

論文 (技術報文)

グラビア製版用電析銅めっき皮膜の添加剤濃度による物性と彫刻適性*

Physical Properties and Aptitude for Engraving of Electrodeposited Copper Plating Film for Gravure Cylinder by Concentration of Additives*

阿部秀夫**・松永和夫***・伊藤竜男***・渡辺 徹****

Hideo ABE**, Kazuo MATSUNAGA***, Tatsuo ITO*** and Tohru WATANABE****

** Technical Research Institute, Toppan Printing Co., Ltd.

*** Production Technology Center, Toppan Printing Co., Ltd.

4-2-3, Takanodai-minami, Sugito, Kita-katsushika, Saitama, 345-8508 JAPAN

**** Department of Material Technology, Shibaura Institute of Technology
3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo, 135-8548 JAPAN

Abstract

In a previous report, we studied the effect on the physical properties of electrodeposited copper plating film for gravure cylinder by using the commercial additive agents (COSMO G series) and verified the validity of the estimation method for the concentration of hardener. Here results on the continuation of the study for the the physical properties of electrodeposited film and the aptitude for engraving are presented. The Vickers hardness and elongation at high current density are similar with the results in a previous report. The concentration of G-1 was estimated using the equation simulated from the multiple regression analysis. The correlation coefficient of the applied and estimated concentration of G-1 is 0.941 when the concentration of G-1 varies from 0.5 to 4 ml/l. The falling speed of tensile strength by acceleration test at 95°C is about 600 ~ 1,000 times as fast as that of aging test at 25°C. It was found that the half-life time of tensile strength by the acceleration test can be estimated this time by aging test. The relationship between the half-life time of tensile strength and the reciprocal of absolute temperature is linear. This suggests that the time of re-crystallization is due to the applied temperature. When the cylinder is electroplated in G-1 concentration 0.5 ml/l and aged at room temperature, the volume of cell ($\angle 0$) deviates from that of cylinder which is electroplated in G-1 concentration 1.0 ml/l or above. This is because the Vickers hardness falls whereas the elongation increases by aging and the cell shape consequently deteriorates.

1. 緒言

グラビア印刷の起源は古く、1879年チェコスロバキアのカール・クリッシュにより考案されたとされている¹⁾が、

電子的に彫刻する方式「ヘリオ・クリシヨグラフ」により版を作製し、印刷したのは1959年からである²⁾。グラビア印刷における印刷適性を見ると、インキ転移に及ぼす要因は色々あるが、特にインキと紙の物理化学的な界面現象が重要な要因とされている³⁾。他に重要なのはセル形状、セル内のインキの形状（ドクターリング後のインキが形成するメニスカス形状）などである。このように、印刷適性とセル形状の関連性は大きく、さらに銅めっきの皮膜物性

* 2006年5月12日受理

** 凸版印刷（株）総合研究所 生産技術研究所

*** 凸版印刷（株）生産技術センター グラビア製版技術
〒345-8508 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南4-2-3

**** 芝浦工業大学工学部材料工学科

〒135-8548 東京都江東区豊洲3-7-5

とセル形状（彫刻適性）の関連性もあり、現在までにこの関連性を検討した報告は有る⁴⁾が、グラビア印刷全体の研究領域から見れば極めて少ないのが実情である。

一方、一般的な電析めっきにおいて添加剤の添加量が微量であっても、皮膜物性に大きな影響を与えることが広く知られている。また、電析銅めっきにおいては添加剤濃度により皮膜物性が経時変化を起こす場合があることが報告されている⁴⁻¹⁰⁾。このような経時変化をする銅めっき皮膜が表面に施してあるシリンダーを機械的彫刻機で彫刻する場合、めっき直後に良好に行えても、予備版として長期間保存したものを彫刻しようとする、セル形状が変形してしまうことがある。この原因は、銅の結晶粒径の粗大化による経時軟化とされている^{9, 10)}。この現象は、浴中に添加した硬化剤の消耗によるためであり、これが不足しないようにめっき浴中に随時添加すれば軟化を防止することができる。しかし、硬化剤として高分子化合物が使用されている場合があり、めっき浴中におけるこの定量分析は極めて困難である。そこで、著者らは前報¹¹⁾において、グラビア製版電析銅めっき用の市販添加剤を用いて、硬化剤の添加量と皮膜物性との関係について検討した。その結果、銅めっき皮膜の伸び率と浴中の硬化剤濃度との間に一定の関係があることを見出し、この関係から皮膜の伸び率を測定することによってめっき時の浴中の硬化剤濃度を推定する方法を導いた。しかし、その時の電流密度は、実際のグラビア製版用銅めっきとしては低い条件であった。

そこで本研究では、実際のグラビア製版用の銅めっき条件に合わせた高い電流密度でも同様の結果が得られるかどうかについて検討した。さらに、硬化剤濃度を変化させてめっきし、この濃度とシリンダーの彫刻適性の関係についても検討した。また、銅めっき皮膜の経時的な温度特性を検討するために、めっき皮膜の高温加熱による加速実験も行った。

2. 実験方法

2.1 めっき装置および前処理

本研究のめっき装置は前報¹¹⁾のものをを用いた。陽極として230×400 mmの鉛板上に直径約20 mmの含リン銅球を充填し用いた。めっき用シリンダーは、直径193 mm、面長400 mm（表面積：24.24 dm²）のアルミニウム製のものを使用した。このシリンダーへは、まず置換亜鉛めっき（ジンケート処理）を行い、次に電析ニッケルめっきを行い、さらに下地銅めっきを行った。下地銅めっき層は、硫酸銅めっき浴で膜厚が約200 μmになるように電析し、この表

面を最終的に# 3,000の砥石で研磨した。このシリンダー表面の脱脂処理としてエースクリーン（奥野製薬、40 g/lに溶解したもの）を用い、水洗後希硫酸で活性化処理した。引張試験用の試料を作製するためにシリンダーから最上層の彫刻用銅めっき皮膜を剥離する必要がある。そのために、下地銅めっき層の上に銀の置換めっきを行い、その上に彫刻用電析銅めっきを行った。このような前処理を行うことによって、彫刻用銅めっき皮膜の引張強さや硬さを調べるために皮膜を機械的に容易に剥離することができる。

2.2 めっき方法

下地用および彫刻用の電析銅めっき浴は、硫酸銅・5水塩（関東化学、特級）を225 g/l、硫酸（関東化学、特級）60 g/l、および塩化ナトリウム（関東化学、特級）を198 mg/l（塩素濃度として120 mg/l）をイオン交換水に溶解させて基本液とした。添加剤として、大和特殊(株)製のグラビア製版銅めっき専用のコスモGを用いた。コスモGはG-MU、G-1、およびG-2から構成されている。ここで、G-MUは建浴剤と呼ばれるもので、構造式にイオウを含む光沢剤、析出抑制剤（界面活性剤）、およびレベリング剤によって構成されている。G-1は硬化剤であり、建浴および電析による消耗の補充に用いられている。G-2はG-MUと同一成分であるが、各成分濃度が異なっており、電析による消耗の補充用である。

本研究では、まずG-MUの添加濃度（以下G-MU濃度と略す）を4, 8, 16 ml/lと三種類の一定な濃度に対して、G-1の添加濃度（以下G-1濃度と略す）をそれぞれ0.5～4 ml/lの範囲で変化させめっきを行った。コスモGのカタログによると、グラビア彫刻に最適な皮膜物性が得られる濃度は、G-MUが8 ml/lで、G-1が2.5 ml/lとされている。このため、G-MU濃度はその最適濃度を中心として1/2～2倍の範囲で変化させ、G-1濃度は伸び率変化を大きくとることができる0.5～4 ml/lの範囲について実験を行った。また、浴温は35℃とし、陰極電流密度は前報¹¹⁾の2倍である36 A/dm²とし、膜厚が約80 μmになるように電析した。電析により消耗した浴中の光沢剤は、キャピラリー電気泳動/質量分析装置（略してCE/MSと記す）を用いて定量分析し¹²⁾、この分析値を参考にして光沢剤濃度が常に一定になるようにG-2を補充した。電解により消耗したG-1は、カタログにおける補充量が100 ml/kAHであり、シリンダー1本当たりに流す電流量が150 AHである。そのため、1本のシリンダーをめっきする毎に15 ml補充した。

2.3 皮膜物性の評価

硬さ測定は、銅めっき皮膜をめっき後1時間以内にシリンダーから剥離し、ビッカース硬さ計（(株)アカシ, HM-124）で、圧子荷重を200 gfとし、保持時間10秒で測定した。引張強さおよび伸び率の測定も同様に、銅めっき皮膜をめっき後1時間以内にシリンダーから剥離し、引張試験機（JT トーシ（株）、リトルセンサー LSC）を用い、チャック間距離を30 mmに設定し、引張速度6 mm/分 で測定した。引張試験用の試料形状は、平行部長さ25 mm、幅2 mm、厚さ約80 μm である。

経時試験では、めっき皮膜を5, 25, および40℃の三種類の恒温槽に入れ、3～4日おきに取り出し、それぞれの引張強さと伸び率を測定した。また、加速試験では、めっき皮膜を引張試験用の試料形状に裁断し、それを沸騰水（約95℃）に浸漬し、10, 20, および30分後に取り出し、それぞれの引張強さと伸び率を測定した。

2.4 彫刻適性

彫刻適性は、ダイヤモンド針（刃先角度130度）を装着してある機械彫刻機（ヘル・グラビア・ジャパン（株）、K304）にめっき後4日経過したシリンダーを載せ、彫刻を行って検討した。彫刻間隔は70線/cmとし、網点面積率が5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100%になるように、それぞれの網点面積率について100×100 mmの範囲で彫刻した。セル形状や容積は、レーザー顕微鏡（レーザーテック（株）、1LM21）を用いて計測した。

3. 実験結果および考察

3.1 G-1 または G-MU 濃度と皮膜物性の関係

Fig.1 (a) に、G-MU 濃度を4, 8, 16 ml/l と三種類の一定濃度に対して、G-1 濃度をそれぞれ0.5～4.0 ml/l と変化させて得られためっき皮膜のビッカース硬さの変化を示し、(b) にはそれぞれのめっき皮膜の引張強さと伸び率の変化を示す。その結果、(a) に示したビッカース硬さは、G-MU 濃度による違いが小さく、G-1 濃度の増加に伴って上昇している。(b) に示した引張強さは、G-MU 濃度による違いが小さく、G-1 濃度が0.5～2.0 ml/l までの範囲では上昇し、これより高い濃度ではわずかに低下していると言える。この理由は、G-1 濃度が2.0 ml/l より低い時は延性破断（最大の応力を示した後に破断）するが、この濃度より高い時は脆性破断（最大の応力を示す前に破断）をするためであると考えられる。伸び率は、G-MU 濃度による違いが概ね小さく、G-1 濃度の増加に伴って低下しており、その変化は指数関数的であると言える。以上のことから、皮膜物性は、G-MU 濃度にはほとんど関係なく、G-1 濃度の影響を大きく受けることが分かった。

Fig.2 に、G-1 濃度を2.5 ml/l と一定にし、電流密度を18 A/dm² および36 A/dm² とした時の G-MU 濃度に対する伸び率を示す。ここで、○印は前報¹¹⁾の結果であり、●印は本研究における結果である。電流密度が低い18 A/dm² の場合、伸び率は G-MU 濃度が10 ml/l までは増加し、その濃度以上では変化しなくなる。しかし、電流密度が高

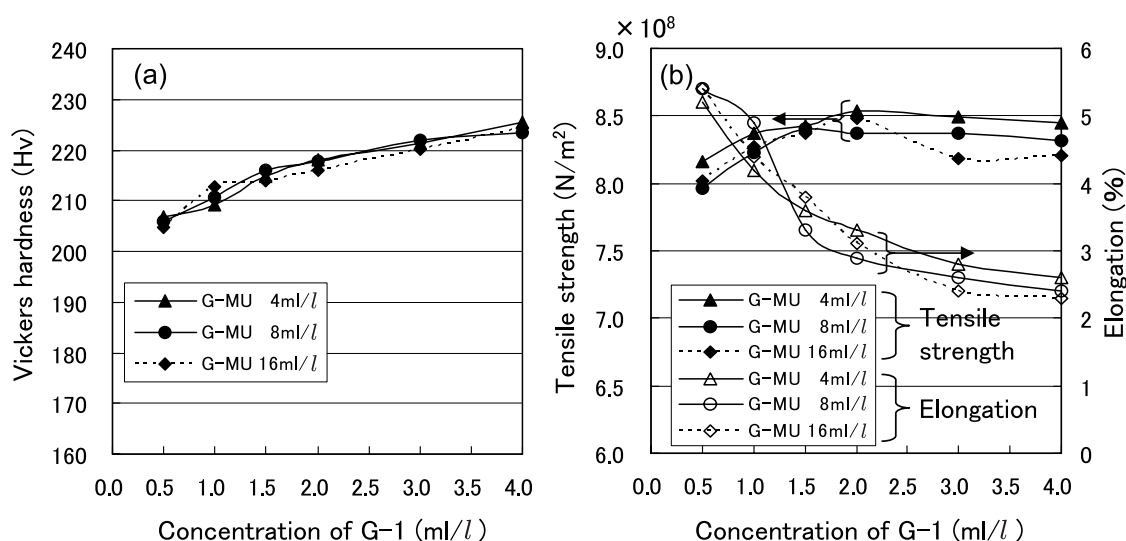


Fig.1 Changes of (a) Vickers hardness and (b) elongation, tensile strength with the concentration of G-1 when the concentration of G-MU is 4, 8, and 16 ml/l.

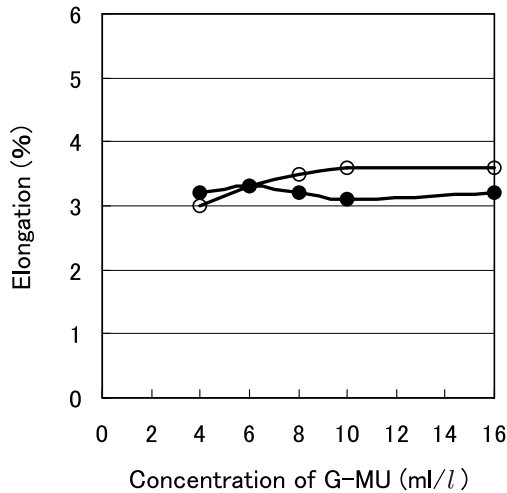


Fig.2 Changes of the elongation with the concentration of G-MU when the concentration of G-1 is 2.5 ml/l.
○ : CD is 18 A/dm², ● : CD is 36 A/dm².

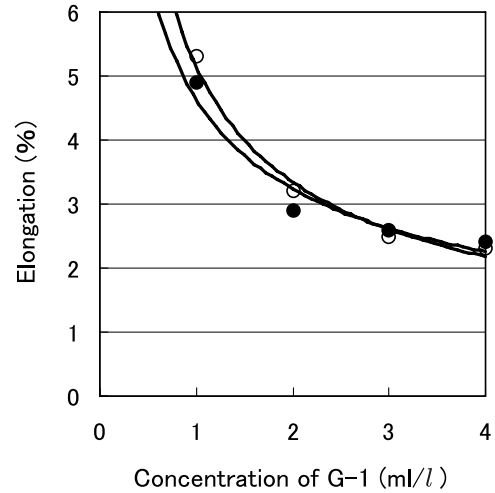


Fig.3 Changes of the elongation with the concentration of G-1 when the concentration of G-MU is 8.0 ml/l.
○ : CD is 18 A/dm², ● : CD is 36 A/dm².

い 36 A/dm² の場合、伸び率は G-MU 濃度が増加してもほとんど変化していない。この二つの電流密度における銅めっき皮膜の伸び率の平均値検定を行うと、違いがないことが分かった。ここで、Fig.1 は G-1 濃度の影響について検討した結果であるが、Fig.2 は G-MU 濃度の影響について検討した結果である。Fig.2 の各 G-MU 濃度における伸び率 (36 A/dm²) は、Fig.1 (b) の G-1 濃度 2.5 ml/l の時の各 G-MU 濃度における伸び率より若干高い。この理由は、実際のめっきにおける G-1 消費量が 100 ml/kAH より多く、めっき液中に G-1 が不足気味になり、相対的に G-MU 濃度が高くなったために G-MU の特性が強く現れたものと考えられる。

Fig.3 に、G-MU 濃度を 8 ml/l と一定にし、電流密度を 18 A/dm² および 36 A/dm² とした時の G-1 濃度に対する伸び率の変化を示す。ここで、○印は前報¹¹⁾の結果であり、●印は本研究における結果である。いずれの電流密度においても、伸び率は大きな違いが見られず、G-1 濃度の増加に伴って低下し、その変化は指数関数的と言える。

3.2 皮膜の伸び率による G-1 濃度の推定

Fig.4 に、電流密度を 36 A/dm² とし、G-MU 濃度を 4, 8, 16 ml/l の三種類の浴において、G-1 濃度の常用対数に対する伸び率の逆数をプロットした結果を示す。いずれの G-MU 濃度においても伸び率の逆数は、G-1 濃度の常用対数に対して良い相関性があり、すべてを含めた相関係数は 0.929 であった。このことから、伸び率、G-1 の実際の濃度、

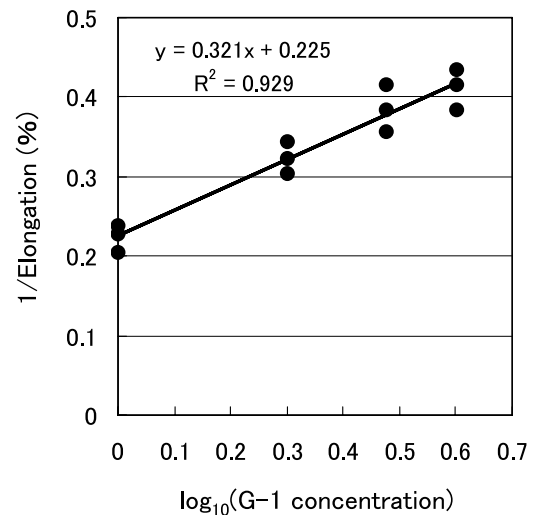


Fig.4 Linearity of 1/elongation vs. log₁₀ (G-1 concentration) when the current density is 36 A/dm².

および G-MU の実際の濃度の関係を重回帰分析により導くと次の (1) 式ようになった。

$$\frac{1}{L} = 0.21 + 0.28 \log [G-1] + 0.04 \log [G-MU] \quad (1)$$

寄与率 $R^2 = 0.938$

ここで、L は伸び率 (%) を表し、[G-1] および [G-MU] はそれぞれ G-1 および G-MU の実際の濃度 (ml/l) を表す。寄与率 R^2 は重相関係数を二乗したものである。

一方、前報¹¹⁾において、電流密度が 18 A/dm^2 の G-1 の実際の濃度の推定式は、次の (2) 式であった。

$$1/L = 0.44 + 0.49 \log [G-1] - 0.28 \log [G-MU] \quad (2)$$

しかし、この (2) 式の $[G-1]$ および $[G-MU]$ の係数が (1) 式の係数と異なっている。両式において各濃度の係数が異なる原因は、前報¹¹⁾において G-MU 濃度と G-1 濃度を同時に変化させた場合の伸び率を含めて推定式を導いたためと考えられる。添加剤の添加量を同時に変化させた場合の伸び率は、Fig.3 に示す G-MU 濃度を 8 ml/l と一定とした場合より、G-1 濃度が 1 ml/l 以下の低濃度において小さい値であった。そこで、添加剤の添加量を同時に変化させた場合の伸び率を除いて、G-MU 濃度を 8 ml/l と一定とし、G-1 濃度のみを変化させた場合の伸び率から求めた推定式は (1) 式とほぼ一致した。

Fig.5 に、測定した伸び率と、CE/MS によって分析した G-MU の実際の濃度を用いて、(1) 式から求めた G-1 の推定濃度と G-1 の実際の濃度との相関関係を示す。この図から、例えば G-MU 濃度を 8 ml/l と一定とした場合、(1) 式から求めた G-1 の推定濃度と G-1 の実際の濃度は良く一致し、それらの相関係数は 0.971 であった。また、G-MU 濃度が $4, 8, \text{ および } 16 \text{ ml/l}$ の三種類の場合について相関係数を求めると 0.941 となり、(1) 式が広い G-MU 濃度範囲に渡って適用できることが分かった。

3.3 経時および加速試験による皮膜物性変化の関連性

Fig.6 に、G-MU 濃度を 8 ml/l と一定にした浴において、G-1 濃度を $0.5 \sim 4.0 \text{ ml/l}$ と変化させて得られためっき皮膜をそれぞれ (a) 5°C 、(b) 25°C 、および (c) 40°C の恒温室中に保存したものの引張強さの経時変化を示す。(a) 5°C では、引張強さは G-1 濃度が 0.5 ml/l の場合は約 4 日で半減するが、 1.0 ml/l 以上ではこの低下は見られなかった。(b) 25°C では、G-1 濃度が 0.5 ml/l のものは約 4 日で半減し、 1.0 ml/l では約 21 日で半減しているが、 1.5 ml/l 以上ではこの低下は見られなかった。(c) 40°C では、引

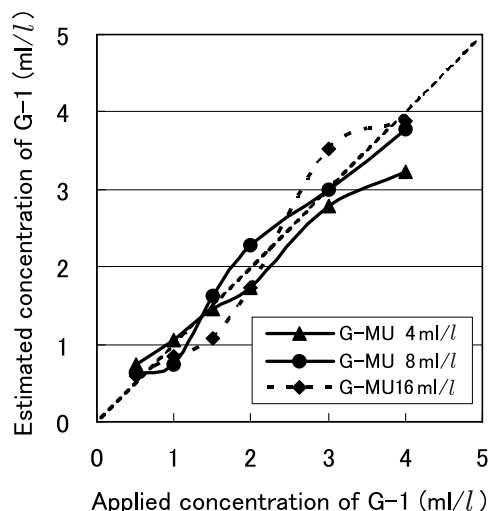


Fig.5 Correlation between the applied value and estimated value when the current density is 36 A/dm^2 .

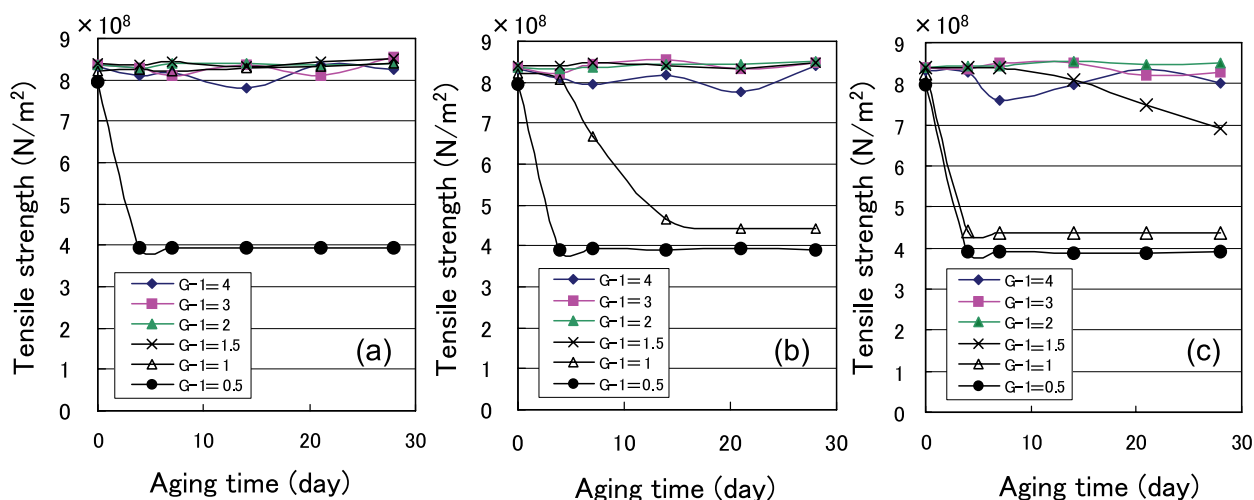


Fig.6 Changes of the tensile strength with aging time at various temperatures when the concentration of G-1 varies from 0.5 to 4.0 ml/l and that of G-MU is 8 ml/l .
(a) Temperature is 5°C , (b) Temperature is 25°C , (c) temperature is 40°C .

張強さは G-1 濃度が 0.5 と 1.0 ml/l では約 4 日で半減し、1.5 ml/l では約 14 日で低下を開始しているが、2.0 ml/l 以上の濃度では低下は見られない。また、G-1 濃度が高い方が軟化した時の引張強さは高くなっている。これらの現象は著者らが既報^{9, 10)}において示した硬さの経時変化と同様であった。

一方、Fig.7 に、G-MU 濃度を (a) 4 ml/l、(b) 8 ml/l、および (c) 16 ml/l の三種類の浴において、G-1 濃度をそれぞれ 0.5 ~ 4.0 ml/l と変化させて得られためっき皮膜を沸騰水中（約 95℃）に入れ、経時変化の加速試験を行った結果を示す。これらの図から、いずれの G-MU 濃度の浴においても、めっき直後のものは約 $8.3 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ の引張強さがあるが、G-1 濃度が 0.5 ml/l ではいずれの G-MU 濃度の浴においても、約 10 分で約 $3.9 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ に半減している。また、G-1 濃度が 1.0 ml/l では、G-MU 濃度が (a) 4 ml/l の場合は 30 分で $5.9 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ に低下し、(b) 8 ml/l の場合は 30 分で $4.4 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ に半減し、さらに (c) 16 ml/l の場合は 20 分で $4.1 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ に半減している。しかし、G-1 濃度が 1.5 ml/l 以上では、引張強さの低下は発現しなかった。すなわち、G-MU 濃度が高いほど引張強さは早く低下することが分かる。

以上の二つの図から、G-MU 濃度が 8 ml/l の場合、25℃ の常温付近での引張強さの経時変化 (Fig.6 (b)) と、95℃ における加速試験での経時変化 (Fig.7 (b)) とは、横軸（時間）の絶対値は異なるが、曲線の形が両者で酷似している。すなわち、G-1 濃度が 0.5 ml/l において、引張

強さが半減する時間は、常温付近の経時試験では 4 日（約 5,700 分）であるのに対して 95℃ の加速試験では 10 分であり、加速試験では常温付近よりも約 570 倍の速度で低下している。また、G-1 濃度が 1.0 ml/l においては、引張強さが半減する時間は、常温付近における経時試験では 21 日（約 30,000 分）であるのに対して 95℃ の加速試験では 30 分であり、約 1,000 倍の速度で低下している。したがって、温度を 25℃ から 95℃（差 70℃）に上昇させると、約 600 ~ 約 1,000 倍の速度で構造変化（結晶粒径の粗大化）が起こることが分かる。しかし、G-1 濃度が 1.5 ml/l 以上では引張強さは低下していない。この原因は、硬化剤から膜中に混入した何らかの元素が結晶成長のピン止め効果を発揮し、95℃ の加熱でも結晶粒径の粗大化が阻止されたため^{9, 10)}と考えられる。

G-MU 濃度を 8 ml/l とし、G-1 濃度を 1.0 ml/l とした浴において得られためっき皮膜について、各温度における引張強さが半減するまでの時間と、絶対温度の逆数の関係を検討した。その結果を Fig.8 に示す。この図より、引張強さが半減するまでの時間と絶対温度の逆数は良い直線性が成り立ち、これまでに報告されている再結晶における 50% 再結晶の時間 vs 絶対温度の逆数の関係¹³⁾に酷似し、本研究における引張強さの低下現象が結晶粒径の粗大化によることを裏付けている。このことから、経時試験における温度と引張強さの半減時間 (τ) との関係を次の (3) 式として示すことができる。

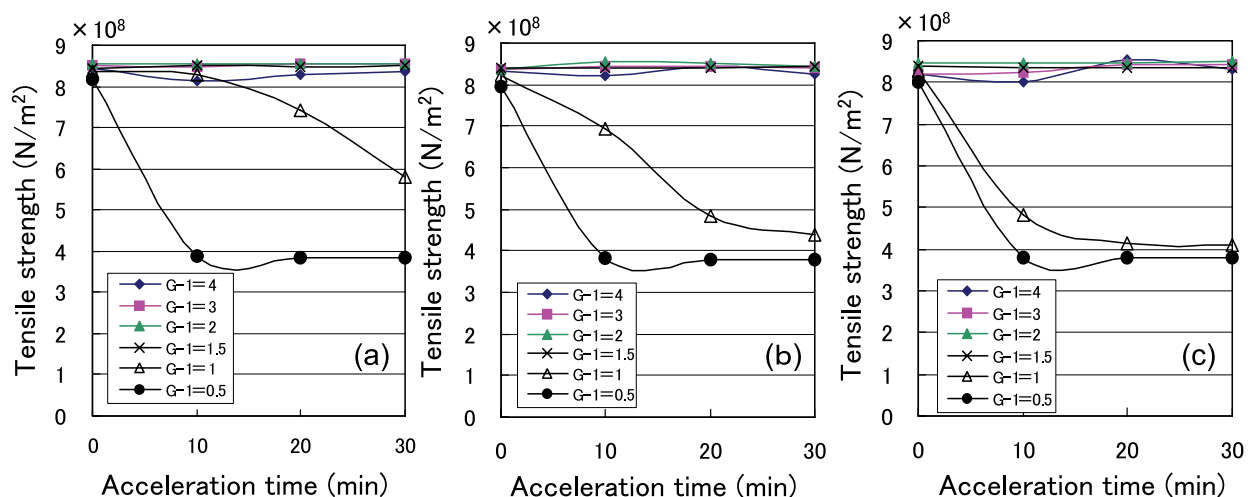


Fig.7 Changes of the tensile strength with soaking time in boiling water at 95℃ (acceleration experiment) when the concentration of G-1 varies from 0.5 to 4.0 ml/l.
 (a) Concentration of G-MU is 4 ml/l, (b) Concentration of G-MU is 8 ml/l,
 (c) Concentration of G-MU is 16 ml/l,

$$\ln t = -\ln A - Q_R/RT \quad (3)$$

ここで、 A は定数、 Q_R は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。この (3) 式から再結晶（結晶粒径の粗大化）の活性化エネルギー Q_R を求めると、22.5 kcal/mol であった。この値は 99.999% Cu の再結晶の活性化エネルギーである 22.4 kcal/mol¹³⁾ と良く一致している。

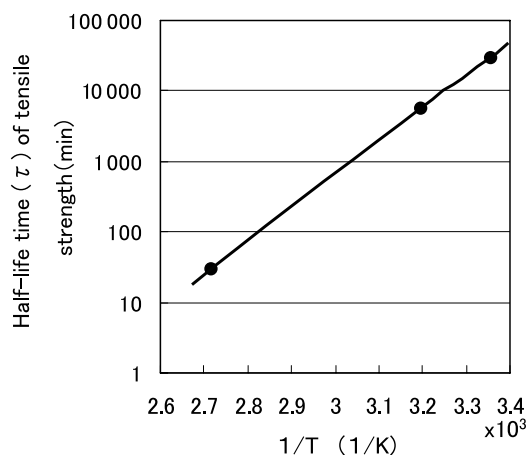


Fig. 8 Relationship between the half-life time of tensile strength by aging and the reciprocal of absolute temperature when the concentration of G-1 is 1.0 ml/l and that of G-MU is 8 ml/l.

3.4 皮膜物性と彫刻適性

Fig. 9 に、G-MU 濃度を 8 ml/l とし、G-1 濃度を 0.5 ~ 2.5 ml/l と変化させて電析を行ったシリンドーを 4 日経過後、機械的彫刻機 K304 に設置してセルを彫刻した時の網点面積率に対するセル容積の変化を示す。この図より、G-1 濃度が 0.5 ml/l のセル容積は、網点面積率が 50% 以上において、1.0 ml/l 以上のものより増加している。すなわち、網点面積率 50% 以上では、セル形状の変形が大きくなっていると言える。

Fig. 10 (a) に、G-MU 濃度を 8 ml/l とし、G-1 濃度を 0.5 ml/l とした場合のセル（ $\angle 0$: コンプレスト）の写真を示す。シャドウ（ドットパーセント 100%）、中間（同 60%）、およびハイライト（同 20%）においても、ダイヤモンド針の入る方向でのセル形状の変形は見られないが、これが抜ける方向では変形している。これに対して、G-1 濃度を 1.0 ml/l とした場合のセル（ $\angle 0$ ）の写真を (b) に示すが、シャドウ（ドットパーセント 100%）、中間（同 60%）、およびハイライト（同 20%）においても、ダイヤモンド針の入

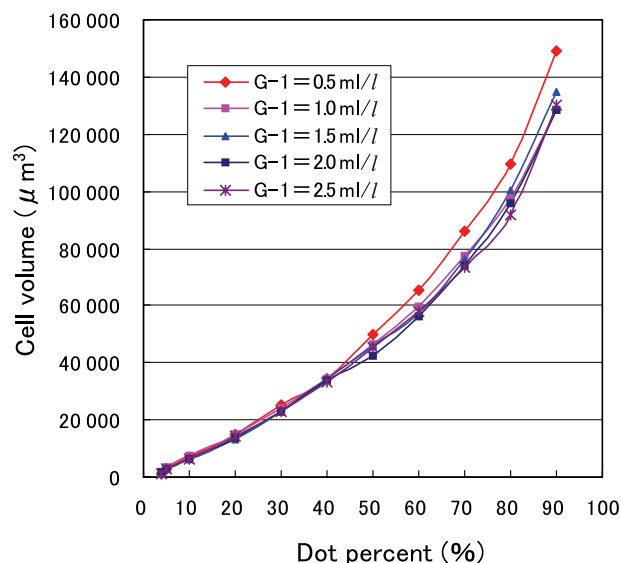


Fig. 9 Changes of the cell volume ($\angle 0$) with the dot percent when the concentration of G-1 varies from 0.5 to 2.5 ml/l and that of G-MU is 8 ml/l.

る方向と抜ける方向でもセル形状の変形が見られず良好である。その理由として、G-1 濃度が (a) 0.5 ml/l と低い場合、めっき直後の硬さは Hv206 であったものが 4 日経過すると Hv115 へと低下し、伸び率も 5.5% であったものが 6.2% に上昇した。しかし、G-1 濃度を (b) 1.0 ml/l 以上にすると、めっき後 4 日経過しても硬さと伸び率は変化しないためと考えられる。したがって、G-1 濃度の下限は 1.0 ml/l であると言える。

4. 結言

グラビア製版用電析銅めっきにおいて、市販添加剤であるコスモ G をめっき浴中に添加し、電流密度を 36 A/dm² としてめっきし、めっき皮膜の常温付近および 95℃ における引張強さ、伸び率、および硬さの経時変化について検討すると共に機械的彫刻適性との関連を調べ、次の結論を得た。

- ① めっき皮膜の硬さ、引張強さ、および伸び率などの初期値とその経時変化に影響する添加剤は、硬化剤である G-1 であることが分かった。
- ② 電流密度を 18 A/dm² から 36 A/dm² と高くしても、めっき直後の硬さ、引張強さ、および伸び率などの皮膜物性の違いはほとんどない。
- ③ 電析後 4 日経過した銅めっき皮膜の彫刻適性について検討した結果、G-1 濃度を 0.5 ml/l 添加した浴から得

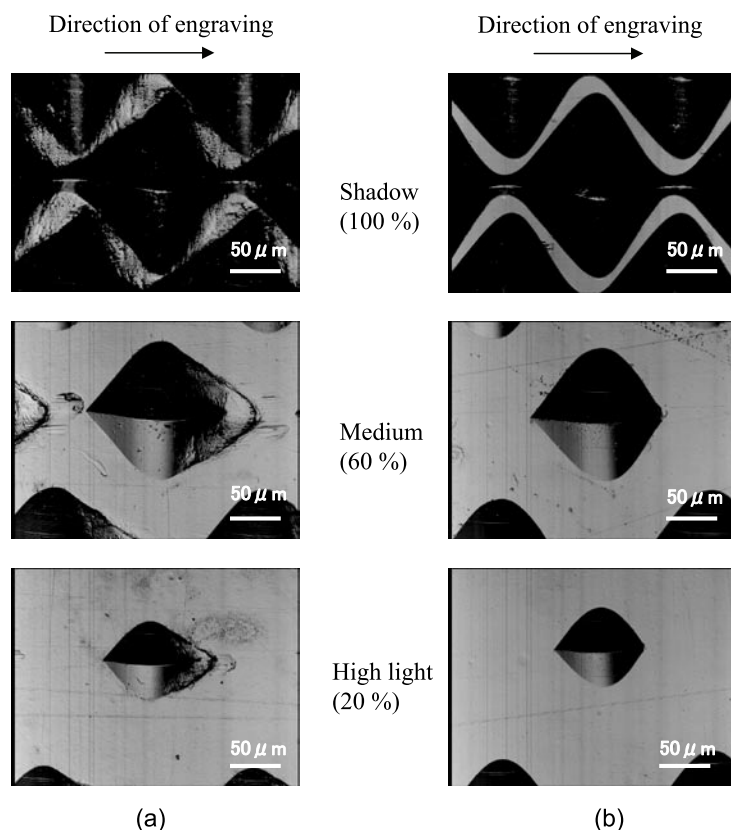


Fig. 10 Photographs of the engraved cell ($\angle 0$) after aging for 4 days at shadow (100%), medium (60%), and high light (20%) when the concentration of G-MU is 8 ml/l.
(a) Concentration of G-1 is 0.5 ml/l, (b) Concentration of G-1 is 1.0 ml/l

られた皮膜上のセル容積は、1.0 ml/l 以上の場合のセル容積に比較して増加し、彫刻適性が低下する。その原因は、G-1 濃度を 0.5 ml/l 添加した浴から得られた皮膜は、経時軟化（めっき皮膜の結晶粒径の粗大化）してセル形状が変形するが、それを 1.0 ml/l 以上添加することによって、経時軟化が阻止されるためであることが分かった。

- ④ 5℃, 25℃, 40℃, および 95℃ における引張強さの経時変化について検討した結果、時効温度の上昇に伴って軟化時間が早くなり、特に 95℃ での軟化は常温付近 (25℃) での軟化に比較して約 600 ～ 約 1,000 倍の速さで進行することが分かった。このことによって、経時軟化はシリンドラーの保管温度に依存することが分かった。

参考文献

- 1) 加工技術研究会編：“グラビア印刷便覧”，加工技術研究会，(1962) p.35.
- 2) 加工技術研究会編：“グラビア印刷便覧”，加工技術研究会，(1962) p.40.
- 3) 正木栄一：印刷雑誌，**54** [1]，31 (1971).
- 4) Von G.Micheal: *Metalloberfläche*, **32**, 430 (1978).
- 5) 松永英夫，井上 学：印刷雑誌，**61** [4]，38 (1978).
- 6) D.S.Stoychev, T.V.Tomov, I.B.Vitanova: *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 879 (1985).
- 7) 水本省三，縄舟秀美，広尾敬雄，芳賀正記：表面技術，**44**, 687 (1993).
- 8) 縄舟秀美，福田順成，水本省三，芳賀正記：表面技術，**46**, 834 (1995).
- 9) 阿部秀夫，中村喜美枝，島崎広美，茂木雅男，松永和夫，伊藤竜男，三浦雄一郎，渡辺 徹：日本印刷学会誌，**41**, 40 (2004).
- 10) 阿部秀夫，近藤 淳，渡辺 徹：日本金属学会誌，**68**, 884 (2004).
- 11) 阿部秀夫，伊藤竜男，松永和夫，渡辺 徹：日本印刷学会誌，**43**, 288 (2006).
- 12) 藤井 嵩：日本分析化学会第 51 回講演大会要旨集，(2002) p243.
- 13) 小原嗣朗：“金属組織学概論”，朝倉書店，(1987) p.113.