

# 耐摩耗性Cr-Co-Niミディウムエントロピー合金の環 境調和型電気めっき

京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻  
准教授 深見 一弘

2025年1月23日

■ Cr(VI) を用いた硬質クロム電気めっき

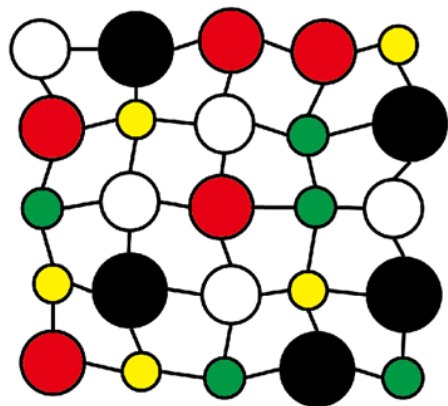
耐摩耗性と耐食性を付与する表面処理技術

全世界で硬質クロムめっきが用いられている（競合技術は存在せず）

有毒な Cr(VI) は使用規制の対象

▶ Cr(VI) を用いない代替技術のニーズ

■ ハイエントロピー（HEA）・ミディアムエントロピー合金（MEA）



✓ ほぼ等原子比率      ✓ 単相固溶体を形成

歪んだ結晶格子による高強度と優れた靱性

CrCoNi MEA は最も優れた強度靱性バランス

B. Gludovatz et al., *Nat. Commun.* **2016**, 7, 10602.

CrCoNi MEA は SUS304 より優れた耐食性

A. Wetzel et al., *Appl. Surf. Sci.* **2022**, 601, 154171.

目的

Cr(VI) を用いない CrCoNi MEA の電気めっき技術の確立

■ 硬質クロムめっき代替を目指す CrCoNi MEA 電気めっき



■ 学術的波及効果

相分離した電解液を用いる電気化学の基礎的理解

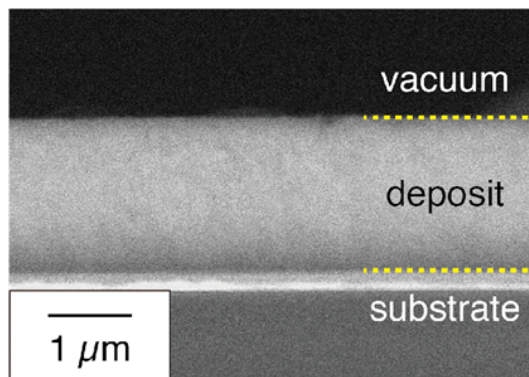
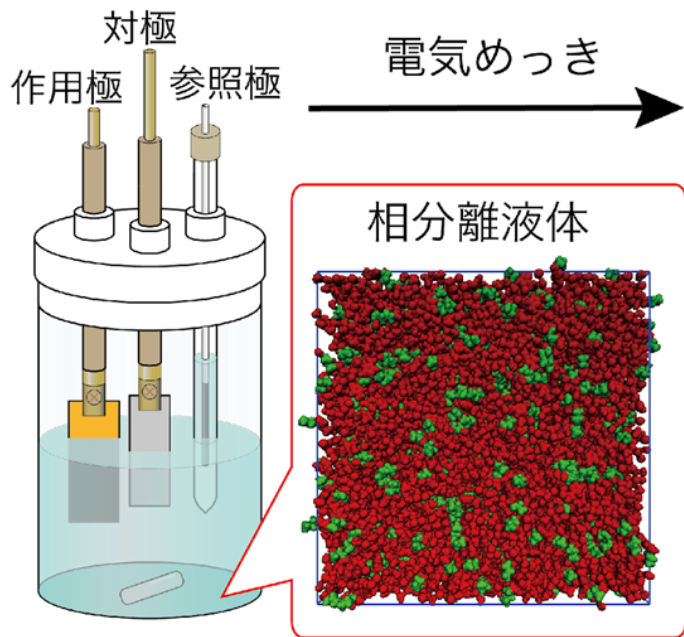
▶ 幅広い構成元素からなる多元合金の設計、応用範囲の拡大

■ 経済的波及効果

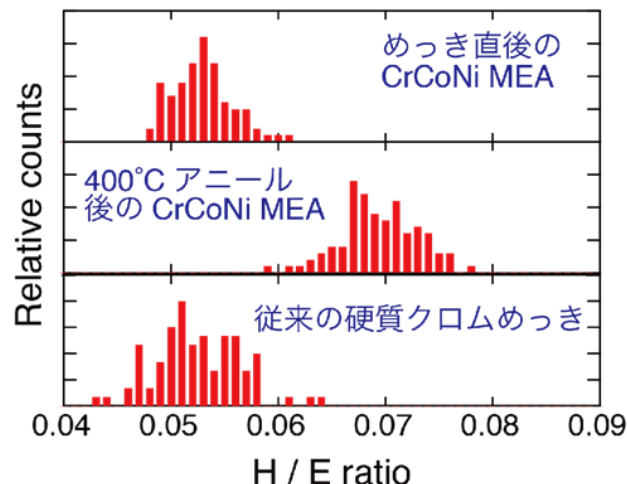
電気自動車や航空宇宙産業での摺動部材のニーズ拡大 (成長率 4%)

▶ 世界規模での硬質クロムめっき代替技術のニーズ

■ 技術シーズの内容・特徴・研究成果 (京都大学単願、PCT 出願済み)



- ✓ CrCoNi MEA の電気めっきに成功
- ✓ 極めて平滑な被膜



- ✓ めっき直後で硬質クロムと同程度の耐摩耗性
- ✓ 焼鈍処理で硬質クロムを超える耐摩耗性

**硬質クロムめっきを超える耐摩耗性コーティング**

■ 従来技術との比較

無毒な Cr(III) を用いた電気めっき → 装飾用での利用のみ

濃厚 Cr(III) 水溶液を用いた電気めっき → 硬度が低く、作業環境が悪い

Ni-P 電気めっき → 硬度が硬質クロムの 1/3 程度しか得られない

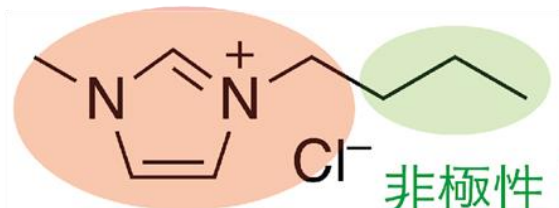
## Problem

優れた特性に不可欠なクロムを含む HEA や MEA の電析が困難

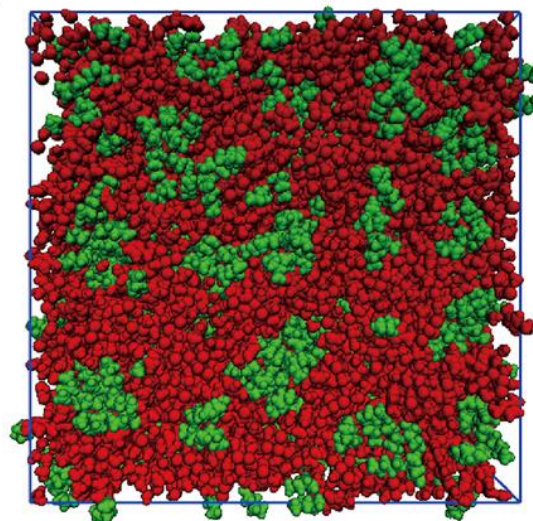


イオン液体（アルキルイミダゾリウムクロリド）

極性ドメイン



非極性ドメイン



三次元網目状構造

Advantage クロム単体の電析はすでに報告あり

構造を保ったまま高濃度の金属イオンを含有できる

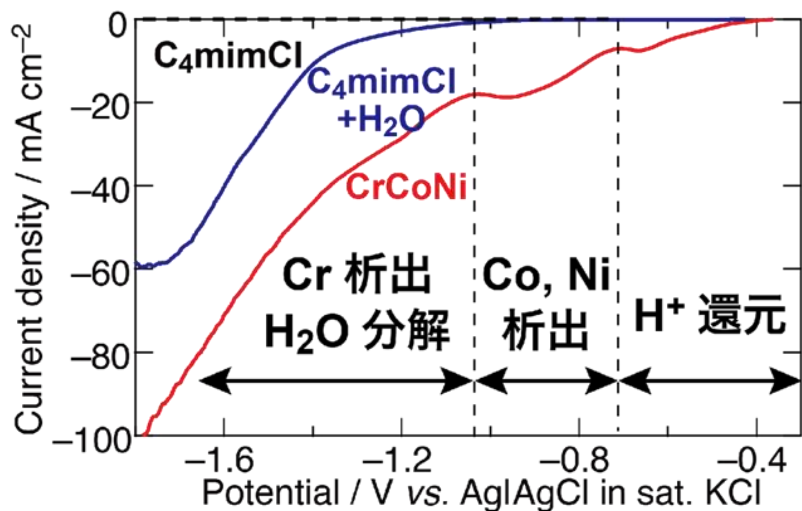


◆ 電解液組成

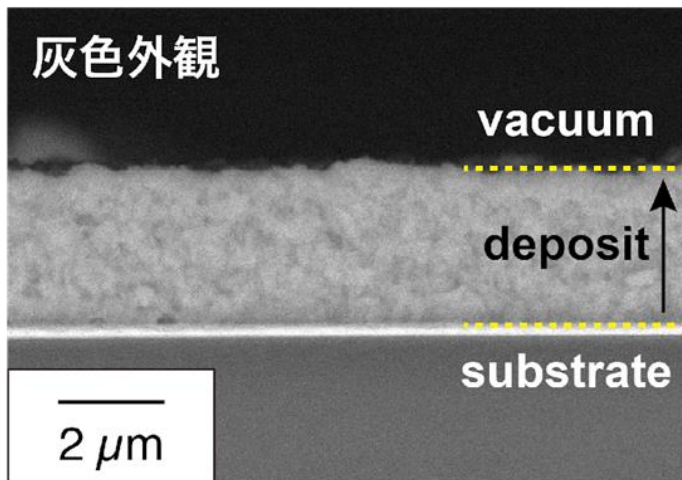
	C <sub>4</sub> mimCl	H <sub>2</sub> O	CrCl <sub>3</sub>	CoCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	HCl
モル比	6	45	1	1	1	2	x

◆ 電析物外観

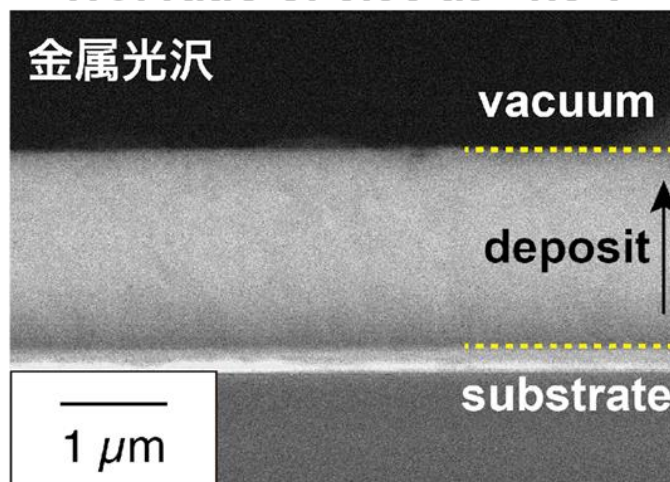
	HCl のモル比 x			
	0	0.06	0.30	0.60
-1.1 V	金属光沢	不動態化	灰色	剥離
-1.2 V	金属光沢	金属光沢	灰色	灰色
-1.3 V	不動態化	金属光沢	金属光沢	剥離
-1.4 V	灰色 & 黒色	黒色	金属光沢	やや剥離
-1.5 V	黒色	黒色	黒色	金属光沢
-1.6 V	黒色	黒色	黒色	灰色



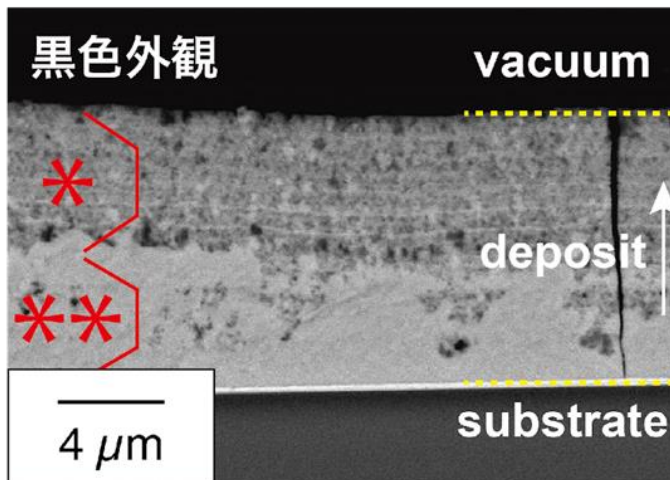
HCl ratio of 0.60 at  $-1.2$  V



HCl ratio of 0.06 at  $-1.3$  V



HCl ratio of 0.06 at  $-1.6$  V



金属光沢：均一かつ緻密で Cr, Co, Ni が全て含まれる

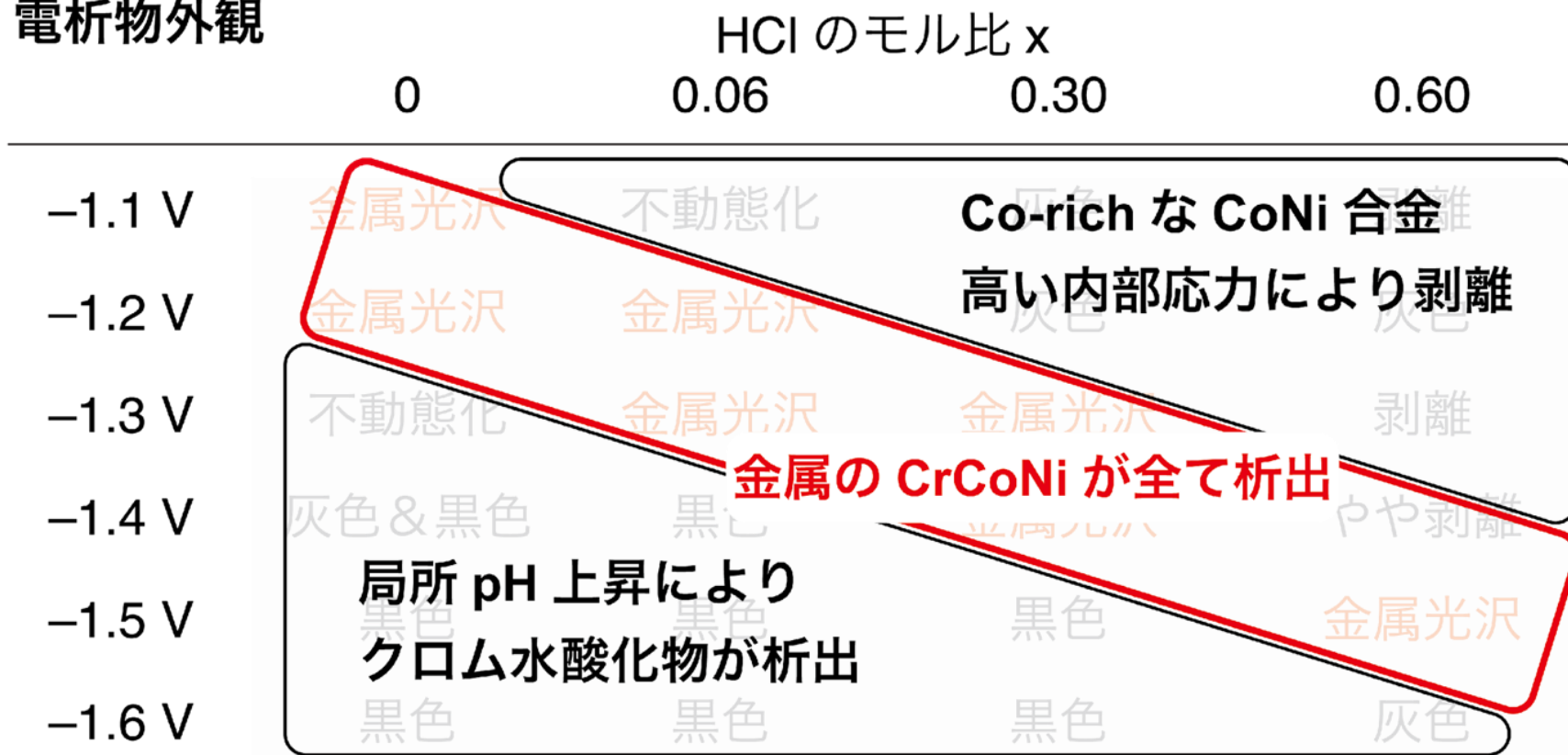
灰色外観：電析膜内部にボイド形成, Co-rich な CoNi 合金

黒色外観：クロム水酸化物 (\*の領域) が共析

## SEM-EDS による組成分析

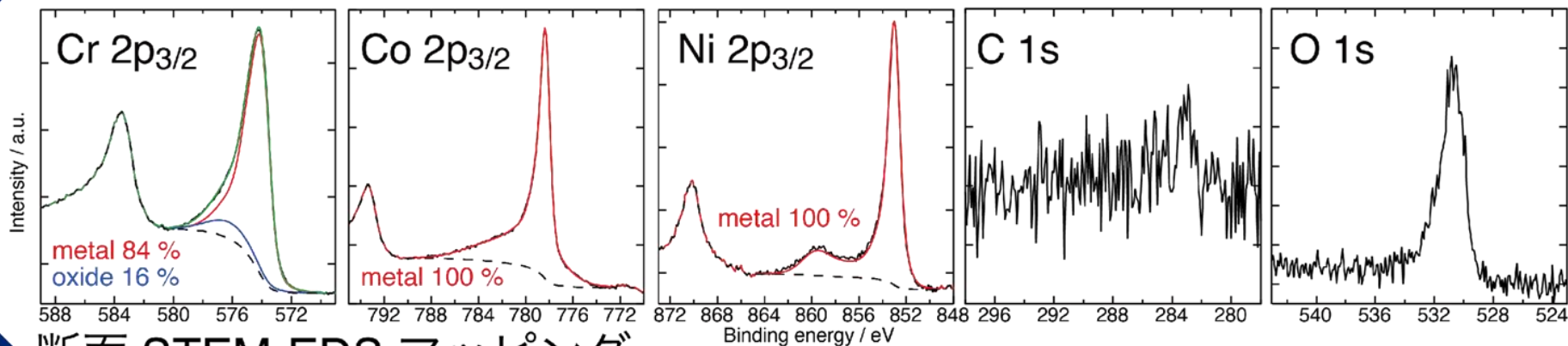


### ◆ 電析物外観

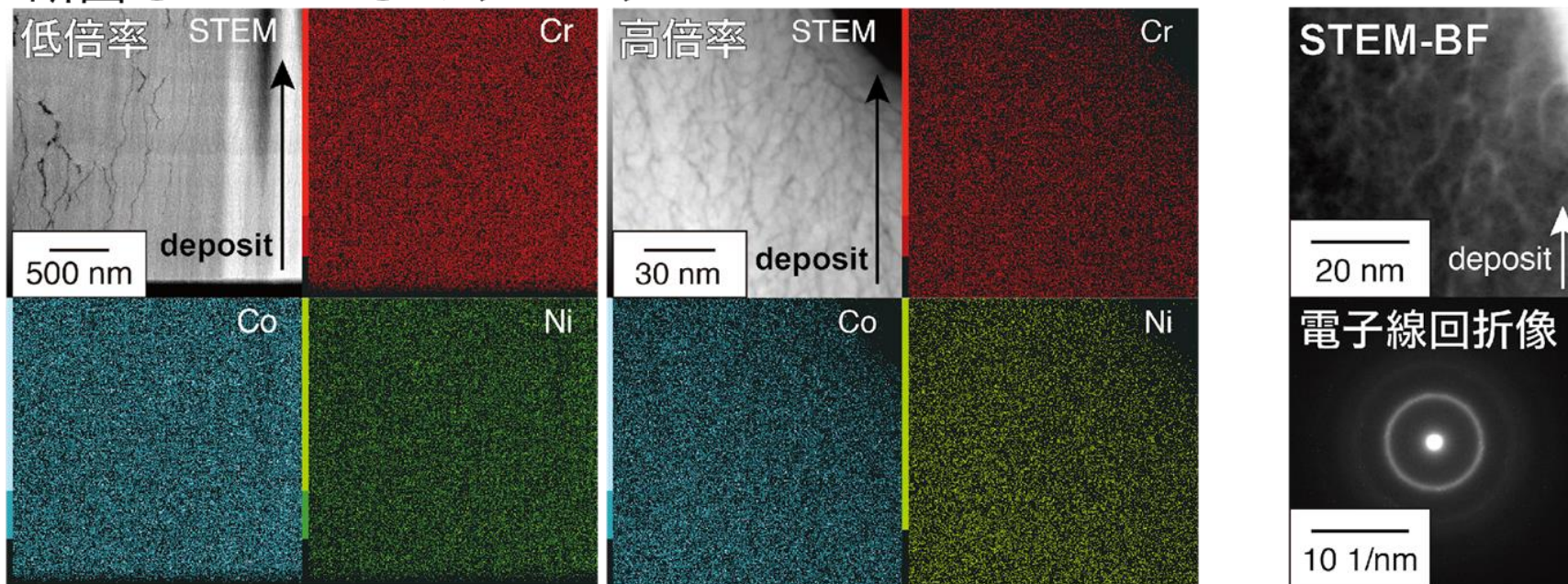




◆ Ar スパッタ後の XPS 測定

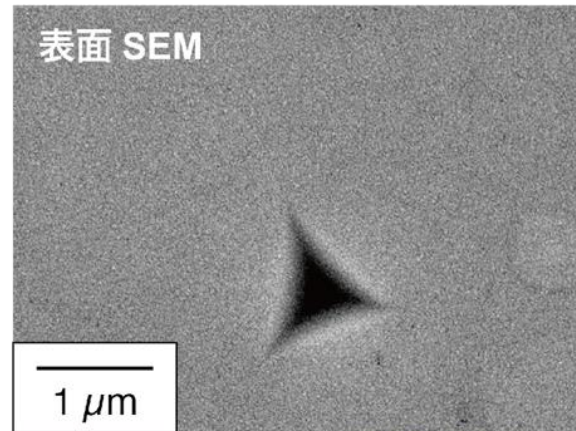


◆ 断面 STEM-EDS マッピング

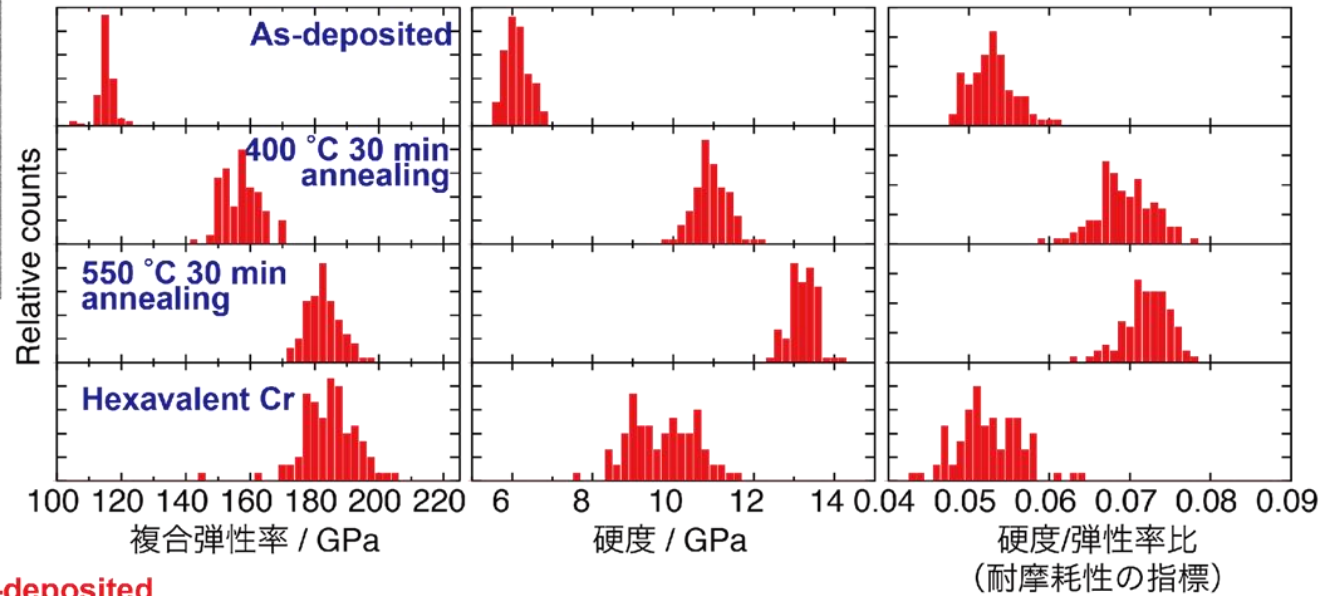
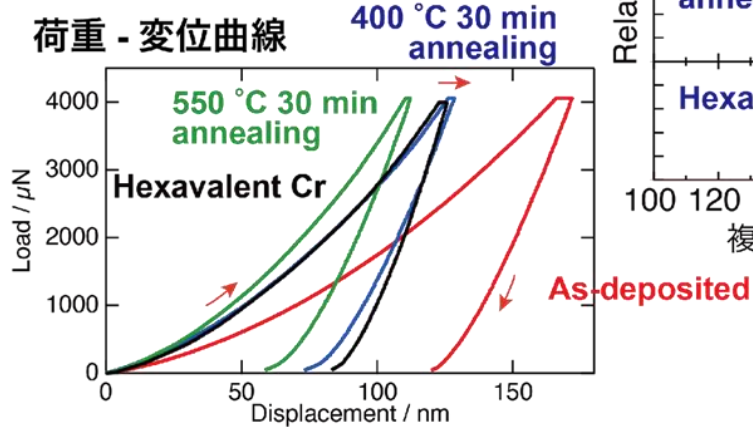


各構成元素は均一に分布, Cr-Co-Ni=38:41:21 ( $\Delta S = 1.06 R$ )

10 nm 以下の FCC ナノ結晶の集まり



### 100点について測定した結果のヒストグラム



弾性率・硬度はともにアニールにより向上

硬度 / 弾性率比は電析したままの CrCoNi MEA で六価クロムめっきと同等  
 アニール後の CrCoNi MEA は六価クロムめっきより優れた硬度・耐摩耗性

試料	成膜手法	微細組織	粒径	硬度 (換算)	Ref
<b>As-deposited CrCoNi</b>	電析	FCC	< 10 nm	<b>6.2 GPa</b>	<b>本研究</b>
<b>550 °C 30 min annealed CrCoNi</b>	電析	FCC+HCP	~20 nm	<b>13.3 GPa</b>	<b>本研究</b>
CrCoNi	レーザー クラッディング	FCC	19.3 μm	265.3 HV (~2.8 GPa)	Y. Liu <i>et al</i> , <i>Surf. Coatings Technol.</i> <b>476</b> , 130253 (2024).
CrCoNi-TiC	レーザー クラッディング	FCC+TiC	8.7 μm	315.9 HV (~3.3 GPa)	同上
CrCoNi-SiC	レーザー クラッディング	FCC+SiC	6.6 μm	321.8 HV (~3.4 GPa)	同上
CrCoNiTi	レーザー クラッディング	BCC+Cr <sub>2</sub> Ti (Laves phase)	4.8 μm	762 HV (~8.1 GPa)	K. Xiang <i>et al</i> , <i>Opt. Laser Technol.</i> <b>145</b> , 107518 (2022).
CrCoNi	アーク溶解	FCC	1.0 μm	340 HV (~3.6 GPa)	Z. Wu <i>et al</i> , <i>Intermetallics</i> <b>46</b> , 131 (2014).



試料	アニール	微細組織	硬度	弾性率	硬度 / 弾性率比	Ref
CrCoNi	なし	FCC	<b>6.2 GPa</b>	116 GPa	<b>0.053</b>	<b>本研究</b>
CrCoNi	550 °C 30 min	FCC+HCP	<b>13.3 GPa</b>	184 GPa	<b>0.072</b>	<b>本研究</b>
FeCoNi	なし	FCC	4.8 GPa	135 GPa	0.036	M. J. R. Haché <i>et al</i> , <i>J. Alloys Compd.</i> <b>899</b> , 163233 (2022).
FeCoNi	300 °C 1 h	FCC	5.5 GPa	140 GPa	0.039	同上
CrFeNi	なし	非晶質	5.4 GPa	100 GPa	0.054	同上
CrFeNi	550 °C 30 min	FCC+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + α-Cr	8.5 GPa	135 GPa	0.063	同上
FeCoNiMo	なし	非晶質	5.3 GPa	126 GPa	0.042	M. J. R. Haché <i>et al</i> , <i>J. Alloys Compd.</i> <b>952</b> , 170026 (2023).
FeCoNiW	なし	非晶質	5.3 GPa	113 GPa	0.047	同上
FeCoNiMoW	なし	非晶質	4.6 GPa	103 GPa	0.045	同上

ランダム初期配置を生成



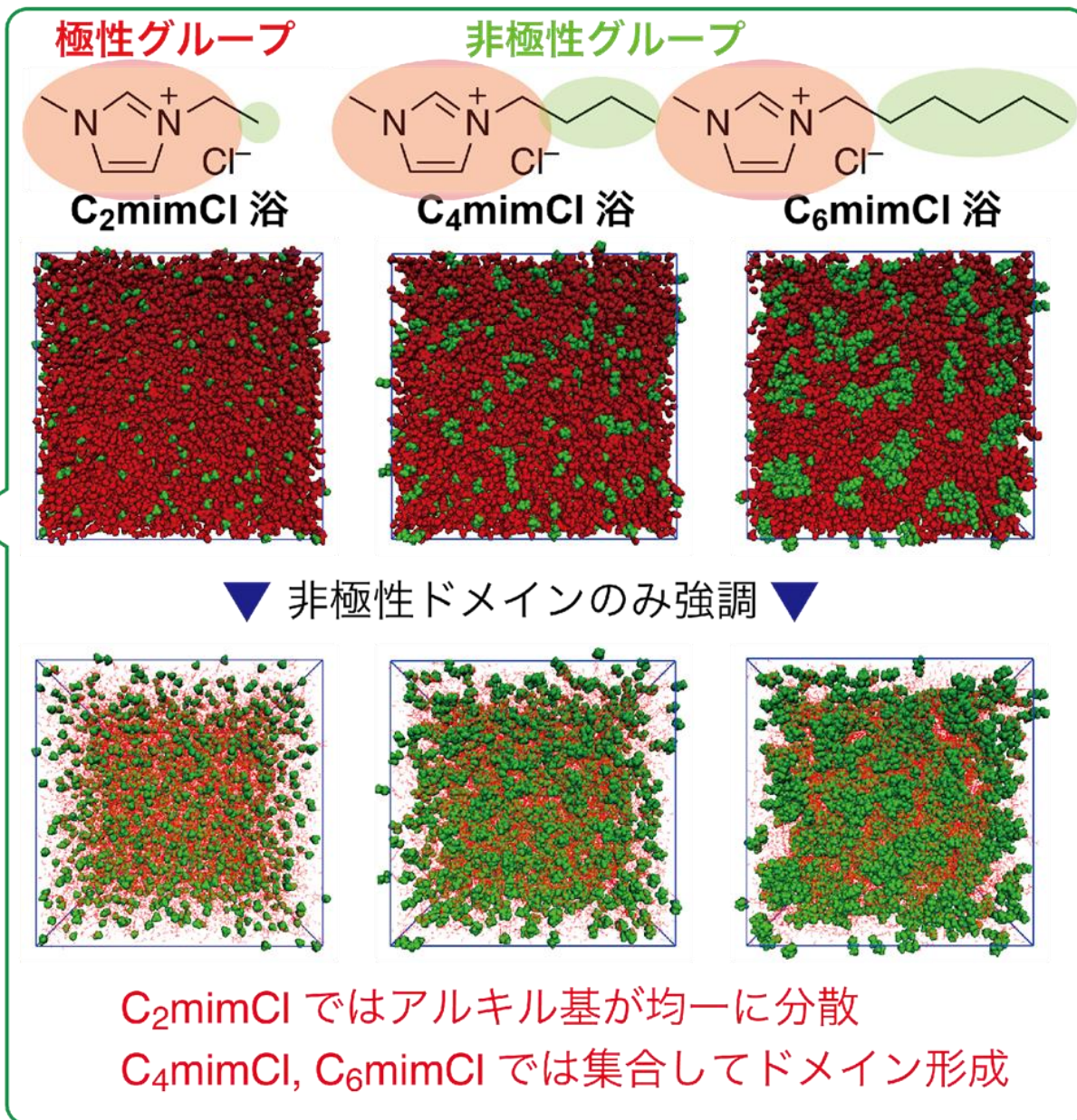
エネルギー最小化, NVT,  
NPT で平衡化



本番の MD を NVT で実行



ドメイン分析, SAXS 計算





# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 規制対象であるCr(VI)を用いずに、現行の硬質クロムめっきを超える耐摩耗性を持つCrCoNi MEA電気めっきを可能にした。
- ミクロ相分離する液体を電気めっき用の電解液とすることで多元系合金であっても容易に組成制御できることを実証した。
- 合金めっきの多元化によって、機能設計の探索範囲が大幅に拡大した。 → 機械学習との新たな連携に期待

# 想定される用途

- Cr(VI)を用いた硬質クロムめっきの代替となる被膜としての利用が期待される。
- 耐摩耗性を高めることで被膜を薄膜化し、より軽量な耐摩耗被膜として利用できる。
- 構成元素を「増やす」あるいは「組み合わせを変える」ことで硬質化以外の機能をもつ被膜の設計が期待できる。

# 実用化に向けた課題

- ラボスケール（2 cm x 2 cm）程度の面積に対してCrCoNi MEAの電析が可能であることを確認済み。
  - 大面積への電気めっきについては未検討
- 元素の組み合わせについては、幾つか検討済み。
  - 任意の組み合わせで電気めっきできるか未検討
  - 非水系を用いて電析される金属への適応性は未検討

# 企業への期待

- ラボスケールからのスケールアップに共同で取り組んでくださる方々との連携を期待しています。
- 現行の硬質クロムめっきをCrCoNi MEAへと世界にさきがけて置き換えを目指す方々との連携を目指しています。
- 宇宙産業など、グラム単位で重量削減を目指す分野で、耐摩耗被膜の膜厚低減と軽量化に取り組む方々との連携も歓迎します。

# 企業への貢献、PRポイント

- 有毒なCr(VI)を用いず、現行の硬質クロムめっきを超える耐摩耗性と耐食性をもつ表面コーティングが可能です。
- Cr(III)を用いることで、RoHS指令を回避した耐摩耗被膜の電気めっきが可能です。
- 導入に際して必要な分析などの十分なバックアップ体制を構築します。



# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 多元系合金めっき膜の生成方法
- 出願番号 : 特願2023-025550
- 出願人 : 京都大学
- 発明者 : 深見一弘、村上勇樹、邑瀬邦明

# お問い合わせ先

京都大学  
成長戦略本部 イノベーション領域

e-mail [ip-eng@saci.kyoto-u.ac.jp](mailto:ip-eng@saci.kyoto-u.ac.jp)