

# 電着法で作製したナノ結晶ステンレス薄膜の結晶子サイズの制御：

## 電着時間と攪拌速度の影響

Control of crystallite size of nanocrystalline stainless steel thin films formed by electrodeposition: Effect of deposition time and stirring speed

材料物理化学研究室

荒井 大輝

指導教員 高橋 昌男

東京工科大学 大学院 工学研究科 サステイナブル工学専攻

キーワード：電着，めっき，ステンレス，ナノ結晶金属，

### 1. 諸言

ステンレス薄膜の結晶子サイズを微小化し、ナノ結晶薄膜にすることで、高い耐久性や強度が得られる。様々なナノ結晶ステンレス薄膜作製法中で、電着法は省エネルギープロセスであり作製が簡便であるという特徴がある。しかしながら、反応浴中における不安定な  $\text{Cr}^{3+}$  イオン加水分解ポリマーの形成や電流効率の低下、マイクロクラックの発生などの影響のため、電着法による実用的な製膜技術は未だ確立されていない。マイクロクラックについては、周期的にオンオフ通電を繰り返して電着を行うことで、その発生を抑制できる報告がある[1]。また、結晶子サイズを 20 nm 程度に制御することで、ステンレス薄膜の硬度を高くできる報告がある[2]。表面微細構造を制御したナノ結晶ステンレス薄膜を作製することで、クラックが少なく、付着力が強く、硬度や耐久性があるステンレス薄膜を得ることができると考えた。電着で表面にナノ結晶ステンレスを製膜することで、製品の過剰な重量増加を抑えることができる考えている。

### 2. 実験

研磨紙で鏡面研磨した銅シートを作用極に、白金シートを対極に用いた二極系の電気化学セルを

構築した(図1)。作用極槽には長谷川らの方法[3]で調製した電解液を、対極槽には飽和 KCl 溶液を入れ、両槽間を寒天塩橋で繋いだ。また、Ag/AgCl 参照電極を用いて反応中の印加電圧を測定した。反応面積は  $1\text{cm}^2$  に制限し、電着は  $0.1\text{ A/cm}^2$  の定電流制御で行った。マイクロクラック抑制のために、周期的なオンオフ通電(通電時間: 10 s、遮断時間: 5 s)を行った。電着中にはマグネチックスターラーを用いて溶液を 200 rpm~500 rpm の範囲で攪拌した。作用極槽の容器内径は 40 mm  $\phi$ 、溶液量は 50 mL とした。

得られた薄膜の構造解析に X 線回折、表面の観察・表面の元素分析に SEM/EDS、膜厚測定に表面粗さ計を使用した。

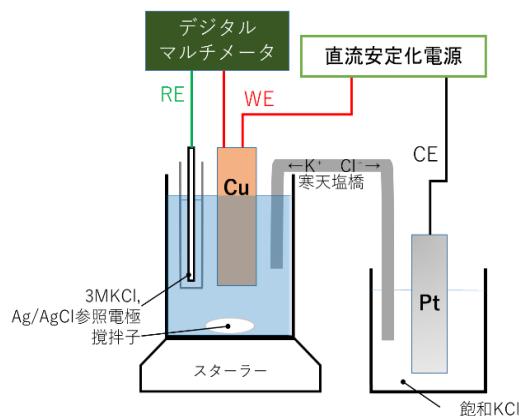


図1 電着を行ったセルの装置構成

### 3. 結果

図2は電着時間に対してプロットした生成膜の膜厚と結晶子サイズである。攪拌速度によらず、20分の電着時間までは膜厚は電着時間とともに直線的に増加した。200 rpmの攪拌速度の場合には、20分以降も電着時間の増加に伴い直線的に膜厚が増加した。一方、250 rpm以上の攪拌速度の場合には、電着時間が増加しても膜厚の増加は殆ど認められなかった。電着時間に対する印加電圧の変化は、攪拌速度にかかわらずほぼ同じ挙動をしており、250 rpm以上の攪拌速度の場合に長時間の電着で膜厚速度が低下する原因は現在検討中である。

生成膜のXRD回折線の半価幅からシェラーの式を用いて見積もった結晶子サイズは、電着時間が増加すると減少した(図2b)。200 rpmまたは300

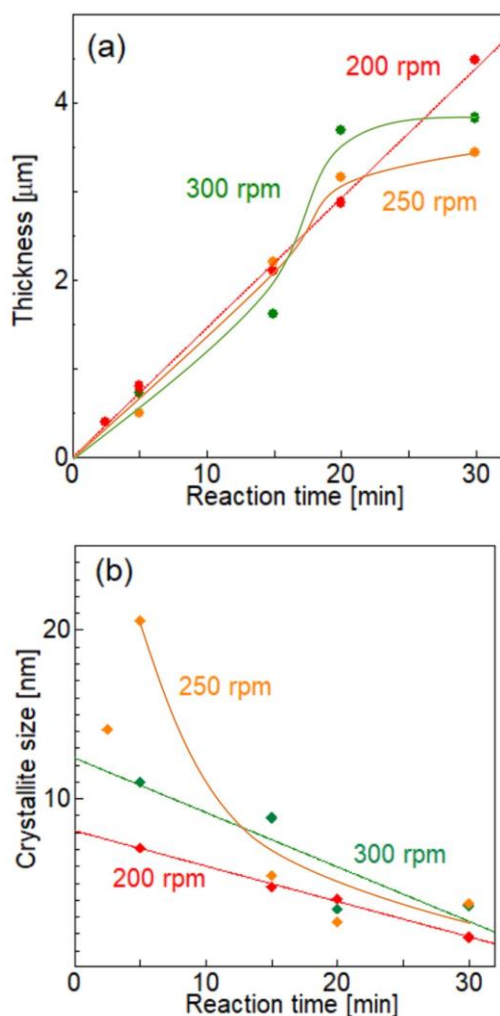


図2 電着時間に対する膜厚(a)と結晶子サイズ(b)の変化。図中の数値は攪拌速度。

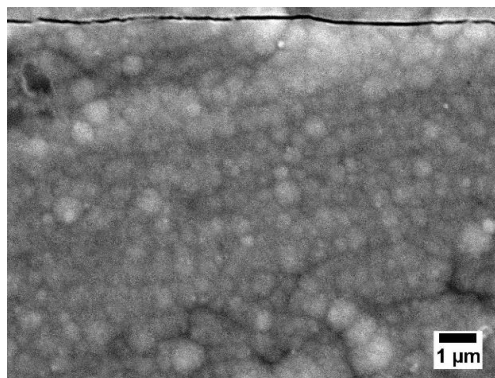


図3 電着試料表面のSEM画像：反応時間5分間、攪拌速度250 rpm

rpmの攪拌速度で作製した薄膜の結晶子サイズは電着時間に対して直線的な減少を示した。攪拌速度250 rpmの条件では、生成膜の膜厚は電着時間が5分になるまで電着時間の増加とともに増加し、その後急激に減少した。特異的に見えるこの挙動については再現性があり、原因については現在検討中である。一方、攪拌速度250 rpmで5分間の電着を行った薄膜では結晶子サイズは20.6 nmであり、高い硬度が期待される結晶子サイズ(~20 nm)の薄膜を作製できたと結論した。

攪拌速度250 rpmで5分間の電着により作製した薄膜のSEM観察を行った(図3)。球状粒子が凝集し、部分的にクラックが生じていた。EDS分析の結果、SUS304におけるCr、Ni組成(Cr18%、Ni8%)よりもNi量が多く(ほぼ2倍の濃度)含まれた膜が成長していることが分かった。

今後、高い硬度を有したステンレス薄膜の作製のために、スケールアップした場合における検討や薄膜中のNi濃度の制御の検討が必要である。

### 4. 参考文献

1. V. Meinhold et. al., *Coatings*, 12, 56 (2022).
2. M. Hasegawa, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 26375 (2014).
3. J. R. Greer, J. T. M. De Hosson, *Prog. Mater. Sci.*, 56, 654 (2011).