

濃厚塩化カルシウム水溶液からの硬質3価クロムめっき

吉兼 祐介^{a,*}, 瀬戸 寛生^a, 片山 順一^a, 長尾 敏光^a,
大澤 燎平^b, 北田 敦^b, 邑瀬 邦明^b

^a 奥野製薬工業(株) (〒 538-0044 大阪府大阪市鶴見区放出東 1-10-25)

^b 京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻 (〒 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町 36-1)

Hard Trivalent Chromium Plating from a Concentrated Calcium Chloride Aqueous Solution

Yusuke YOSHIKANE^{a,*}, Hiroki SETO^a, Jun-ichi KATAYAMA^a, Toshimitsu NAGAO^a, Ryohei OOSAWA^b,
Atsushi KITADA^b, and Kuniaki MURASE^b

^a Okuno Chemical Industries Co., Ltd. (1-10-25, Hanaten-higashi, Tsurumi-ku, Osaka-shi, Osaka 538-0044)

^b Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University (36-1, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

A hard chromium plating technique was established using trivalent chromium chloride with a highly concentrated calcium chloride aqueous solution. The obtained films show dense and uniform microstructure, high hardness of 1000 HV and good wear resistance, which are comparable to those of conventional hexavalent chromium plated film. The hardness properties showed little thermal degradation, in contrast to the case of hexavalent chromium film. The carbon content was one magnitude lower than that of a conventional trivalent chromium bath containing carboxylic acids. The lack of thermal degradation of film hardness might derive from the inhibited particle growth resulting from the low carbon content and the high oxygen content. The current efficiency was 60-70%, much higher than those of hexavalent chromium plating and conventional trivalent chromium plating. Because trivalent chromium plating technique using a highly concentrated calcium chloride aqueous solution produces excellent film characteristics and productivity, this plating technique is anticipated as a technology underpinning the industrial production of hard chromium plating.

Keywords : Trivalent Chromium Plating, Hard Chromium Plating, Crystalline Chromium, Concentrated CaCl₂ Solution, Current Efficiency

1. 緒 言

クロムめっき皮膜は硬度、耐摩耗性、耐食性などの点で優れた特性を有し、幅広い工業製品に利用されている。代表的なクロムめっき浴はサージェント浴であるが、高濃度の6価クロムを含有しており毒性が高く環境負荷が大きい。このことから毒性の低い3価クロムを用いる代替技術が要望されており、このうち膜厚の薄い装飾用途の3価クロムめっき浴はすでに開発され実用化している^{1),2)}。これに対して、一般に硬質クロムと呼ばれる硬度や耐摩耗性が求められる用途に関しては、3価クロムめっき皮膜の皮膜物性や製膜速度は不十分であり、6価クロムめっき代替技術としては完成されていない。

3価クロムめっきは、めっき浴中に含まれる錯化剤などの影響により皮膜中に炭素が過飽和に共析することで、非晶質構造のクロム相を示す。熱処理により平衡相である金属クロム微結晶と結晶性炭化物の混相^{3)~8)}となり、硬いがもろいめっき皮膜となる傾向にある。このため、硬質クロムとして満足する性能を得ることができない。

さらに、クロムの標準電極電位(Cr³⁺/Cr)は-0.744 V vs. SHE (標準水素電極基準)と卑な金属であり、電析時に水素

発生を伴い電流効率が低い。電流効率を向上させる目的で電位窓の広い有機溶媒^{9),10)}やイオン液体^{11)~16)}を用いた3価クロムめっき浴についての報告はあるが、炭素混入による性能低下、有機溶媒の引火性、廃液処理コスト、材料コストなどを考慮すると実用化は困難である。

こうした背景のもと、ごく最近塩化カルシウムまたは塩化リチウムなどの金属塩の濃厚水溶液を溶媒に用いた3価クロムめっきが報告された¹⁷⁾。塩化カルシウムまたは塩化リチウムの濃厚水溶液は、多くの水分子がカルシウムイオンまたはリチウムイオンに配位した構造を有し、溶液中の自由水が少ない。このため水の分解が抑制されることにより電流効率が向上する。また、高活量の塩化物イオンに由来する高い錯形成能のため、有機錯化剤を使用せずとも金属クロムの電析が可能となる。従って、水素発生および炭素共析の抑制が可能となり、電流効率の向上および結晶性クロムの電析が実現されている。

既報¹⁷⁾で用いられた塩のうち特に塩化カルシウムは、融雪剤としても大量利用されていることから推察されるように安価な工業薬品であり排水基準もない。しかし、既報¹⁷⁾の塩化カルシウム系電析浴では得られる皮膜に外観不良が認められており、硬度や耐摩耗性などの基礎的な皮膜特性も明らかになっていなかった。今回我々はノニオン系界面活性剤の

* E-mail : y-yoshikane01@okuno.co.jp

添加による外観の改善と得られためっき皮膜の特性について報告する。

2. 実験方法

2.1 めっき浴組成およびめっき皮膜の製膜方法

塩化クロム(III) 6水和物を 0.75 mol dm^{-3} , 塩化カルシウムを 4.68 mol dm^{-3} , ホウ酸を 0.49 mol dm^{-3} , およびノニオン系界面活性剤を水に溶解させたものをめっき浴(以後、濃厚塩化カルシウム浴)とした。めっき膜厚、製膜速度算出時のめっき条件は、浴温を 40°C , 陰極電流密度を $4\sim 8 \text{ A dm}^{-2}$, 電解時間を $10\sim 120$ 分間とした。次項のめっき皮膜の解析・物性評価には陰極電流密度 6 A dm^{-2} , 電解時間 60 分間にて製膜した皮膜を用いた。なお、めっき時に攪拌は実施せず、陽極にはカーボン電極 ($65 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times t 3 \text{ mm}$) を用いた。

めっきの下地基板には冷間圧延鋼板 ($65 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times t 0.3 \text{ mm}$) を用いた。めっきの前処理としては、脱脂(奥野製薬工業㈱製, エースクリーン 801, 50°C , 3 分間), 水洗, 酸活性 (35% 塩酸 200 ml dm^{-3} , 室温, 1 分間), 水洗を行った。その後、めっき浴に浸漬後、電流密度 2 A dm^{-2} で 1 分間陽極電解した後に試験片を陰極としてめっきを開始した。

皮膜特性の比較対象として、クロム酸 250 g dm^{-3} , 硫酸 2.5 g dm^{-3} , クロム(III)イオン 3 g dm^{-3} から成る 6 価クロムめっき浴(サージェント浴), およびクロム源塩に硫酸クロム(III), 錯化剤にカルボン酸化合物, pH 緩衝剤にホウ酸等を用いた 3 価クロムめっき浴¹⁸⁾(以後、カルボン酸浴)から製膜した皮膜を用いた。めっき時の条件は、6 価クロムめっきは浴温を 55°C , 陰極電流密度を $20\sim 40 \text{ A dm}^{-2}$ (次項のめっき皮膜の解析・物性評価時は 40 A dm^{-2}), 電解時間を 60 分間とし、カルボン酸浴からの 3 価クロムめっきは浴温を 35°C , 陰極電流密度を 15 A dm^{-2} , 電解時間を 120 分間とした。

製膜しためっき皮膜の熱処理は、 200 および 300°C では送風低温乾燥器(アドバンテック製, DRM420DB), 400 , 500 および 600°C では高温昇温電気炉(モトヤマ製, SK-2030D)を用いて、保持時間 1 時間、大気雰囲気下にて行った。

2.2 めっき皮膜の解析・物性評価

めっき皮膜の表面および断面形態は電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM)(日本電子製, JSM-7900F)で評価した。めっき皮膜の化学状態は X 線光電子分光法(XPS)(アルバック・ファイ製, PHI 5000 VersaProbe III)で評価した。XPS 分析の X 線源には $\text{AlK}\alpha$ を使い、めっき皮膜の深さ方向分析は SiO_2 換算 3 nm min^{-1} のスパッタ速度を有するアルゴンイオンガ

ンを用いて、1 分間のスパッタ毎に分析を 10 回繰り返し、結合エネルギー値は最表面の汚染炭化水素の C1s スペクトルのピーク位置を 284.8 eV として補正した。めっき皮膜中に存在する微量の炭素および酸素の分析は、陽極電解を行わずにめっきを施した後、試験片から剥離しためっき皮膜を炭素・硫黄分析装置および酸素・窒素・水素分析装置を用いた燃焼法(LECO ジャパン合同会社製, CS-844 および ONH-836)により測定した。

結晶構造は同様に試験片から剥離しためっき皮膜をめのう製の乳鉢と乳棒を用いて粉末状にし、X 線源に $\text{CuK}\alpha$ を用いた粉末 X 線回折(XRD)法(リガク製, RINT-2200)で測定することにより評価した。めっき皮膜の皮膜硬度は、ビッカース硬度計(ミットヨ製, HM-200)を用いて皮膜の断面方向より荷重 50 gf の条件で測定した。めっき皮膜の耐摩耗性は、スガ摩耗試験機(スガ試験機製, NUS-ISO3)を用いて荷重 2000 gf , 研磨紙 #240, 往復回数 500 回の摩耗試験後、試験片の重量減少量(摩耗量)を測定することで評価した。めっき皮膜の摩擦係数は荷重変動型摩擦摩耗試験機(新東科学製, トライボギア HSS-2000)(測定子 $10 \text{ mm}\phi$ SUS ボール)を用いて荷重 100 gf , 摺動速度 5 mm s^{-1} , 摺動距離 15 mm の条件で測定した。また、荷重 500 gf , 往復回数 50 回の摩耗試験後のめっき皮膜の表面形態を FE-SEM で評価した。

2.3 めっき浴の化学種の状態

めっき浴中の化学種の状態は、めっき液を紫外可視分光光度計(日立製作所製, U-3500)を用いて波長範囲 $350\sim 800 \text{ nm}$ の紫外可視吸光スペクトルを測定することで評価した。めっき液は深緑色を呈するため、測定セルは光路長 1 mm のものを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 めっき皮膜の外観と形態

塩化カルシウム水溶液に塩化クロム(III) 6水和物のみを含有させた溶液から得られた電析物は粗雑な析出であり、既報¹⁷⁾と同様であった。これに対してホウ酸とノニオン系界面活性剤を含有させた濃厚塩化カルシウム浴から得られた電析物は均一な皮膜となり、そのクロムめっき皮膜は金属クロム調の白い光沢外観を示した。図 1 にクロムめっき皮膜の表面および断面 SEM 像を示す。皮膜表面には 6 価クロムめっきと同様に多くのマイクロクラックが確認された。断面 SEM 像からは緻密で均一な析出形態が確認された。

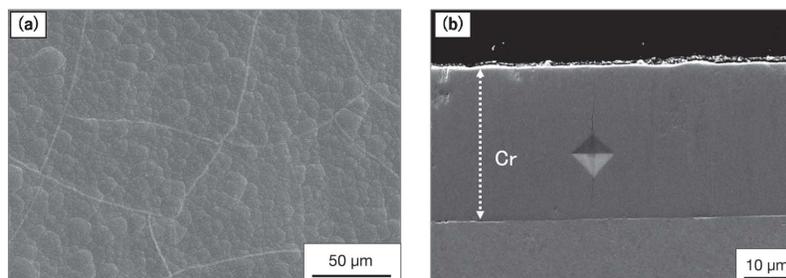


Fig. 1 (a) Top and (b) cross-sectional SEM images of the plating film.

3. 2 製膜速度と電流効率

濃厚塩化カルシウム浴から電析時間を変化させて得た各クロムめっき皮膜の膜厚を図1(b)の断面観察像より見積もった。結果、少なくとも電析時間120分間までにおいてはめっき膜厚は電解時間に対して線形に増加することが確認され、100 μm 以上の製膜が可能であった。陰極電流密度 6 A dm^{-2} の製膜速度は約 $32 \mu\text{m h}^{-1}$ であり、これは6価クロムめっきの製膜速度に匹敵した。

濃厚塩化カルシウム浴と6価クロムめっきにおけるめっき膜厚から算出した製膜速度を図2に示す。電流効率は60~70%であり6価クロムめっきの約4倍に相当する値を示した。既報¹⁷⁾と同様に濃厚塩化カルシウム浴においてもめっき液中の高濃度のカルシウムイオンが水分子と配位することで自由水が減少し、水素発生が抑制されることで電流効率が向上したと考えられる。

3. 3 めっき皮膜の硬度と耐摩耗性

図3に熱処理による皮膜硬度の変化を示す。めっきままだにおけるめっき皮膜のピッカース硬度は1026 HVであり、6価クロムめっきと同等の非常に高い値を示した。200~600 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間の熱処理による皮膜硬度の変化は小さく、いずれも1000 HV程度を示した。一方、6価クロムめっきの皮膜硬度は熱処理による結晶粒の成長のため低下する¹⁹⁾。また、カルボン酸浴から得られる3価クロムめっき皮膜は熱処理により皮膜硬度が上昇する。これは過飽和に共析した炭素がクロムと Cr_7C_3 や Cr_{23}C_6 などの炭化物を形成するためである^{4),5)}。濃厚塩化カルシウム浴において熱処理による硬度の変化量が小さい原因については後節で考察する。

表1に耐摩耗性試験の結果を示す。濃厚塩化カルシウム浴より製膜した3価クロムめっき皮膜の摩耗量は3.0 mgであり、6価クロムめっき皮膜の摩耗量(2.7 mg)に匹敵する値を示した。カルボン酸浴より製膜した3価クロムめっき皮膜の摩耗量は5.0 mgであった。このように濃厚塩化カルシウム浴より製膜しためっき皮膜における耐摩耗性の改善が確認された。また、500 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間の熱処理後における6価クロムめっき皮膜の摩耗量は21.1 mgと大きく増大するのに対し、濃厚塩化カルシウム浴の同じ熱処理における摩耗量は6.8 mgで

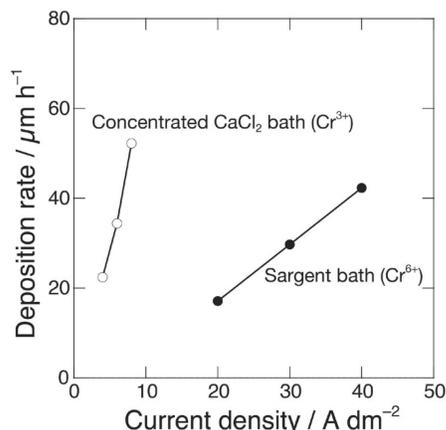


Fig. 2 Deposition rate of concentrated CaCl_2 bath and hexavalent chromium bath.

あり、硬度と同様に熱処理による耐摩耗性の変化は小さかった。カルボン酸浴の500 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間の熱処理後における摩耗量は1.9 mgであり、熱処理前に比べ耐摩耗性の改善が確認された。これは熱処理により皮膜硬度が上昇したためと考えられる。

濃厚塩化カルシウム浴より製膜しためっき皮膜の動摩擦係数は0.30であり、6価クロムめっき皮膜の動摩擦係数(0.16)に比べ大きい。カルボン酸浴の動摩擦係数(0.52)よりも低減された。図4に摩耗試験後のクロムめっき皮膜の表面SEM像を示す。カルボン酸浴における摩耗痕は部分的なめっき皮膜の欠損が確認され、もろい皮膜であると推測される。これに対し、濃厚塩化カルシウム浴から得られためっき皮膜は欠損が少なく、6価クロムめっき皮膜の摩耗痕に類似していた。濃厚塩化カルシウム浴とカルボン酸浴におけるこの違いは次節で検討する皮膜中の炭素含有量の違いによるものと考えられ、濃厚塩化カルシウム浴は炭素の共析が低減されたために皮膜物性が向上したと考えられる。

3. 4 めっき皮膜の同定

図5にXPS測定の高さ方向におけるC1sスペクトルを示す。濃厚塩化カルシウム浴の皮膜内部からは、明確なピークは検出されなかった。これに対してカルボン酸浴から得られた3価クロムめっきは、283 eVにCr-Cに帰属されるピークが検出された³⁾。

表2に燃焼法によるめっき皮膜中の元素分析結果を示す。濃厚塩化カルシウム浴から得られた3価クロムめっき皮膜は、炭素が0.22 wt%、酸素が1.75 wt%であった。カルボン酸浴から得られた3価クロムめっき皮膜は炭素が2.60 wt% 検出

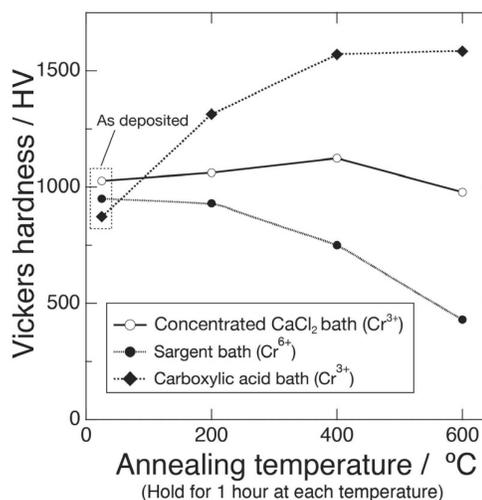


Fig. 3 Effect of annealing temperature on film hardness.

Table 1 Results of abrasion amount of the plating films in wear resistance test.

bath	annealing	
	As deposited (mg)	500 $^{\circ}\text{C}$, 1 h (mg)
Concentrated CaCl_2 bath (Cr^{3+})	3.0	6.8
Sargent bath (Cr^{6+})	2.7	21.1
Carboxylic acid bath (Cr^{3+})	5.0	1.9

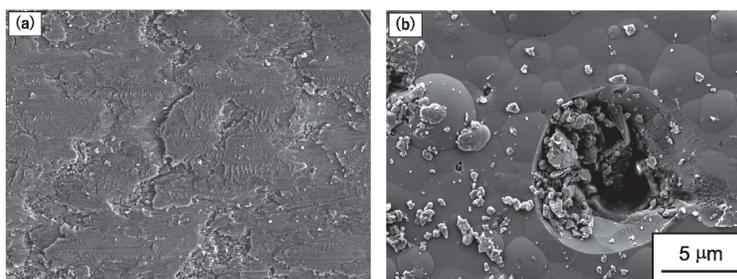


Fig. 4 SEM images of the plating film after abrasion : (a) concentrated CaCl_2 bath and (b) carboxylic acid bath.

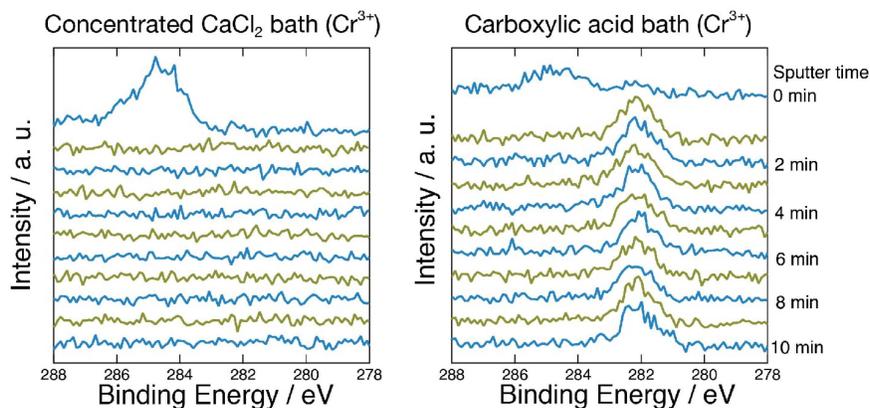


Fig. 5 XPS C1s spectrum of the plating films.

Table 2 Results of elemental analysis in the plating films by combustion method.

bath	content	C (wt%)	O (wt%)
Concentrated CaCl_2 bath (Cr^{3+})		0.22	1.75
Sargent bath (Cr^{6+})		0.0042	0.67
Carboxylic acid bath (Cr^{3+})		2.60	0.80

されており、濃厚塩化カルシウム浴では大幅に炭素の共析が抑制された。酸素については、6価クロムめっき(0.67 wt%)やカルボン酸浴(0.80 wt%)よりも含有量が多いことが示された。濃厚塩化カルシウム浴は自由水が少ない系であるが、強いキレート能をもつ有機錯化剤を含有しないため微量の水酸化クロムが生成し皮膜中に取り込まれることで、酸素含有量が上昇したと考えられる。

図6に粉末XRD測定結果を示す。カルボン酸などの有機錯化剤を含有する3価クロムめっき浴から製膜されるめっき皮膜は炭素が共析するため非晶質構造である^{4),5)}が、濃厚塩化カルシウム浴から電析したクロムめっき皮膜の回折パターンは6価クロムめっきと同様に良好な結晶性を示した。このことは、炭素の共析が抑制されたことにより金属クロムの純度が向上したためと考えられる。既報¹⁷⁾と同様に、回折パターンは主相が δ -クロム^{20),21)}である金属クロムに同定された。熱処理を行うことで回折パターンは、めっきまま試料における δ -クロム相からbcc構造の α -クロム相への構造変化が確認され、300℃、1時間の熱処理により完全に α -クロムへと変化した。

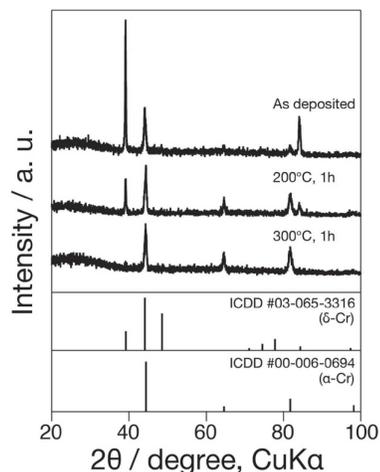


Fig. 6 XRD patterns of the plating films of as-deposited, annealed at 200℃ and 300℃.

3. 5 めっき浴中の化学種

塩化カルシウム濃度を変化させた濃厚塩化カルシウム浴の紫外可視スペクトル測定結果を図7に示す。塩化カルシウムを含まない浴の吸収スペクトルは、波長422, 585 nmにピークが検出され、クロム(III)イオンは $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ のアコイオンの状態で存在していることを示している。一般にクロム(III)のアコイオンから金属クロムは電析できない。これに対して高濃度の塩化カルシウムを含有させためっき浴の吸収スペクトルは、高波長側へのピークシフトが認められる。これ

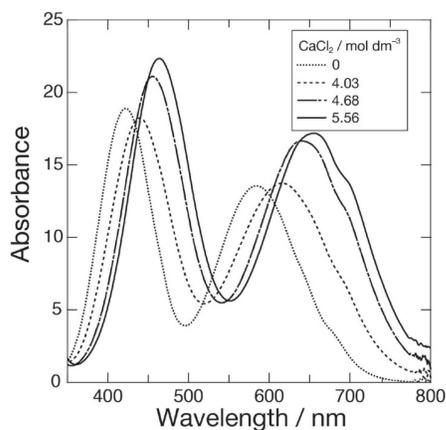


Fig. 7 UV-vis spectra of trivalent chromium solutions without CaCl_2 and with concentrated CaCl_2 .

はクロム(III)イオンに配位している水分子の一部が塩化物イオンと置換されたためと考えられる²²⁾。このように濃厚塩化カルシウム浴中ではクロム(III)イオンが異なる化学種で存在するため、金属クロムまで電気化学的に還元可能になっていると考えられる。

また、ホウ酸およびノニオン系界面活性剤の有無によるUV-visスペクトルの変化は認められなかった。このことから、めっき浴中におけるクロム(III)イオンの錯形成状態に本研究で用いた添加剤は影響していないと考えられる。ホウ酸はpH緩衝剤として装飾用3価クロム浴においても広く使用されている²⁾。本研究におけるノニオン系界面活性剤の働きは電極表面へ吸着することによる水素発生の抑制²³⁾と考えられる。その働きにより水酸化クロムの生成が抑制され、めっき皮膜の均一な製膜および平滑化がなされると考えられる。

3. 6 総合考察

6価クロムめっきにおける熱処理時の硬度変化が粒成長によるものであることから推察すると、濃厚塩化カルシウム浴からの皮膜を熱処理した際の硬度変化が小さい理由としては皮膜中に取り込まれた微量の水酸化クロムによる粒成長の阻害が考えられる。 α -クロム相への構造変化や結晶粒界への水酸化クロムの偏析によって粒成長が阻害されている可能性がある。

6価クロムめっき皮膜のめっきまおよび500℃、1時間熱処理後の結晶粒径は、XRD測定から得られる α -クロムの110回折に相当する $2\theta = 44.4^\circ$ の回折線の半値幅よりScherrer式に従い算出すると13 nmおよび26 nmとなり、熱処理による結晶粒径の増大が示された。一方、濃厚塩化カルシウム浴における皮膜のめっきまの結晶粒径は δ -クロムの210回折に相当する $2\theta = 44.1^\circ$ の回折線の半値幅、500℃、1時間熱処理後の結晶粒径は α -クロムの110回折に相当する $2\theta = 44.4^\circ$ の回折線の半値幅より同様に算出すると両方とも13 nmとなり、熱処理による結晶粒径の変化は小さいことが示された。濃厚塩化カルシウム浴からの皮膜における熱処理時の耐摩耗性の低下は微小な粒成長によるものと考えられるが、その成長が6価クロムめっきに比べ小さいため、熱処理による耐摩耗性低下が小さかったと考えられる。

めっきまにおける δ -クロムの析出機構は明らかではないが、有機溶媒を用いた3価クロムめっき浴から電析しためっき皮膜を熱処理することで得られることが報告されている⁹⁾。自由水がほぼ存在しない環境中では溶存クロム化学種が通常の水溶液系とは異なるために、 δ -クロム相が現れた可能性がある。また、物理蒸着によって得られる金属クロムの超微粒子が δ -クロム相を示す^{20),21)}ことから、粒径が小さい場合に δ -クロム相が得られやすいことが考えられる。すなわちめっきままでは粒径の小さいものが存在し、Hall-Petchの関係から硬度の絶対値が大きいと説明される¹⁹⁾。また熱処理によって α -クロム相が現れるものの、粒成長は阻害され、硬度の絶対値は大きいままであるという一定の説明ができる。

4. 結 言

濃厚塩化カルシウム水溶液からの硬質3価クロムめっきについて報告した。既存浴へのホウ酸およびノニオン系界面活性剤の添加によって光沢めっき皮膜を得ることに成功した。カルボン酸を錯化剤とする3価クロムめっき皮膜と比較して炭素含有量が低く、結晶性の金属クロム相が得られた。水素発生の抑制というこの濃厚水溶液の特徴により、電流効率は従来の3価クロムめっきや6価クロムめっきを大きく上回る60~70%を示した。めっき皮膜の硬度および耐摩耗性は6価クロムめっきと同等であり、加えて熱処理時の変化が小さいという点で、6価クロムめっきに対する優位性が確認された。このように、濃厚塩化カルシウム水溶液からの3価クロムめっきにおいて、硬質クロムめっきとしての実用に資する皮膜特性が確認された。

謝 辞

本研究の一部は科学研究費補助金基盤研究(S)(No. 20H05663)およびJFE21世紀財団技術研究助成を利用して行われました。

(Received June 30, 2020; Accepted September 25, 2020)

文 献

- 1) T. Morikawa, T. Nakade; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **68**, 14 (2017).
- 2) T. Nagao, J. Katayama; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **69**, 226 (2018).
- 3) T. Morikawa, M. Yokoi, S. Eguchi, Y. Fukumoto; *Hyomen Gijutsu*, **42**, 95 (1991).
- 4) T. Morikawa, M. Yokoi, S. Eguchi, Y. Fukumoto; *Hyomen Gijutsu*, **42**, 100 (1991).
- 5) M. Takaya, M. Matsunaga, T. Otaka; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **37**, 621 (1986).
- 6) L. N. Vykhodtseva, A. A. Edigaryan, E. N. Lubnin, Y.M. Polukarov; *Russ. J. Electrochem.* **40**, 387 (2004).
- 7) E. N. Lubnin, A. A. Edigaryan, Y. M. Polukarov; *Protect. Met.* **36**, 301 (2000).
- 8) V. A. Safonov, L. N. Vykhodtseva, Y. M. Polukarov, O. V. Safonova, G. Smolentsev, M. Sikora, S. G. Eeckhout, P. Glatzel; *J. Phys. Chem. B* **110**, 23196 (2006).
- 9) T. Tsuru, I. Takenaka, S. Kobayashi, T. Inui; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **28**, 85 (1977).
- 10) T. Tsuru, S. Kobayashi, K. Kusuhara, T. Inui; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*

- su*, **34**, 12 (1983).
- 11) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed ; *Chem. Eur. J.*, **10**, 3769 (2004).
- 12) S. Eugénio, C. M. Rangel, R. Vilar, S. Quaresma ; *Electrochim. Acta*, **56**, 10347 (2011).
- 13) S. Survilieue, S. Eugénio, R. Vilar ; *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 107 (2011).
- 14) C. Du, B. Zhao, X. B. Chen, N. Birbilis, H. Yang ; *Sci. Rep.*, **6**, 29225 (2016).
- 15) L. S. Bobrova, F. I. Danilov, V. S. Protsenko ; *J. Mol. Liq.*, **223**, 48 (2016).
- 16) E. S. C. Ferreira, C. M. Pereira, A. F. Silva ; *J. Electroanal. Chem.*, **707**, 52 (2013).
- 17) K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase ; *Electrochim. Acta.*, **338**, 135873 (2020).
- 18) K. Nakajima, S. Nagamine, J. Katayama ; WO2015/037391 (2015).
- 19) T. Omi ; *Hyomen Gijutsu*, **42**, 881 (1991).
- 20) I. Nishida, K. Kimoto ; *Thin Solid Films*, **23**, 179 (1974).
- 21) C. J. Doherty, J. M. Poate, R. J. H. Voorhoeve ; *J. Appl. Phys.*, **48**, 2050 (1977).
- 22) M. J. Bjerrum, J. Bjerrum ; *Acta Chem. Scand.*, **44**, 358 (1977).
- 23) V. I. Bakanov, N. V. Nesterova, A. A. Yakupuv ; *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **53**, 426 (2017).
- ~~~~~