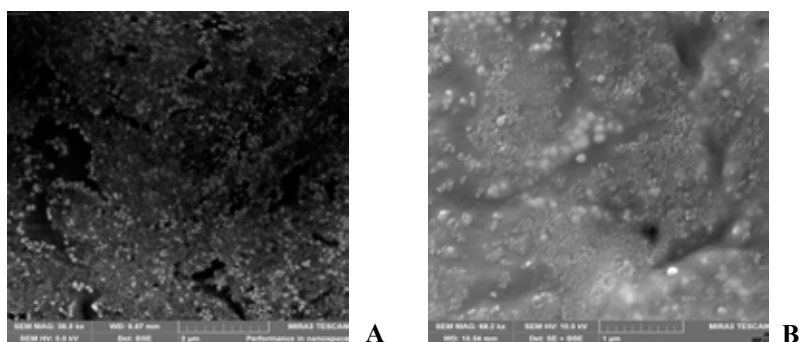
Wyniki i dyskusja

Na podstawie obserwacji obrazów mikroskopowych powierzchni tonera uzyskiwanych za pomocą prostych mikroskopów optycznych można jedynie stwierdzić, że powierzchnia tonera nałożonego na papier była zróżnicowana i dla każdego wydruku tworzyła charakterystyczny indywidualny układ struktur. Widoczne były dwa rodzaje charakterystycznych obszarów, tj. powierzchnia lita, bardziej płaska, oraz powierzchnia ziarnista, tworząca mniejsze lub większe skupiska o różnym zagęszczeniu. Na jednych wydrukach przewagę stanowiła warstwa ziarnista, na innych lita. Czasami stosunek jednej powierzchni do drugiej był zbliżony. Rozmieszczenie fragmentów o strukturze ziarnistej między fragmentami powierzchni litej był zróżnicowany i w zależności od urządzenia wykonawczego można było zobaczyć inny wzór. W przypadku wydruków wykonanych na tym samym typie urządzenia struktura powierzchni tonera była taka sama. Było to inspiracją do przeprowadzenia bardziej szczegółowych badań, wniknięcia w głąb struktury tonera. W tym celu materiał badawczy poddano analizie z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego, dającego znacznie większe możliwości analizy topografii powierzchni tonera naniesionego na papier.

Badania SEM ujawniły szczegółowo topografię tonera i umożliwiły zastosowanie wcześniej wspomnianych kryteriów. Na podstawie tego typu badań można określić różnicę między tonerami, za pomocą których jest tworzony wydruk, czyli uwzględnia się strukturę powierzchni warstwy tonera rozłożonej na papierze, wzajemny udział ziaren większych i mniejszych oraz ich strukturę powierzchniową. Wygląd mikroskopowy cech, którym nadano nazwy: „pęknięcia”, „zagłębienia”, „dziury”, „guzki” itp., obserwowanych na powierzchni tonerów, przedstawiono na zdjęciu 1.



Zdj. 1. Obrazy SEM cech charakterystycznych tonerów na wydrukach. Powiększenia: 25 900x (A), 112 000x (B), 110 000x (C), 19 200x (D), 8040x (E), 186 000x (F), 9400x (G), 18 200x (H), 112 000x (I), 11 500x (J), 56 500x (K).



Zdj. 2. Obrazy SEM powierzchni litej tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modelu Canon iRAdv C2020 – bez napylenia (A) i po napyleniu (B).

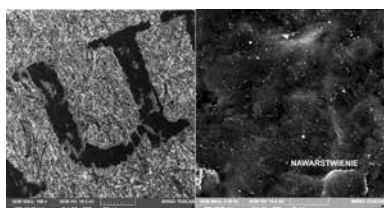
Przed przystąpieniem do serii badań wykonano kilka prób mających na celu wyeliminowanie ewentualnych cech pochodzących z napyłonej warstwy grafitu. Poddano obserwacjom próbki liter bez napylenia. Odległość robocza wynosiła 5 mm przy napięciu pracy mikroskopu 5 kV. Na zdjęciu 2 przedstawiono przykładowe wyniki analizy w powiększeniu 36 500x i 68 200x dla tonera na wydruku uzyskanym z kolorowego laserowego urządzenia wielofunkcyjnego Canon iRAdv C2020. Stwierdzono obecność tych samych cech charakterystycznych dla tonera przed napyleniem i po napyleniu.

Ze względu na czułość tonera na działanie wiązki elektronowej analizę bez napyłania przeprowadzono w mniejszym powiększeniu.

Laserowe urządzenia drukujące firmy Canon

Spośród urządzeń drukujących firmy Canon do badań wykorzystano trzy typy: kolorowe drukarki laserowe, kolorowe laserowe urządzenia wielofunkcyjne i monochromatyczne laserowe urządzenia wielofunkcyjne.

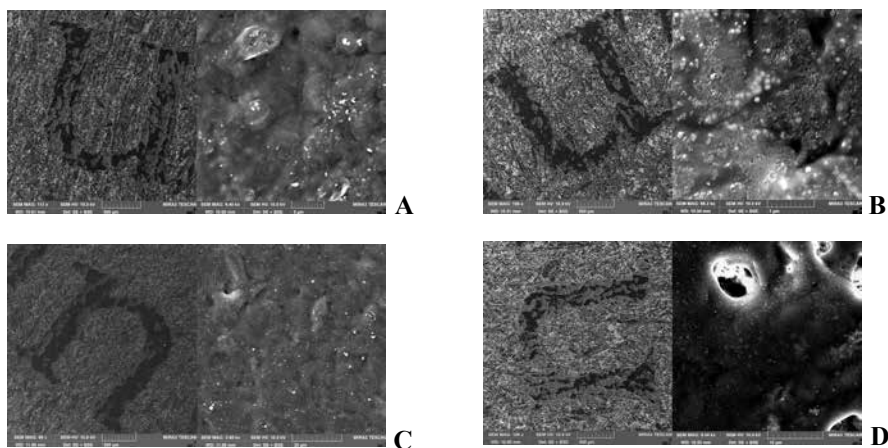
Na zdjęciach 3–7 zaprezentowano obrazy SEM powierzchni tonerów na wydrukach uzyskanych z różnych modeli kolorowych drukarek laserowych, kolorowych laserowych urządzeń wielofunkcyjnych oraz monochromatycznych urządzeń wielofunkcyjnych.



Zdj. 3. Obrazy SEM powierzchni litej tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modelu iRAdv C9070.

Na wydrukach uzyskanych z modelu iRAdv C9070 (zdj. 3) należącego do grupy **kolorowych drukarek laserowych** warstwa tonera tworzyła powierzchnię litą oraz ziarnistą i była przerywana nielicznymi obszarami powierzchni ziarnistej. Powierzchnia lita była pofałdowana, występowały w niej również nawarstwienia, zagłębienia i dziury. Widoczne były liczne struktury o różnych kształtach i średnicach do $0,1\mu\text{m}$. Dla tego rodzaju tonera kształty tych struktur przyjmują postać kulek lub sześciątów, które tworzą niewielkie skupiska lub występują pojedynczo.

W grupie **kolorowych laserowych urządzeń wielofunkcyjnych** badaniom poddano wydruki uzyskane z czterech modeli tego typu urządzeń (zdj. 4).



Zdj. 4. Obrazy SEM powierzchni litej tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: iRAdv C1021 (A), iRAdv C2020 (B), iRAdv C5035i (C), iRAdv C5255 (D).

Na wszystkich wydrukach warstwa tonera tworzyła powierzchnię litą oraz ziarnistą. Na wydrukach uzyskanych z modeli iRAdv C1021 i iRAdv C5255 powierzchnia ziarnista przeważała nad powierzchnią litą, w odróżnieniu do wydruków uzyskanych z drukarek iRAdv C2020 i iRAdv C5035i, w których dominowała powierzchnia lita.

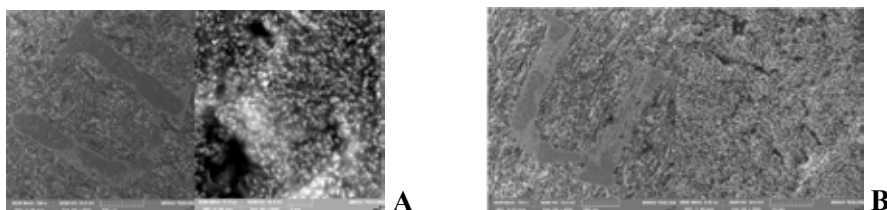
Na wydrukach uzyskanych z modelu iRAdv C1021 (zdj. 4 A) powierzchnia lita tonera była przerywana dużymi obszarami o strukturze ziarnistej, pofałdowana, występowały na niej również nieliczne nawarstwienia, dziury i zagłębienia. Można było zobaczyć wiele struktur o nieregularnych kształtach i średnicy do 0,1 μm . Wyraźny był również zarys ziaren.

Na wydrukach uzyskanych z modelu iRAdv C2020 (zdj. 4 B) warstwa lita była przecięta licznymi niewielkimi obszarami powierzchni ziarnistej na szerokość linii wydruku. Na powierzchni litej występują zagłębienia, dziury oraz liczne pęknięcia. Widocznych było też wiele struktur o kształtach kulistych, średnicy do 0,1 μm , tworzących niewielkie skupiska lub występujących pojedynczo, głównie na granicach pęknięć. Na pozostałym obszarze powierzchni litej widać znacznie drobniejsze struktury o średnicy poniżej 0,01 μm , które były rozmieszczone praktycznie na całej jej powierzchni. Wyjątkiem były miejsca znajdujące się głębiej, tj. dno pęknięcia w postaci rowów o gładkiej powierzchni.

Na wydrukach uzyskanych z modelu iRAdv C5035i printer (zdj. 4 C) powierzchnia ziarnista miała postać rzadko występujących obszarów o kształtach wydłużonych łąt i różnej wielkości. Powierzchnia lita była pofałdowana, z pęknięciami i dziurami. Były widoczne liczne struktury o nieregularnych kształtach i średnicach do 0,1 μm .

W przypadku wydruków uzyskanych z modelu iRAdv C5255 (zdj. 4 D) powierzchnia lita występuje w postaci wydłużonych obszarów. Jest ona pofałdowana, z pęknięciami, zagłębieniami oraz dziurami. Na powierzchni warstwy litej można było zaobserwować liczne struktury o kształtach kulistych i średnicy do około 0,1 μm , które występowały w niewielkich skupiskach, oraz pojedyncze struktury o nieregularnym kształcie i średnicy do 0,25 μm .

W grupie **monochromatycznych urządzeń wielofunkcyjnych** obserwacjom poddano wydruki z dwóch modeli urządzeń: iR 1750i oraz iRAdv 4025i (zdj. 5).

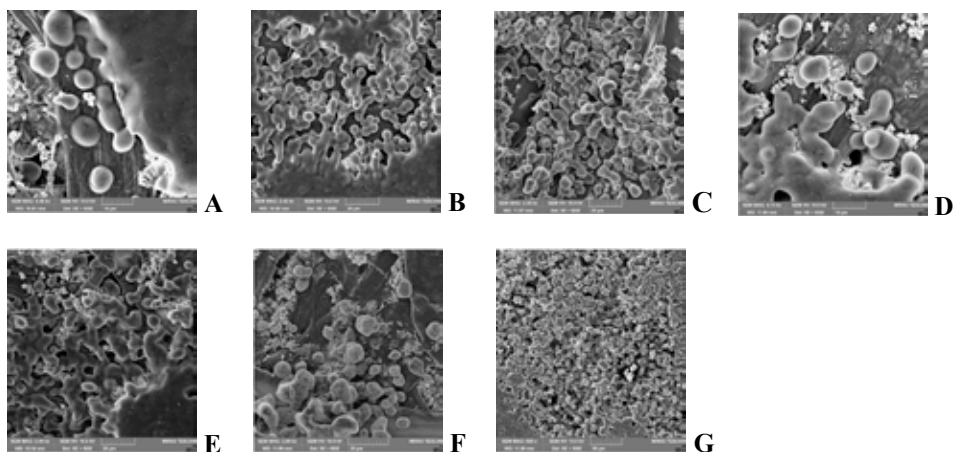


Zdj. 5. Obrazy SEM powierzchni litej tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: iR 1750i (A) oraz iRAdv 4025i (B).

Na wydrukach uzyskanych z obu urządzeń na powierzchni litej zaobserwowano takie cechy, jak: zagłębienia, dziury, nawarstwienia i inne. Tuż pod powierzchnią litą

(w całym jej obszarze) były widoczne liczne struktury o nieregularnych kształtach i średnicach około $0,05 \mu\text{m}$. Na wydrukach uzyskanych z modelu iR 1750i (zdj. 5 A) powierzchnia lita była rzadko przerywana obszarami w postaci ziarnistej. Natomiast na wydrukach uzyskanych z modelu iRAdv 4025i (zdj. 5 B) część lita była przerywana dużymi obszarami w postaci ziarnistej. Obszar ziarnisty miał znaczną przewagę nad obszarem powierzchni lityj. W niektórych miejscach powierzchni lityj było widać zarys kształtu ziaren.

Analiza wyników obrazowania mikroskopowego wydruków uzyskanych z wyżej wymienionych modeli i rodzajów urządzeń drukujących wykazała pewne różnice w obszarze części ziarnistej tonerów. Cechami wyróżniającymi dany model urządzenia były: sposób rozmieszczenia ziaren, sposób ich połączeń (mniejszą lub większą powierzchnią), wygląd skupisk oraz ich umiejscowienie, najczęściej w środku linii wydruku lub po jej zewnętrznych stronach.



Zdj. 6. Obrazy SEM części ziarnistej tonera dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: iRAdv C9070 (A), iRAdv C1021(B), iRAdv C2020 (C), iRAdv C5035i (D), iRAdv C5255 (E), iR 1750i (F), iRAdv 4025i (G).

W przypadku wydruków uzyskanych z **kolorowej drukarki laserowej** z modelu iRAdv C9070 (zdj. 6 A) powierzchnia ziarnista była zróżnicowana. Ziarna były wtopione w powierzchnię i tworzyły warstwę z wyraźnie widocznymi zarysami ziaren. Nieliczne pojedyncze ziarna lub grupy ziaren występowały po zewnętrznych stronach linii wydruku.

Na wydrukach uzyskanych z **kolorowych laserowych urządzeń wielofunkcyjnych** w przypadku dwóch modeli: iRAdv C1021 (zdj. 6 B) i iRAdv C2020 (zdj. 6 C) zaobserwowano nieznaczne różnice. Na wydrukach z obu tych modeli występują ziarna wtopione w powierzchnię lita, tworząc „łańcuchy”, aglomeraty lub powierzchnie w postaci „wysepek” o wyraźnie widocznych zarysach ziaren. Liczne pojedyncze ziarna lub grupy ziaren występowały w środkowej części oraz po zewnętrznych stronach linii wydruku,

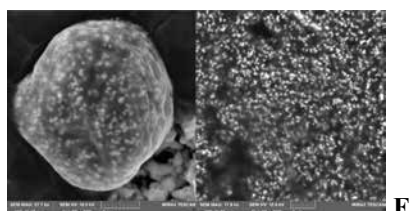
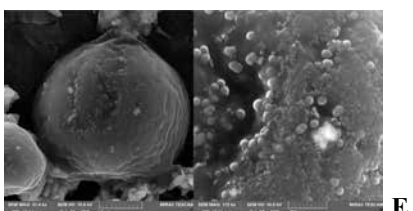
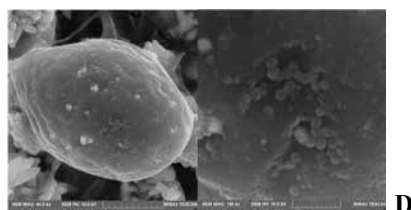
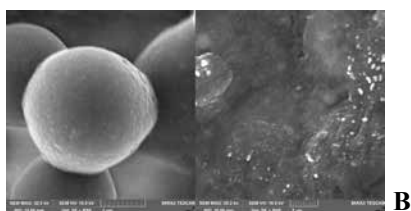
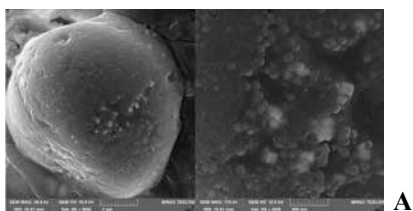
przy czym w przypadku modelu iRAdv C2020 pojedyncze ziarna i grupy ziaren były liczniejsze oraz były widoczne przede wszystkim po zewnętrznych stronach linii wydruku.

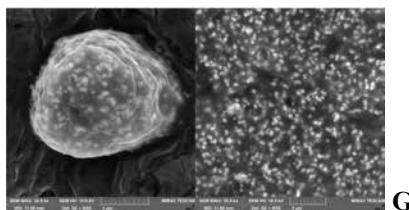
Na wydrukach uzyskanych z modeli: iRAdv C5035i (zdj. 6 D) i iRAdv C5255 (zdj. 6 E) zaobserwowano obszary ziaren wtopionych w powierzchnię litą. Połączone ziarna tworzą łańcuchy lub wysepki o wyraźnie widocznych zarysach ziaren. Liczne pojedyncze ziarna lub grupy ziaren występują głównie po zewnętrznych stronach linii wydruku.

W grupie **monochromatycznych urządzeń wielofunkcyjnych** na wydrukach uzyskanych z modelu iR 1750i (zdj. 6 F) obszar ziarnisty tworzą pojedyncze ziarna lub grupy ziaren połączonych ze sobą większą lub mniejszą częścią powierzchni. Występują one po zewnętrznych stronach linii wydruku oraz w jej środkowej części, w obszarze powierzchni ziarnistej. Podobnymi cechami charakteryzowała się część ziarnista na wydrukach uzyskanych z modelu iRAdv C4025i (zdj. 6 G).

Analizę pojedynczych ziaren i ich struktury powierzchniowej przeprowadzono przy większych powiększeniach (ponad 180 000x). Ziarna miały różne kształty: sferyczne, nieregularne o ostrych lub zaokrąglonych krawędziach, inne były mniej lub bardziej wydłużone, niektóre wyglądały jak idealne kule. Tworzyły one skupiska, łańcuchy lub występowały pojedynczo. Powierzchnia ziaren była również zróżnicowana: była gładka lub (i) pofałdowana, widoczne były wgłębienia, zarysowania lub inne elementy struktury powierzchni. Na powierzchni ziaren zaobserwowano też obecność innych struktur w postaci kulistych ziaren, guzków oraz innych struktur o kształtach nieregularnych.

Na zdjęciu 7 zamieszczono obrazy SEM części ziarnistej tonera uzyskane z wydruków wytworzonych za pomocą kolorowych drukarek laserowych, kolorowych laserowych urządzeń wielofunkcyjnych oraz monochromatycznych urządzeń wielofunkcyjnych.





Zdj. 7. Obrazy SEM ziaren tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: iRAdv C9070 (A), iRAdv C1021 (B), iRAdv C2020 (C), iRAdv C5035i (D), iRAdv C5255 (E), iR 1750i (F), iRAdv 4025i (G).

W przypadku wydruków uzyskanych z modelu iRAdv C9070 (zdj. 7 A) należącego do grupy **kolorowych drukarek laserowych** ziarna miały nieregularne kształty. Powierzchnia ziaren była bardziej lub mniej pofałdowana, czasami były na niej widoczne m.in. zagłębienia lub pęknięcia. Na powierzchni ziaren występowały liczne niewielkie struktury o zróżnicowanym kształcie. Podobnie jak na powierzchni warstwy litej były to kule lub sześciiany o średnicy do $0,1 \mu\text{m}$. Te struktury występowały w większym zagęszczeniu na brzegach pęknięć. Średnicę ziaren oszacowano na $5\text{--}10 \mu\text{m}$.

W grupie **kolorowych laserowych urządzeń wielofunkcyjnych** obserwowano wyraźne różnice w kształcie oraz w strukturze powierzchniowej ziaren między wydrukami uzyskanymi z czterech testowanych modeli. Toner na wydrukach uzyskanych z modeli: iRAdv C1021 (zdj. 7 B), iRAdv C5035i (zdj. 7 D) i iRAdv C5255 (zdj. 7 E) charakteryzował się obecnością ziaren o kształtach obłych, niektóre przypominały kulę. Nieregularne ziarna obserwowano na wydrukach uzyskanych z modeli: iRAdv C2020 (zdj. 7 C), iRAdv C5035i i iRAdv C5255. Dodatkowo na wydrukach uzyskanych z modeli: iRAdv C2020, iRAdv C5035i i iRAdv C5255 powierzchnia ziaren była bardziej lub mniej pofałdowana, czasami występowały zagłębienia lub pęknięcia powierzchni.

W przypadku wydruków uzyskanych z modelu iRAdv C1021 na powierzchni ziaren zaobserwowano ponadto liczne małe struktury o wydłużonych, igiełkowatych kształtach i długości około $0,05 \mu\text{m}$. Średnica ziaren była szacowana na $4\text{--}10 \mu\text{m}$. Na wydrukach uzyskanych z modelu iRAdv C2020 na powierzchni ziaren występowały liczne niewielkie struktury o zróżnicowanym kształcie. Podobnie jak na powierzchni warstwy litej były to struktury kuliste lub o nieregularnych kształtach i różnych średnicach (do około $0,1 \mu\text{m}$). Były one obecne w większym zagęszczeniu na brzegach pęknięć. Prawdopodobna średnica ziaren wynosiła około $8 \mu\text{m}$.

Na wydrukach uzyskanych z modeli iRAdv C5035i i iRAdv C5255 na powierzchni ziaren występowały liczne niewielkie struktury o kulistym kształcie o różnych średnicach do $0,1 \mu\text{m}$ oraz pojedyncze struktury o nieregularnym kształcie i średnicy około $0,2 \mu\text{m}$. Na wydrukach uzyskanych z modelu iRAdv C5035i struktury o kulistym kształcie występowały głównie w zagłębieniach. W przypadku wydruków uzyskanych z modelu iRAdv C5255 struktury o kulistym kształcie były widoczne na brzegach przypowierzchniowych pęknięć. W obszarze dna zagłębień i pęknięć powierzchnia

ziaren była gładka, a na ich dnie obserwowano jedynie nieliczne struktury kuliste. Dodatkowo na wydrukach uzyskanych z obu modeli drukarek znajdowały się znacznie drobniejsze struktury o średnicy poniżej $0,01\ \mu\text{m}$ tworzące gęste skupiska i łańcuszki. Średnica ziaren tonera w przypadku wydruków uzyskanych z modelu iRAdv C5035i wynosiła prawdopodobnie od $5\ \mu\text{m}$ do $10\ \mu\text{m}$, a z modelu iRAdv C5255 – od $3\ \mu\text{m}$ do $8\ \mu\text{m}$.

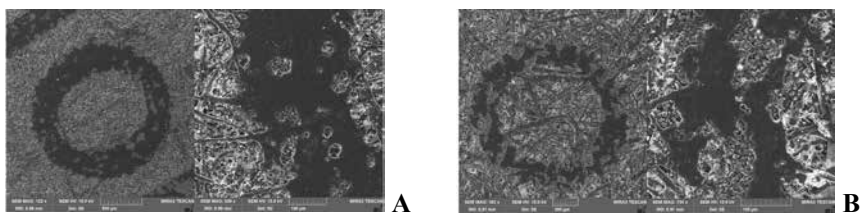
W przypadku grupy **monochromatycznych urządzeń wielofunkcyjnych** na wydrukach z modelu iR 1750i (zdj. 7 F) ziarna miały zróżnicowane kształty. Niektóre były bardziej sferyczne, inne nieregularne. Na wydrukach uzyskanych z modelu iRAdv 4025i (zdj. 7 G) toner charakteryzował się obecnością ziaren o nieregularnych kształtach. W przypadkach obu wydruków powierzchnia ziaren była zróżnicowana – lekko pofalowana z widocznymi zagłębieniami w niewielkiej liczbie. Tuż pod powierzchnią ziaren występowały liczne małe struktury o kształcie kulistym i średnicy około $0,05\ \mu\text{m}$. Średnica ziaren była zróżnicowana i wynosiła przypuszczalnie od $5\ \mu\text{m}$ do $15\ \mu\text{m}$.

Istotną cechą charakterystyczną i wspólną dla wydruków z wyżej wymienionych dwóch modeli monochromatycznych urządzeń wielofunkcyjnych jest obecność nieregularnych struktur tuż pod powierzchnią ziaren. Te struktury cechuje wyraźny kontrast w obrazie SEM na tle całej powierzchni ziaren. Może to świadczyć o różnym składzie pierwiastkowym powierzchni ziarna w porównaniu z występującymi pod powierzchnią ziaren.

Laserowe urządzenia drukujące firmy Dell

Wśród urządzeń drukujących firmy DELL do badań wykorzystano trzy ich typy: kolorowe drukarki laserowe, monochromatyczne drukarki laserowe i kolorowe laserowe urządzenia wielofunkcyjne (zdj. 8–12).

Na wydrukach uzyskanych z dwóch **kolorowych drukarek laserowych** (zdj. 8) zaobserwowano różnice w sposobie rozłożenia warstwy tonera już na poziomie 100–200-krotnego powiększenia.



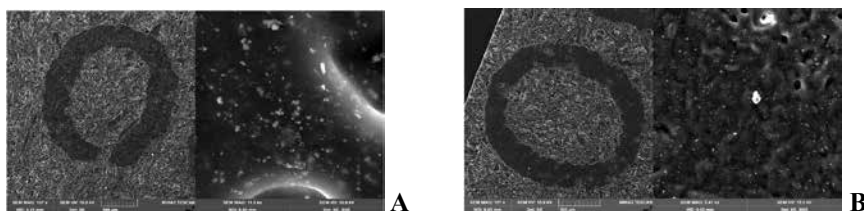
Zdj. 8. Obrazy SEM powierzchni litej tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: 1250C (A), 1355cnw (B).

Warstwa tonera tworzyła dwie powierzchnie – litą oraz ziarnistą. W przypadku wydruku uzyskanego z modelu 1250C (zdj. 8 A) obszar powierzchni litej był przerywany

nielicznymi pojedynczymi obszarami powierzchni ziarnistej o zaokrąglonych kształtach i niewielkich rozmiarach. Powierzchnia lita tonera była pofałdowana, widoczne były również często występujące pęknięcia i dziury, a także nieliczne struktury o różnych wielkościach, nieregularnych kształtach i średnicy do $0,5\ \mu\text{m}$. W przypadku wydruku z modelu 1355cnw (zdj. 8 B) powierzchnia lita tonera była pofałdowana, miejscami gładka, można było na niej zobaczyć również dziury, przede wszystkim wiele guzkowatych struktur o wielkościach około $0,05\ \mu\text{m}$, które tworzyły skupiska.

Wydaje się, że w przypadku wydruków uzyskiwanych z drugiego modelu wielkość powierzchni ziarnistej była większa, niż obserwowano to na wydrukach uzyskiwanych z pierwszego modelu. Na wydrukach uzyskanych z modelu 1355cnw powierzchnia ziarnista tworzyła obszary przeplatające się z powierzchnią litą o wyglądzie łat o różnej wielkości, również znacznie większe niż na wydrukach z pierwszego modelu.

W grupie **monochromatycznych drukarek laserowych** poddano obserwacjom wydruki z dwóch modeli urządzeń – 5310n i 5350dn (zdj. 9).

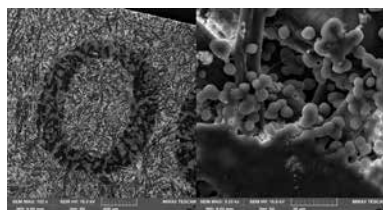


Zdj. 9. Obrazy SEM powierzchni litej tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: 5310n (A) i 5350dn (B).

Nie we wszystkich modelach w tej grupie urządzeń warstwa tonera na wydrukach zawierała obszary o cechach typowej powierzchni litej i ziarnistej, tak jak to obserwowano we wcześniej opisanych urządzeniach drukujących. Na zbadanych wydrukach uzyskanych z modelu 5310n (zdj. 9 A) powierzchnię tonera stanowiła głównie warstwa lita. Była ona jednorodna. W pojedynczych miejscach linii wydruku powierzchnia lita była porozrywana, tworzyła się tam sieć dziur, zgłębień i pęknięć z pojedynczo występującymi ziarnami lub ich stopionymi nieregularnymi aglomeratami. W linii wydruku można było zauważyć charakterystyczną tylko jedną przerwę, którą stanowiła właśnie ta porozrywana część. Przy znacznie większych powiększeniach powyżej – $10\ 000\times$ – tuż pod powierzchnią warstwy litej (w całym jej obszarze) były wyraźnie widoczne struktury o nieregularnych kształtach – sferycznych (wielkości około $0,05\text{--}1\ \mu\text{m}$) oraz pałeczkowatych (pojedyncze, chaotycznie porozrzucane).

Na wydrukach uzyskanych z modelu 5350dn (zdj. 9 B) powierzchnia pojedynczej litery to głównie lita warstwa tonera (podobnie jak w modelu 5310n). Warstwa lita jest mocno pofałdowana, zawiera wiele nawarstwień i pęknięć powierzchni. Można było zobaczyć również struktury o nieregularnych kształtach i różnych wielkościach. Po zewnętrznych stronach linii wydruku występowały pojedyncze ziarna – było ich

zdecydowanie więcej niż w przypadku modelu 5310n. W granicach linii wydruku pojedynczego znaku były widoczne niewielkie obszary porożrywane, które tworzyły sieć dziur, zgłębień i pęknięć, bez obecności pojedynczych ziaren. W porównaniu z modelem 5310n tego typu obszary były częściej obserwowane.



Zdj. 10. Obrazy SEM powierzchni litej tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modelu 3115cn.

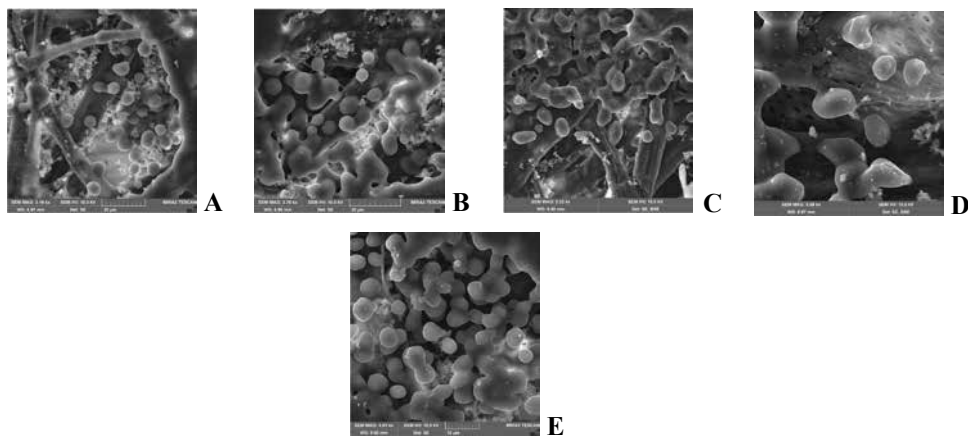
Trzecią grupą badanych urządzeń drukujących były **kolorowe laserowe urządzenia wielofunkcyjne** (zdj. 10).

Obrazowaniu poddano wydruki jedynie z jednego dostępnego modelu tego typu urządzeń (3115c). Na wydrukach warstwę tonera stanowiła zarówno strefa lita, jak i ziarnista. Warstwa lita była przerywana obszarami powierzchni ziarnistej (oba rodzaje powierzchni się przeplatały). Powierzchnia ziarnista tworzyła niewielkie obszary w kształcie łatek o różnych rozmiarach wzdłuż całej

linii wydruku. Na powierzchni litej można było zaobserwować pęknięcia w postaci zgłębień (dziur) bez wypełnień.

Analiza wyników obrazowania mikroskopowego wydruków uzyskanych z różnych modeli i rodzajów urządzeń drukujących wykazała zróżnicowanie w obszarze części ziarnistej tonerów. Cechą wyróżniającą model 3115cn urządzenia był sposób rozmieszczenia ziaren, sposób ich połączeń (mniejszą lub większą powierzchnią), wygląd skupisk, a także występowanie tych skupisk w dużych ilościach w środku linii wydruku bądź po jej zewnętrznych stronach.

Na zdjęciu 11 zamieszczono obrazy SEM części ziarnistej tonera, uzyskane z wydruków z kilku modeli kolorowych drukarek laserowych, monochromatycznych drukarek laserowych oraz kolorowego laserowego urządzenia wielofunkcyjnego.



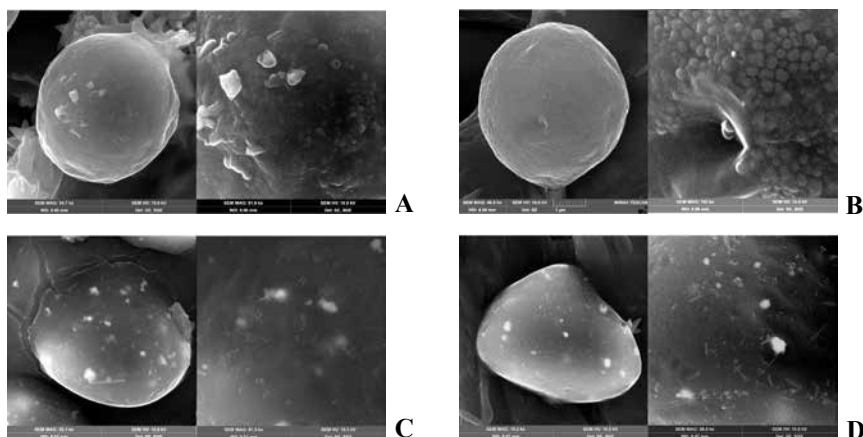
Zdj. 11. Obrazy SEM części ziarnistej tonera dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: 1250C (A), 1355cnw (B), 5310n (C), 5350dn (D), 3115cn (E).

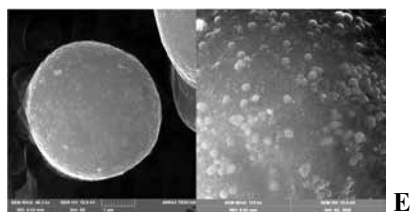
W przypadku wydruków z **kolorowych drukarek laserowych** z modelu 1250C (zdj. 11 A) obserwowano sporadycznie pojedyncze ziarna występujące głównie po zewnętrznych stronach linii wydruku. Natomiast wydruki uzyskane z modelu 1355cnw (zdj. 10 B) charakteryzowały się obecnością licznych pojedynczych ziaren lub ich grup stykających się ze sobą większą lub mniejszą powierzchnią. Były widoczne również stopione aglomeraty o nieregularnych kształtach, z lekko zauważalnym zarysem ziaren. Tego typu struktury występowały zarówno po zewnętrznych stronach linii wydruku, jak i w środku tej linii, co powodowało przerwanie powierzchni litej tonera.

Na wydrukach uzyskanych z **monochromatycznych drukarek laserowych** z modeli 5310n oraz 5350dn (zdj. 11 C i D) zaobserwowano jednostkowe pojedyncze ziarna w miejscu rozerwań powierzchni litej lub po zewnętrznych stronach linii wydruku. W przypadku wydruków uzyskanych z **kolorowego laserowego urządzenia wielofunkcyjnego** z modelu 3115cn (zdj. 11 E) obszary powierzchni ziarnistej składały się z grup ziaren połączonych ze sobą większą lub mniejszą powierzchnią. Te ziarna tworzyły łańcuchy i aglomeraty. Liczne pojedyncze ziarna występowały w środkowej części linii wydruku, w obszarze ziarnistym, oraz po zewnętrznych stronach tej linii.

Analizę pojedynczych ziaren oraz ich struktury powierzchniowej przeprowadzono przy znaczniejszych powiększeniach – od około 30 000x do ponad 100 000x. Ziarna miały różne kształty: sferyczne (część z nich wyglądała jak idealne kule), nieregularne o ostrych lub zaokrąglonych krawędziach, niektóre kształtem przypominały ziemniak lub ziarna ryżu, jeszcze inne były mniej lub bardziej wydłużone. Ziarna tworzyły skupiska, łańcuchy lub występowały pojedynczo. Ich powierzchnia była również zróżnicowana: gładka lub (i) pofałdowana, z widocznymi wgłębieniami, zarysowaniami lub innymi elementami struktury powierzchni w postaci kulistych ziaren, guzków, pałeczek oraz innych bądź elementy o nieregularnych kształtach.

Na zdjęciu 12 zamieszczono obrazy SEM ziaren tonerów uzyskanych z wydruków z kolorowych drukarek laserowych, monochromatycznych drukarek laserowych oraz kolorowego laserowego urządzenia wielofunkcyjnego.





Zdj.12. Obrazy SEM ziaren tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: 1250C (A), 1355cnw (B), 5310n (C), 5350dn (D), 3115cn (E).

W przypadku wydruków uzyskanych z modeli należących do **kolorowych drukarek laserowych** obserwowano różnice w kształcie pojedynczych ziaren. Dla modelu 1250C (zdj. 12 A) ziarna miały kształt obły, często lekko wydłużony, niektóre były niemal idealnie sferyczne, niektóre zaś przypominały kartofel. Powierzchnia ziaren była zróżnicowana: pofałdowana lub gładka. Występowały na niej niewielkie skupiska struktur o kształcie kulistym (guzki o średnicy od $0,05\ \mu\text{m}$ do $0,1\ \mu\text{m}$) oraz struktury podobne do kryształków o średnicy do $0,5\ \mu\text{m}$. Tuż pod powierzchnią ziaren występowały również struktury mające kształt kulisty. Średnica ziaren wynosiła od $5\ \mu\text{m}$ do $10\ \mu\text{m}$.

Wydruki uzyskane z modelu 1355cnw (zdj. 12 B) charakteryzowały się obecnością ziaren o kształcie kulistym, czasami lekko wydłużonym. Powierzchnia ziaren wyglądała podobnie jak w przypadku poprzedniego modelu – również była lekko pofałdowana. Na powierzchni ziaren w dużych ilościach występowały niewielkie struktury kulistego kształtu (guzki) mające średnicę około $0,1\ \mu\text{m}$, gęsto usytuowane obok siebie, które tworzyły duże skupiska. Średnicę ziaren obliczono na około $5\ \mu\text{m}$.

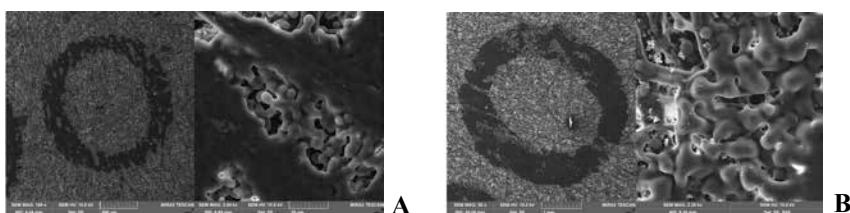
Na wydrukach uzyskanych z **monochromatycznych drukarek laserowych** z modelu 5310n (zdj. 12 C) i 5350dn (zdj. 12 D) powierzchnia ziaren tonera była podobna. W obu przypadkach na powierzchni ziaren występowały niewielkie skupiska złożone z guzkowatych struktur mające kształt kulisty i średnicę około $0,05\ \mu\text{m}$ oraz pojedyncze struktury o nieregularnych kształtach i rozmiarach. Tuż pod powierzchnią ziaren, podobnie jak dla warstwy litej, znajdowały się liczne pojedyncze struktury o nieregularnym kształcie lub pojedyncze struktury o kształtach pałeczkowatych, rozrzucone chaotycznie po całej powierzchni ziaren. Długości pałeczek wynosiły około $1\text{--}1,5\ \mu\text{m}$. Powierzchnia ziaren była pofałdowana, można było zaobserwować zagłębienia o gładkich brzegach. Na wydrukach uzyskanych z modelu 5310n stwierdzono ziarna kształtach o obłych, lekko wydłużone, przypominające ziarna ryżu. Natomiast na wydrukach z modelu 5350dn ziarna miały zróżnicowane kształty: obły, lekko wydłużony lub nieregularny. Średnicę ziaren tonera na wydrukach uzyskanych z modelu 5310n obliczono na $10\text{--}20\ \mu\text{m}$, a z modelu 5350dn na $5\text{--}20\ \mu\text{m}$.

Ostatnią grupę urządzeń drukujących stanowią **kolorowe laserowe urządzenia wielofunkcyjne**. W tej grupie analizie poddano wydruki jedynie z modelu 3115cn (zdj. 12 E). Na wydrukach ziarna miały kształty regularne – sferyczne, czasami lekko wydłużone. Na powierzchni ziaren były widoczne liczne niewielkie guzkowate

struktury o kształcie kulistymi i średnicy 0,05 μm . Te struktury występowały pojedynczo lub tworzyły skupiska. Średnicę ziaren szacowano na około 6 μm .

Laserowe urządzenia drukujące firmy Epson

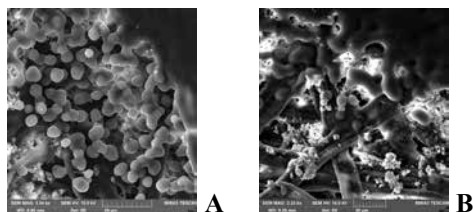
Wśród urządzeń drukujących firmy Epson do badań wykorzystano dwa ich typy: kolorowe drukarki laserowe i kolorowe laserowe urządzenia wielofunkcyjne (zdj. 13–15).



Zdj. 13. Obrazy SEM powierzchni litej tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: AcuLaser C3800 (A), AcuLaser CX16 (B).

Na wydrukach uzyskanych z jednego modelu AcuLaser C3800 (zdj. 13 A) należącego do grupy **kolorowych drukarek laserowych** obserwowano dwa rodzaje powierzchni – litą oraz ziarnistą. Obszar powierzchni litej jest przerywany pojedynczymi obszarami powierzchni ziarnistej o różnych kształtach i rozmiarach, tworzącymi obszary łat. Powierzchnia litej tonera była gładka, lekko pofałdowana, z widocznymi zagłębieniami. W niektórych miejscach można było zaobserwować zarys kształtu ziaren. Tuż pod powierzchnią warstwy litej obserwowano pojedyncze skupiska struktur o kształtach nieregularnych wielkości około 0,05 μm .

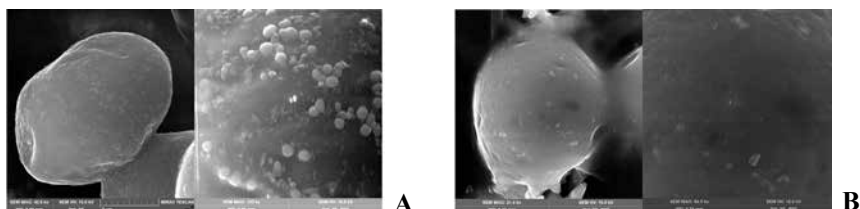
W przypadku wydruków uzyskanych z modelu AcuLaser CX16 (zdj. 13 B) należącego do grupy **kolorowych laserowych urządzeń wielofunkcyjnych** powierzchnię tonera stanowiła warstwa lita oraz ziarnista. Warstwa lita była przerywana nielicznymi obszarami o postaci ziarnistej. Obszar ziarnisty tworzyły pojedyncze łaty. Warstwa lita zajmowała większą powierzchnię niż warstwa ziarnista. Była gładka, pofałdowana, zawierała puste niewielkie otwory – dziury oraz zagłębienia. W niektórych jej miejscach wyraźnie był widoczny zarys kształtu ziaren, głównie na granicy przejścia powierzchni litej w ziarnistą. Na powierzchni warstwy litej (w całym jej obszarze) można było ponadto zobaczyć pojedyncze drobne struktury o nieregularnych kształtach, średnicy około 0,05 μm .



Zdj. 14. Obrazy SEM części ziarnistej tonera dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: AcuLaser C3800 (A), AcuLaser CX16 (B).

Powierzchnia ziarnista tonera na wydrukach uzyskanych z modelu AcuLaser C3800 (zdj. 14 A) oraz na wydrukach z modelu AcuLaser CX16 (zdj. 14 B)

charakteryzowała się obecnością pojedynczych ziaren lub grupy ziaren połączonych ze sobą większą lub mniejszą częścią ich powierzchni. Liczne pojedyncze ziarna lub grupy ziaren występowały po zewnętrznych stronach linii pojedynczego znaku oraz w jej środkowej części, w obszarze powierzchni ziarnistej. W przypadku tonera na wydrukach uzyskanych z modelu AcuLaser CX16 pojedyncze ziarna lub grupy ziaren były obecne po zewnętrznych stronach linii pojedynczego znaku.



Zdj. 15. Obrazy SEM ziaren tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: AcuLaser C3800 (A), AcuLaser CX16 (B).

Analizę pojedynczych ziaren oraz ich struktury powierzchniowej przeprowadzono przy większych powiększeniach – od około 20 000 razy do ponad 150 000x. W przypadku wydruków uzyskanych z modelu AcuLaser C3800 (zdj. 15 A) ziarna przybierały zróżnicowane kształty. Niektóre były bardziej sferyczne, inne nieregularne, niektóre przypominały ziemniak. Powierzchnia wszystkich ziaren była podobna – lekko pofałdowana, z widocznymi pojedynczymi zagłębieniami. Na powierzchni ziaren występowały pojedynczo lub tworzyły niewielkie skupiska liczne niewielkie guzkowate struktury o średnicy około 0,05 μm . Tuż pod powierzchnią można było również zaobserwować drobniejsze struktury o wydłużonym kształcie. Średnicę ziaren oszacowano na około 5–6 μm .

Natomiast na wydrukach uzyskanych z modelu AcuLaser CX16 printer (zdj. 15 B) ziarna tonera miały kształty: obły, sferyczny lub wydłużony. Powierzchnia ziaren była gładka, czasami z pojedynczymi zagłębieniami. Na powierzchni ziaren występowały nieliczne niewielkie struktury o nieregularnym kształcie, wielkości do 0,1 μm . Średnicę ziaren oceniano na 3–6 μm .

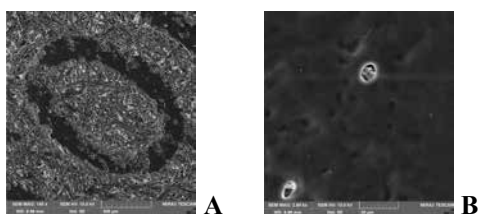
Laserowe urządzenia drukujące firmy Ricoh

Spośród urządzeń drukujących firmy Ricoh do badań wykorzystano dwa typy: kolorowe drukarki laserowe i kolorowe laserowe urządzenia wielofunkcyjne.

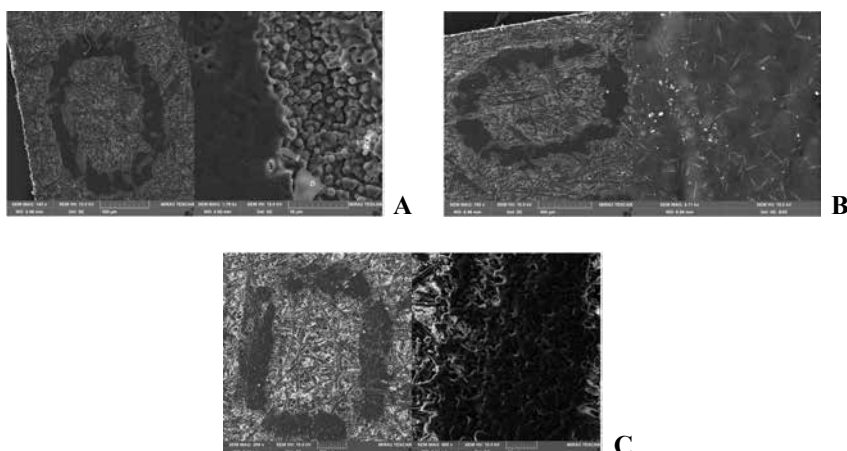
Na wydrukach uzyskanych z modelu Afico SP C820DN (zdj. 16) należącego do grupy **kolorowych drukarek laserowych** warstwa tonera tworzyła dwie strefy o powierzchni litej oraz ziarnistej. Obszar powierzchni litej był przerywany obszarami powierzchni ziarnistej o różnych kształtach i rozmiarach. Powierzchnia lita tonera była pofałdowana, można było zauważyć nieliczne pęknięcia i dziury. Na jej powierzchni

obserwowano pojedyncze struktury o różnych wielkościach (do około $0,2 \mu\text{m}$) i nieregularnych kształtach.

W grupie **kolorowych laserowych urządzeń wielofunkcyjnych** analizie poddano wydruki uzyskane z trzech modeli urządzeń drukujących. Wszystkie wydruki charakteryzowały się obecnością zarówno powierzchni litej, jak i ziarnistej tonera (zdj. 17).



Zdj. 16. Obrazy SEM powierzchni litej tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modelu Afico SP C820DN.



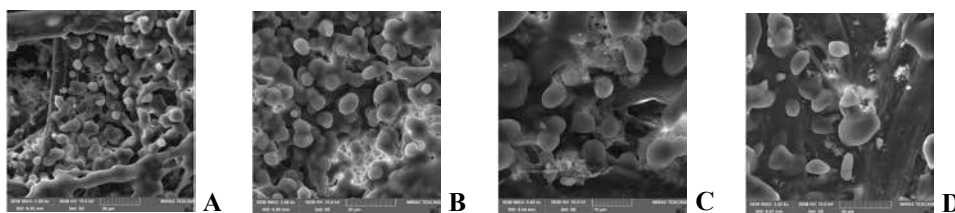
Zdj. 17. Obrazy SEM powierzchni litej tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: Afico MP C2000 (A), Afico MP C2500 (B) i Afico MP C3002 (C).

Na wydrukach uzyskanych z modeli Afico MP C2000 (zdj. 17 A), Afico MP C2500 (zdj. 17 B) oraz Afico MP C3002 (zdj. 17 C) powierzchnia lita występowała w przeważającej części pojedynczego znaku, powierzchnia ziarnista zaś głównie po zewnętrznych stronach linii znaku oraz w postaci łat wchodzących głęboko w linię znaku. Obszar o strukturze litej tonera był pofałdowany, z pojedynczymi zagłębieniami oraz dziurami. Na wydrukach uzyskanych z modelu Afico MP C2500 printer powierzchnia ziarnista występowała głównie po zewnętrznych stronach linii znaku oraz w postaci pojedynczych łat przecinających linię znaku. Powierzchnia lita była pofałdowana, występowały w niej zagłębienia, dziury oraz nawarstwienia. W niektórych miejscach uwidaczniał się zarys ziaren. Na powierzchni obszaru o strukturze litej znajdowało się wiele struktur o nieregularnych kształtach i średnicy około $1 \mu\text{m}$, tworzących gdzieś skupiska. Na całej powierzchni warstwy litej były widoczne również inne struktury – w postaci igiełek połączonych ze sobą i tworzących coś w rodzaju wachlarzyka. Wachlarzyki występowały pojedynczo lub były połączone

w pary węższym końcem i tworzyły różne kąty. Ich rozkład był chaotyczny na całej powierzchni warstwy litej.

Na wydrukach uzyskanych z modelu Afico MP C3002 printer powierzchnia ziarnista występowała głównie po zewnętrznych stronach linii znaku oraz w postaci nielicznych łat przecinających linię znaku lub w jej środku. Powierzchnia lita była pofałdowana, z zagłębieniami, nawarstwieniami oraz dziurami. W niektórych miejscach były widoczne zarysy kształtu ziaren. Na powierzchni obserwowano również pojedyncze struktury o kształtach nieregularnych i średnicach nieprzekraczających 0,5 μm .

Dalsza analiza obrazów mikroskopowych wskazała szczegóły strukturalne obserwowane w części ziarnistej tonera (zdj. 18).

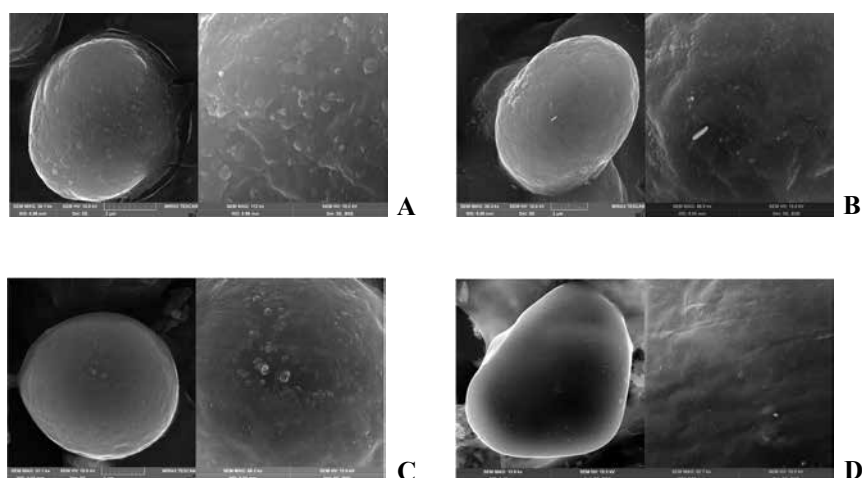


Zdj. 18. Obrazy SEM części ziarnistej tonera dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: Afico SP C820DN (A), Afico MP C2000 (B), Afico MP C2500 (C), Afico MP C3002 (D).

Na wydrukach uzyskanych z modeli Afico SP C820DN (zdj. 18 A) i Afico MP C2000 (zdj. 18 B) toner charakteryzował się obecnością wielu pojedynczych ziaren lub grup ziaren, połączonych ze sobą większą lub mniejszą częścią swojej powierzchni. Ziarna tworzyły łańcuszki lub wtopione wysepki zajmujące większe obszary. Na powierzchni obserwowanych obszarów był widoczny zarys kształtu ziaren. Liczne pojedyncze ziarna lub grupy ziaren występowały po zewnętrznych stronach linii znaku oraz w jego środkowej części, w obszarze powierzchni ziarnistej.

W przypadku tonera na wydrukach uzyskanych z modelu MP C2000 printer ziarna były ułożone chaotycznie, warstwa na warstwie, obserwowano także pojedyncze ziarna i ich grupy. Na wydrukach uzyskanych z modelu Afico MP C2500 (zdj. 18 C) obserwowano podobny układ. Różnica polegała jedynie na występowaniu pojedynczych ziaren w dużych ilościach. Mniej tego typu ziaren obserwowano właśnie na wydrukach uzyskanych z modelu Afico MP C2500. Z kolei na wydrukach uzyskanych z modelu Afico MP C3002 (zdj. 18 D) obserwowano jedynie nieliczne ziarna pojedyncze lub ich grupy, które występowały po zewnętrznych stronach linii pojedynczego znaku.

Analizę pojedynczych ziaren i ich struktury powierzchniowej przeprowadzono przy następujących powiększeniach – od około 20 000x do ponad 150 000x (zdj. 19).



Zdj. 19. Obrazy SEM ziaren tonerów dla wydruków wytworzonych za pomocą modeli: Afico SP C820DN (A), Afico MP C2000 (B), Afico MP C2500 (C), Afico MP C3002 (D).

W przypadku wydruków uzyskanych z modelu Afico SP C820DN (zdj. 19 A) ziarna miały zróżnicowane kształty – niektóre kuliste, inne nieregularne. Na powierzchni ziaren można było zaobserwować mniejsze lub większe pofałdowania, zdarzały się zagłębienia lub inne cechy. Na powierzchni ziaren o kształtach bardziej sferycznych występowały liczne niewielkie struktury, m.in. guzki o zróżnicowanym kształcie – od bardziej sferycznych do nieregularnych o ostrych krawędziach i średnicy od $0,05\ \mu\text{m}$ do $0,2\ \mu\text{m}$. W przypadku ziaren o nieregularnych kształtach na ich powierzchni można było zobaczyć struktury wyrastające z powierzchni ziaren – guzki, a także struktury tuż pod powierzchnią ziaren. Średnicę ziaren oszacowano na $4\text{--}8\ \mu\text{m}$.

Natomiast na wydrukach uzyskanych z modelu Afico MP C2000 (zdj. 19 B) ziarna tonera miały kształt obły, lekko wydłużony, niektóre bardziej sferyczny, inne nieregularny. Powierzchnia ziaren pod względem morfologicznym była podobna do obserwowanej na wydruku z pierwszego modelu. Była pofałdowana i pokryta występującymi w dużej liczbie niewielkimi strukturami – guzkami o kulistym kształcie i średnicy około $0,05\ \mu\text{m}$. Widoczne były również struktury tuż pod powierzchnią ziaren. Średnicę ziaren oszacowano na $2\text{--}10\ \mu\text{m}$.

Na wydrukach uzyskanych z modelu Afico MP C2500 (zdj. 19 C) ziarna miały kształt obły, niektóre lekko wydłużony, inne przypominały kształt bardziej sferyczny. Powierzchnia ziaren była miejscami pofałdowana, z pojedynczymi pęknięciami, bądź gładka. Na powierzchni ziaren można było zauważyć nieliczne niewielkie struktury w kształcie kulistych guzków, średnicy około $0,05\ \mu\text{m}$. Były widoczne również struktury tuż pod powierzchnią ziaren. Średnicę ziaren oceniono na około $5\text{--}7\ \mu\text{m}$.

W przypadku wydruków uzyskanych z ostatniego modelu Afico MP C3002 (zdj. 19 D) ziarna miały nieregularne kształty, co wyróżnia ten toner od wyżej

analizowanych. Powierzchnia ziaren była gładka, w niektórych miejscach pofałdowana lub pęknięta. Na powierzchni ziaren lub tuż pod jej powierzchnią występowały w niewielkiej liczbie pojedyncze struktury o nieregularnym kształcie, średnicy około 0,5 μm . Średnica ziaren była tutaj wyjątkowo zróżnicowana – od 6 μm do 20 μm .

W tabeli 2 przedstawiono wszystkie cechy analizowanych tonerów oryginalnych naniesionych na papier za pomocą urządzeń drukujących Canon, Dell, Epson oraz Ricoh. Tabelę podzielono na dwie części i uwzględniono w niej: cechy powierzchni litej, w której wyszczególniono własności powierzchni (topografia powierzchni), rodzaj i wielkość struktur występujących w tonerach, oraz cechy powierzchni ziarnistej, w której przedstawiono topografię powierzchni ziaren, ich kształt, rozmiar i struktury występujące na ich powierzchniach.

Tabela. 2. Ocena indywidualna tonera naniesionego na papier za pomocą różnych urządzeń drukujących – **toner oryginalny**.
Oznaczenia: TP – topografia powierzchni, NR – nieregularne, R – regularne, X_{max} – maksymalna średnica, S – sferyczny, PP – pod powierzchnią.

L. p.	MODEL	TYP/RODZAJ	POWIERZCHNIA LITA			POWIERZCHNIA ZIARNISTA					
			TP	struktury powierzchniowe		rozłożenie w linii nadruku	kształt powierzchni	TP ziarna	kształt ziarna	struktury na ziarnach / X_{max} [μm]	X_{max} ziarna [μm]
N / X_{max} [μm]	R / X_{max} [μm]										
CANON											
1.	IRADY C9070	kolorywe drukarki laserowe	połędowania, nawarstwienia, zagłębienia, dziury, zarys ziaren	-	kule, szczięciany 0,1	duże obszary o wydłużonym kształcie	nieliczne pojedyncze ziarna po zewnętrznych stronach wydruku	połędowania, zagłębienia, pęknięcia	NR	kule, szczięciany R / 0,1	5-10

2.	IRAdv C1021	kolorowe laserowe urządzenie wielofunkcyjne					pofaltowania, dziury, nawarstwienia, zagiębnienia, zarys ziaren	0,1	pojedyncze i skupiska 0,1 (kuliste)	liczne duże obszary	łańcuchy, wysepki, liczne pojedyncze ziarna oraz grupy ziaren w środkowej części oraz po zewnętrznych stronach linii wydruku	pofaltowania, zagiębnienia, pęknięcia, inne	obly, sferyczny	igielkowane/ NR/0,05	4-10
3.	IRAdv C2020	zagiębnienia, dziury, liczne pęknięcia, zarys ziaren	0,1 + poniżej 0,01	pojedyncze i skupiska 0,1 (kuliste)	liczne niewielkie obszary różnej wielkości	liczne pojedyncze ziarna oraz grupy ziaren po zewnętrznych stronach linii wydruku	pofaltowania, zagiębnienia, pęknięcia, inne	NR	R/NR/0,1	8					
4.	IRAdv C5035!	pofaltowania, pęknięcia, dziury, zarys ziaren	0,1	nie liczone i skupiska 0,1 (kuliste)	nie liczone niewielkie obszary różnej wielkości	łańcuchy, wysepki, liczne pojedyncze ziarna oraz grupy ziaren po zewnętrznych stronach linii wydruku	pofaltowania, zagiębnienia, pęknięcia	obly, S + NR wydłużone	R/0,1 (kuliste) NR/0,2 NR/ poniżej 0,01	5-10					
5.	IRAdv C5255	pofaltowania, pęknięcia, zagiębnienia, dziury, zarys ziaren	0,25	skupiska 0,1 (kuliste)	liczne obszary o różnym kształcie i wielkości	łańcuchy, wysepki, liczne pojedyncze ziarna oraz grupy ziaren po zewnętrznych stronach linii wydruku	pofaltowania, zagiębnienia, pęknięcia, ziarnista	obly, S + NR	R/0,1 (kuliste) NR/0,25 NR/ poniżej 0,01	3-8					

6.	IR 1750!	monochromatyczne laserowe urządzenie wielofunkcyjne		dziury, zagiębnia, nawarstwienia, inne	0,05		nieiczne duże obszary	liczne pojedyncze ziarna oraz grupy ziaren w środkowej części oraz po zewnętrznych stronach linii wydruku	pofaltowania, nieiczne zagiębnia	S +NR	PP/NR+R/ 0,1-0,2 guzki 0,05	5-15
	IRAdv 4025!			zarys ziaren, dziury, zagiębnia, nawarstwienia, inne	0,05		liczne duże obszary, znaczna przewaga	liczne pojedyncze ziarna oraz grupy ziaren w środkowej części oraz po zewnętrznych stronach linii wydruku	pofaltowania, nieiczne zagiębnia	nieregularne	PP/NR+R/ 0,1-0,2 NR/0,05	5-15
DELL												
1.	1250C	kolorowa drukarka laserowa		pofaltowania, pęknięcia, dziury	0,2-0,5		głównie w części środkowej oraz po zewnętrznych stronach niewielkie, zaokrąglone obszary	liczne pojedyncze ziarna po zewnętrznych stronach wydruku	gładka, lekko pofaltowana	obły, S lekko wydłużony + „ziemiak”	NR/0,5 R/0,05-0,1	5-10
	135cnw			gładka, pofaltowania, dziury	-	guzki 0,05	liczne duże obszary (łaty, przeplatane)	liczne pojedyncze ziarna, aglomeraty w środkowej części oraz po zewnętrznych stronach linii wydruku	gładka, lekko brzegami pofaltowana, zagiębnia	S lekko wydłużony	R/0,1 skupiska, gęsto upakowane	5

3.	5310n	monochromatyczne drukarki laserowe	gładka, liczne zagięcia, miejscami pofałdowania	0,2-0,7 pateczkowane 1-1,5		pojedyncze niewielkie obszary widoczne jedno przecięcie ciągłości	liczne pojedyncze ziarna po zewnętrznych stronach linii wydruku, stopione aglomeraty	lekko pofałdowana, gładka	obły, lekko wydłużony, „ziarna ryżu”	guzki/0,05 NR/0,7 pateczkowane 1-1,5	10-20
4.	5350dn		załamania, pęknięcia, zagięcia, dziury, pofałdowania, miejscami gładka	0,2-1 pateczkowane 0,5-1,5	guzki 0,05	pojedyncze, niewielkie obszary	liczne pojedyncze ziarna po zewnętrznych stronach linii wydruku	pofałdowana, liczne zagięcia	obły, lekko wydłużony, NR	guzki/0,05 nieliczne NR/0,2 pateczkowane 0,5-5	5-20
5.	3115cn	koloryne laserowe urządzenia wielofunkcyjne	zagięcia, dziury	nieliczne ~0,5	guzki 0,05	liczne niewielkie obszary, przepłatające się obszary lite i ziarniste (łaty)	ułożenie warstwowe, ziarna połączone większą lub mniejszą częścią powierzchni, grupy ziaren, łańcuchy i aglomeraty, liczne pojedyncze ziarna w środkowej części oraz po zewnętrznych stronach linii wydruku	gładka, miejscami pofałdowana, pojedyncze zagięcia	S	guzki/0,05	6
EPSON											
1.	AcuLaser C3800	koloryne drukarki laserowe	gładka, lekko pofałdowana, liczne zagięcia, zarys ziaren	0,05		liczne obszary o wydłużonym kształcie – łaty chaotycznie rozłożone	pojedyncze ziarna lub grupy ziaren połączonych ze sobą większą lub mniejszą częścią powierzchni po zewnętrznych stronach linii wydruku oraz w jej środkowej części	lekko pofałdowana, nieliczne zagięcia	S + NR „ziemiak”	guzki R/0,05	5-6

2.	AcuLaser CX16	kolory laserowe urządzenie wielofunkcyjne	gładka, pofalowana, dziury, zagłębienia zarys ziaren	0,05		nieliczne obszary o wydłużonym kształcie – łaty	nieliczne pojedyncze ziarna lub grupy ziaren połączonych ze sobą większą lub mniejszą częścią powierzchni po zewnątrznych stronach linii wydruku	gładka, nieliczne zagłębienia	obły, S lekko wydłużony	NR/0,1	3-6
RICOH											
1.	Afco SP C820DN	kolory drukarki laserowe	pofalowania, nieliczne pęknięcia, dziury	pojedyncze 0,2		liczne obszary o różnej wielkości	aglomeraty, liczne pojedyncze ziarna w środkowej części oraz po zewnętrznych stronach wydruku	pofalowania, zagłębienia	S + NR	guzki + NR/ 0,05-0,2	4-8

2.	Afco MP C2000	kolorowe laserowe urządzenie wielofunkcyjne					pofaltowania, zagiębnia, dziury	pojedyncze 0,2		obszary różnej wielkości (łaty), przecięcia ciągłości linii wydruku	łańcuchy, wysepki, liczne pojedyncze ziarna, aglomeraty w środkowej części oraz po zewnętrznych stronach linii wydruku	pofaltowania	obly, lekko wydłużony + S + NR	guzki/0,05	2-10
3.	Afco MP C2500	pofaltowania, zagiębnia, dziury, nawarstwienia	1 + igielki, „wachlarzyki”		łaty w środkowej części oraz po zewnętrznych stronach wydruku	liczne pojedyncze ziarna po zewnętrznych stronach linii wydruku	pofaltowania, peknięcia, miejscami gładka	obly, lekko wydłużony + S	guzki/0,05	5-7					
4.	Afco MP C3002	pofaltowania, zagiębnia, dziury, nawarstwienia, zarys ziaren	pojedyncze 0-5		przecięcia ciągłości linii wydruku, łaty po zewnętrznych stronach wydruku	łańcuchy, wysepki, nieznaczne pojedyncze ziarna lub grupy ziaren po zewnętrznych stronach linii wydruku	miejscami gładka, pofaltowania, peknięcia, zarysowania	NR	nieznaczne NR/0,5	6-20					

4. Podsumowanie

W celu ujawnienia nowych możliwości identyfikacji laserowych urządzeń drukujących przeprowadzono selekcję indywidualną i grupową wydruków uzyskanych z 18 takich urządzeń wyprodukowanych przez cztery różne firmy. Do przeprowadzenia testów wykorzystano jedynie oryginalne tonery.

Uzyskane obrazy mikroskopowe pozwoliły przyporządkować charakterystyczne cechy tonerów do poszczególnych grup urządzeń, tj. monochromatycznych drukarek laserowych, kolorowych drukarek laserowych, monochromatycznych urządzeń wielofunkcyjnych oraz kolorowych urządzeń wielofunkcyjnych. Ustalono kryteria oceny indywidualnej, które umożliwiły przyporządkowanie i posegregowanie cech szczególnych tonerów na wydrukach uzyskanych z danego urządzenia drukującego i powielającego. Ocenę cech charakterystycznych danego tonera na wydrukach przeprowadzano stopniowo, określając najpierw rozkład powierzchniowy warstwy litej i ziarnistej tonera w małych powiększeniach – od 100x do 1000x (widoczny pojedynczy znak). Następnie, po określeniu, czy toner zawiera część litą i (lub) ziarnistą, analizowano cechy szczególne w znacznie większych powiększeniach – od 2000x do 15 000x powierzchni litej oraz ziarnistej (jeżeli istniała). Ostatnim etapem analizy było obrazowanie poszczególnych ziaren oraz ich powierzchni w powiększeniach do ponad 100 000x. Na podstawie obrazów SEM i ustalonych kryteriów ujawniono szczegółową topografię struktury tonerów. Wykonane badania umożliwiły określenie różnic lub podobieństw między poszczególnymi tonerami na wydrukach.

Badania wykazały zróżnicowanie w rozłożeniu warstwy tonera. Może ona być lita, gładka, może obejmować całą powierzchnię nadruku, można też zauważyć nieliczne pojedyncze ziarna na jej linii brzegowej. Warstwa nałożonego tonera może zawierać fragmenty w postaci litej powierzchni, przerywane mniejszymi lub większymi, licznymi lub pojedynczymi obszarami o różnym zagęszczeniu ziaren, albo może mieć postać całkowicie ziarnistą.

Stwierdzono również, że nie w każdym przypadku na wydrukach warstwę tonera tworzy powierzchnia lita oraz ziarnista. Jeżeli tak jest, to różnica między obiema powierzchniami jest widoczna w stosunku jednej warstwy do drugiej i formie rozmieszczenia ich w obszarze danego znaku, w zależności od typu urządzenia i producenta.

W niektórych przypadkach wśród oryginalnych tonerów pewne cechy, takie jak: wygięte struktury pałeczkowate w modelu Lexmark X264/X363/X364, struktury wyglądające jak pęczki igiełek w modelu Ricoh Afico MP C2500 oraz struktury w postaci kul i sześcianników na powierzchni ziaren w modelu Canon iRAAdv C9070 były indywidualne dla konkretnego wydruku. Niektóre cechy mogą występować jedynie w nielicznych przypadkach, jak np. struktury pałeczkowate charakterystyczne dla dwóch modeli Dell (5310n i 5350dn) oraz kilku modeli firmy Lexmark, głównie typu monochromatycznych urządzeń¹⁴. Jeszcze inne cechy mogą być charakterystyczne

¹⁴ A. Łasińska, *Assessment of the possibility of identification of black toners on printouts in Lexmark*

jedynie dla konkretnego typu urządzenia. Na przykład struktury nieregularne lub kuliste tuż pod powierzchnią ziarna i na powierzchni litej tonera, które charakteryzują się innym kontrastem na obrazie SEM, występowały w monochromatycznych drukarkach laserowych i monochromatycznych laserowych urządzeniach wielofunkcyjnych.

Oryginalne tonery tworzące tekst na wydrukach charakteryzują się licznymi cechami, które pozwalają odróżnić te tonery jedynie w pewnych granicach. Niestety, wiele z tych cech powtarza się w różnych modelach różnych producentów, co znacznie utrudnia indywidualną identyfikację urządzenia. Należy również wziąć pod uwagę rodzaj podłoża. Podłoże papierowe wpływa na niektóre cechy rozpatrywane według wymienionych powyżej ustalonych kryteriów, czyli sposób rozłożenia warstwy tonera na wydruku (lita czy ziarnista) oraz sposób rozłożenia ziaren tonera, a także ich liczbę. Natomiast w przypadku folii drukarskiej wpływ podłoża na toner jest znacznie większy, zarówno pod względem zmian kształtu, jak i wielkości ziaren. W przypadku cech charakterystycznych powierzchni tonera oraz powierzchni ziaren w postaci zachowania rodzaju struktur, obserwowanych na powierzchni oraz pod powierzchnią, te cechy w obu rodzajach podłoży (papier, folia) były zachowane.

To właśnie takie cechy tonera, jak struktury obserwowane w największym powiększeniu, pozwalają dokładnie określić grupę urządzeń drukujących (monochromatyczne, kolorowe). W większości przypadków identyfikacja tonera jest grupowa, z wyjątkiem cech najbardziej charakterystycznych dla danego tonera przeznaczonego dla konkretnego modelu urządzenia.

Niektóre tonery odznaczają się dużą różnorodnością struktur obserwowanych na powierzchni ziaren – od kulistych ziaren o średnicy 0,05–1 μm , guzków o średnicy 0,05 μm , struktur pałeczkowatych o długościach do 2 μm , po struktury o nieregularnych kształtach i średnicy powyżej 1 μm (sześciiany, kule) – które były cechami szczególnymi tonerów. Powierzchnia ziaren charakteryzuje się również stopniem zagęszczenia tych struktur, a także występowaniem tego typu struktur na powierzchni ziarna, tuż pod jej powierzchnią bądź w obu kombinacjach. Tonery tworzące tekst na wydrukach mają ziarna o budowie mniej lub bardziej regularnej. Ziarna przyjmują kształty sferyczne, niektóre wyglądają jak idealne kule, inne są nieregularne – mają ostre lub zaokrąglone krawędzie, część przypomina kształtem ziemniak bądź ziarna ryżu, jeszcze inne są mniej lub bardziej wydłużone. Ziarna mogą tworzyć skupiska, łańcuchy lub występować pojedynczo. Obserwowano ziarna o kształtach obłych lub nieregularnych z ostrymi krawędziami, o zróżnicowanych wielkościach. Ich średnica waha się od 2 μm do 20 μm . Możliwe, że na zróżnicowanie wielkości i kształtu ziaren może mieć wpływ temperatura procesu nakładania tonera na podłoże. Jednak udzielenie odpowiedzi na tego typu pytanie na obecnym etapie badań nie jest jeszcze możliwe.

Metoda obrazowania wydruków ma jednak pewne ograniczenia. Jest to metoda nieniszcząca, co oznacza, że można badać dokument bez jego niszczenia czy uszkodzenia. W tym celu badania przeprowadza się w zmiennej próżni bez napyłania. Jednak

obrazowanie w tym trybie nie jest proste i wymaga ogromnych umiejętności. Jednocześnie pozwala na uzyskiwanie obrazów o dobrej ostrości (umożliwiającej dokładną analizę powierzchni) tylko do pewnych powiększeń – maksymalnie do 15 000x. Powyżej tej granicy powiększenia obraz mikroskopowy w zmiennej próżni, przy nieprzewodzących materiałach, bez napyłania zaczyna się rozmywać, co jest spowodowane niszczeniem (wypalaniem) badanego materiału oraz zmianami ciśnienia w komorze przedmiotowej. W takiej sytuacji jest możliwa tylko analiza powierzchni pojedynczego znaku jako całości oraz powierzchni litej i ziarnistej jako całości. Jeżeli analizą trzeba objąć powierzchnię pojedynczych ziaren oraz struktur obecnych na ziarnach, to należy zastosować metodę niszczącą, czyli wycięcie fragmentu dokumentu i naniesienie na niego warstwy przewodzącej (np. węgla). To umożliwi pracę w wysokiej próżni i pozwoli uzyskać obrazy, na których podstawie będzie możliwe określenie cech charakterystycznych ziaren.

Znaczenie mają również umiejętności operatora, odpowiednio dobrane parametry wiązki elektronowej oraz czas obserwacji danego fragmentu próbki, aby zbytnio nie naruszyć powierzchni tonera. Tego typu obserwację prowadzi się m.in. przy niskich napięciach pracy mikroskopu (do 10 kV) i małym prądzie. Warstwa grafitu napyłona na powierzchnię tonera dodatkowo chroni próbkę przed degradacją. Podczas przeprowadzania badań nie obserwowano zmian w strukturze tonerów, które byłyby związane z wpływem wiązki elektronowej. Na każdym etapie badań postępowano tak, aby wpływ wiązki elektronowej na obserwowaną powierzchnię próbki był niewidoczny. Niemniej jednak, jak wynika z powyższego opisu, pełna identyfikacja tonera nie jest możliwa bez jego dogłębnej analizy, z uwzględnieniem cech strukturalnych ziaren i jego powierzchni.

Bibliografia

- Almeida Assis A.C. i in., *Diamond cell Fourier transform infrared spectroscopy transmittance analysis of black toners on questioned documents*, „Forensic Science International” 2012, nr 1–3, s. 59–66.
- Bartick E.G., Tungol M.W., Reffner J.A., *A new approach to forensic analysis with infrared microscopy: Internal reflection spectroscopy*, „Analytica Chimica Acta” 1994, nr 1–2, s. 35–42.
- Brandi J., James B., Gutowski S.J., *Differentiation and classification of photocopier toners*, „International Journal of Forensic Document Examiners” 1997, nr 3, s. 324–344.
- Challinor J.M., *Pyrolysis gas chromatography – source forensic applications*, „Chemistry in Australia” 1990, nr 57, s. 90–92.

- Chang, W.T., Huang, C.W., Giang, Y.S., *An improvement on Py – GC – MS*, „Journal of Forensic Sciences” 1993, nr 38, s. 843–863.
- Duewer D.L., Kowalski B.R., *Forensic data analysis by pat tern recognition. Categorization of white bond papers by elemental composition*, „Analytical Chemistry” 1975, nr 47, s. 526–530.
- Egan W.J i in., *Forensic discrimination of photocopy and printer toners II*, „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2003, nr 8, s. 1279–1285.
- Hrycuniak T., *Druk laserowy*, „CHIP” 2006, z. 2, s. 121–124.
- Irwin W.J., *Analytical pyrolysis: a comprehensive guide*, New York 1982, Marcel Dekker.
- Lennard C.J., Mazzella W.D., *A simple combined technique for the analysis of toners and adhesives*, „Journal of the Forensic Science Society” 1991, nr 31, s. 365–371.
- Levy E.J., Wampler T.P., *Proceedings of the International Symposium of Questioned Documents*, Washington, DC 1987, Federal Bureau of Investigation.
- Łasińska A., *Assessment of the possibility of identification of black toners on printouts in Lexmark printers using SEM method*, „Journal of Microscopy and Ultrastructure” 2018, nr 6, s. 145–159.
- Mazzella W.D., Lennard C.J., Margot P.A., *Classification and identification of photocopying toners by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS). I. Preliminary results*, „Journal of Forensic Sciences” 1991, nr 36, s. 449–465.
- Mazzella W.D., Lennard C.J., Margot P.A., *Classification and identification of photocopying toners by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS): II. Final report*, „Journal of Forensic Sciences” 1991, nr 36, s. 820–837.
- Merrill R.A., Bartick E.G., Mazzella W.D., *Studies of techniques for analysis of photocopy toners by IR*, „Journal of Forensic Science” 1996, nr 41, s. 264–271.
- Merrill R.A., Bartick E.G., Taylor H.J. III, *Forensic discrimination of photocopy and printer toners I. The development of an infrared spectra library*, „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2003, nr 8, s. 1272–1278.
- Munson T., *The classification of photocopies by Py – GC – MS*, „Journal of Forensic Sciences” 1989, nr 2, s. 352–365.
- Munson T., *A survey of the use of analytical pyrolysis by forensic laboratories in the United States*, „Crime Laboratory Digest” 1987, nr 1, s. 112–117.

- Rożnowski J., Trzcńska B.M., Kościelniak P., *Physical and chemical identification studies of powders for full colour photocopying machines*, „Z Zagadnień Nauk Sądowych” 1998, nr 38, s. 79–91.
- Simon P.J., Giessen B.C., Copeland T.R., *Categorization of papers by trace metal content using atomic absorption spectrometric and pattern recognition techniques*, „Analytical Chemistry” 1977, nr 49, s. 2285–2288.
- Szczepańczyk S., Konarowska U., *Application of the optical microscopy for verification of documents obtained from the laser printer devices*, „Problemy Kryminalistyki” 2012, nr 276, s. 65–68.
- Tandon G., Jasuja O.P., Sehgal V.N., *The characterization of photocopy toners using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, „International Journal of Forensic Document Examiners” 1997, nr 2, s. 119–126.
- Totty R.N. i in., *Analysis of duplicator (photocopy) toners. Proceedings of the International Symposium of Questioned Documents*, Quantico 1985, Federal Bureau of Investigation Academy.
- Trzcńska B.M., *Classification of black powder toners on the basis of integrated analytical information provided by FTIR and XRF spectrometry*, „Journal of Forensic Sciences” 2006, nr 51, s. 919–924.
- Trzcńska B.M., Brożek-Mucha Z., *The Possibilities of Identifying Photocopy Toners by Means of Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Microscopy (SEM-EDX)*, „Mikrochimica Acta” 1997, Supplement 14, s. 235–237.
- Wampler T.P., *Applied pyrolysis handbook*, New York 1995, Marcel Dekker.
- Wampler T.P., *Proceedings of the International Symposium of Forensic Aspects of Trace Evidence*, Quantico 1991, Federal Bureau of Investigation Academy.
- Wampler T.P., Levy E.J., *Analytical Pyrolysis in the forensic science*, „Crime Laboratory Digest” 1985, nr 12, s. 25–28.
- Warman G.P., Curry C.J., Burke P., *Evaluation of Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometry for Examining Plain Paper Photocopies*, „Forensic Science Society Journal” 1984, nr 24, s. 415–428.
- Wheals B.B., *The practical application of pyrolytic methods in forensic science during the last decade*, „Journal of Analytical and Applied Pyrolysis” 1985, nr 8, s. 503–514.

Abstrakt

W publikacji przedstawiono wyniki analizy struktury powierzchni czarnych tonerów na wydrukach, dokonanej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Przeprowadzono testy tonerów z kilku wydruków pochodzących z 18-laserowych urządzeń drukujących czterech firm: Canon, Dell, Epson i Ricoh. Wdrożenie skaningowej mikroskopii elektronowej do kryminalistycznych badań dokumentów stworzyło nowe możliwości identyfikacji laserowych urządzeń drukujących. Uzyskane obrazy mikroskopowe pozwoliły na przyporządkowanie charakterystycznych cech tonerów do poszczególnych grup urządzeń.

Słowa kluczowe: toner, Canon, Dell, Epson, Ricoh, skaningowa mikroskopia elektronowa, SEM.

Abstract

This paper describes the use of scanning electron microscopy in the analysis of original black toners commercialized in Poland. A total of eighteen printouts of Canon, Dell, Epson and Ricoh manufacturer was analyzed. The analysis showed that the implementation of a much more sensitive method, such as the scanning electron microscopy (SEM) provided new opportunities for the identification of laser printing. The microscopic images obtained allowed us to allocate the characteristic features of toners to specific groups of devices.

Keywords: toners, Canon, Dell, Epson, Ricoh, scanning electron microscopy, SEM.