

Fe-Ni 合金／SiC 複合めっき膜の熱膨張係数に 及ぼす熱処理温度の影響

表面処理チーム 永山 富男, 山本 貴代, 中村 俊博

要 旨

複合めっき法によりインバー Fe-Ni 合金／SiC 粒子複合膜を作製し、得られた複合めっき膜の線膨張係数 (CTE) に及ぼす熱処理温度の影響について、膜構造と関連付けて評価した。複合めっき法により、Fe-38 mass% Ni 合金／約 7vol%SiC 複合めっき膜が得られ、めっきしたままの複合めっき膜の CTE は約 10ppm/K を示し、溶製インバー Fe-Ni 合金の 2～10 倍の CTE を示した。めっきしたままの複合めっき膜は、主に準安定 bcc 相から形成されており、また 400℃ 以上の熱処理により複合めっき膜のマトリックス相のメイン相が bcc 相から熱平衡 fcc 相に変化するのに伴い、複合めっき膜の CTE が約 6ppm/K まで大幅に低下することが判明した。さらに、500℃ 以上の熱処理により、溶製 Fe-Ni 合金の CTE 値と同様の値である 2～4ppm/K に達した。複合めっき膜の CTE に及ぼす熱処理温度の影響については、既報の SiC 粒子を含まないインバー Fe-Ni 合金めっき膜と同様の挙動を示した。さらに、複合めっき膜中に共析した SiC 粒子は、マトリックス Fe-Ni 合金の準安定 bcc から熱平衡 fcc 相への変態挙動には顕著な影響を及ぼさないことが判明した。

1. はじめに

鉄-ニッケル (以下、Fe-Ni) 合金は、室温付近の熱膨張係数 (coefficient of thermal expansion, CTE) が合金組成によって大きく変化する。中でも、30~40mass% Ni の Fe-Ni 合金の CTE は、Fe (CTE = 12ppm/K) または Ni (CTE = 13ppm/K) の CTE に比べて小さい。特に、36mass% Ni の Fe-Ni 合金は、Fe-Ni 合金の中で最も低い CTE (約 1ppm/K) を示す^{1,2)}。30~40mass% の Ni を含むこれらの Fe-Ni 合金は、“インバー (Invar) 合金^{1,2)}” と呼ばれている。

Fe-Ni 合金めっき法を用いることで、熱寸法安定性の高いインバー合金を高スループットで製造することができる。さらに、リソグラフィ技術とインバー合金めっきとを組み合わせた“電鍍プロセス”により、優れた熱寸法安定性を有するインバー合金のマイクロメートルサイズの精密三次元構造体、例えば微小電気機械システム (MEMS, Micro Electro Mechanical Systems) を製造することができる^{3,5)}。

これまで我々は、電気めっき法により、36~40mass% Ni のインバー Fe-Ni 合金の自立膜を作製し、それらの微細組織と相関する熱膨張及び機械的特性を評価した⁷⁻¹¹⁾。さらに、インバー Fe-Ni 合金電鍍プロセス (KEEPNEX®)⁶⁾ を用い、大型・高精細有機 EL (OLED) ディスプレイ用の低 CTE ファインピッチメタルマスク

を開発した^{7,8)}。電鍍プロセスにより作製したメタルマスクの CTE はめっきしたままでは約 10ppm/K であった。さらに 600℃ 熱処理後、CTE が約 3ppm/K に減少し、このメタルマスクは、現在広く使用されているニッケル電鍍製メタルマスクの約 4 分の 1 の CTE を示した。

しかし、600℃ 熱処理により、インバー Fe-Ni 合金めっき膜の結晶粒が成長するため、膜強度が低下する⁹⁻¹²⁾。結果として、600℃ 熱処理後のインバー合金めっき膜は、良好な低 CTE 特性を示すが、膜の機械的特性については、MEMS 用マイクロ／ナノ金型等に使用するためには改善する必要がある。

めっき膜の硬度や耐摩耗性等の機械的特性を改善するためには、SiC または Al₂O₃ 粒子等をめっき膜中に共析させて金属／硬質粒子の複合膜を形成することが有用であることが知られている¹³⁾。これらの粒子をめっき浴中に懸濁させながらめっきを行うことで、粒子が金属マトリックスと共析される。このようなプロセスは複合めっき法と呼ばれている。しかし、これまでに報告された複合めっきに関するほとんど研究は、金属マトリックスとして Ni または Ni リッチ合金を使用しており¹³⁾、インバー Fe-Ni 合金を金属マトリックスとして用いた複合めっきに関する研究は報告されていない。

そこで前報¹⁴⁾において、SiC が硬化微粒子として作用することが期待されるインバー Fe-Ni 合金／SiC 複合

めっき膜¹⁵⁾の作製を試み、SiC含有量の最大値が20.8vol%のインバー Fe-35~37mass% Ni 合金/SiC 複合めっき膜が得られた。さらに、複合めっき膜の特性と微細組織との関連性について検討した¹⁶⁾。インバー Fe-Ni 合金めっき膜のCTEを減少させるためには熱処理が不可欠であるが、インバー Fe-35~37mass% Ni 合金膜へのSiC粒子の共析により、熱処理なしの膜の硬度を僅かに増大させ、さらに600℃熱処理による膜硬度の低下を抑制することができた。特に、約20vol%のSiCを含有する複合めっき膜の硬度は、600℃熱処理後もほとんど変化しなかった¹⁶⁾。

これまで、SiC粒子を含まないインバー Fe-Ni 合金めっき膜のCTEが、熱処理温度に依存し変化することを報告している^{12, 17)}。さらに、インバー Fe-Ni 合金めっき膜の熱処理過程において、めっき膜には相変態が生じ、その加熱相変態はめっき膜のCTE変化と密接に関連する^{12, 17)}。一方、SiCを含有するインバー Fe-Ni 合金めっき膜のCTE変化と関連する加熱時の相変態挙動については明らかにされていない。

そこで本研究では、インバー Fe-Ni 合金/SiC 複合めっき膜について、そのCTEに及ぼす熱処理温度の影響について、膜構造と関連付けた検討を行った。

2. 実験方法

2.1 Fe-Ni 合金/SiC 複合めっき膜の作製

ワット型 Niめっき浴(硫酸塩/塩化物混合浴)を用いて Fe-Ni 合金めっき浴を作製した。合金めっき浴には、金属源として FeSO₄·7H₂O, NiSO₄·6H₂O, NiCl₂·6H₂O を用い、さらに、H₃BO₃ (ほう酸), C₇H₄NNaO₃S·2H₂O (サッカリンナトリウム二水和物), 及びマロン酸を添加して調製した。そのめっき浴に SiC (α -SiC, 平均粒径約 0.5 μ m, 20g/L) を添加することで複合めっき膜を作製した。本研究の目的は、硬度が高く、CTEが低い、例えば MEMS におけるマイクロ/ナノ金型の複合電鍍部材の製造である。したがって、複合電鍍を行う場合、複合体は、マイクロパターンが形成された基板上に埋め込まれる。そこで、本研究では、比較的小さな粒径(即ち、粒径 0.5 μ m)の SiC 粒子を使用した。浴組成及びめっき条件を表 1 に示す。めっき浴を調製するために、各試薬を純水に溶解した。

サッカリンは、Niめっきの応力緩和剤としてよく知られており¹⁸⁾、また、クラックのない Fe-Ni 合金電着を得るためには不可欠である^{19, 20)}。マロン酸は、電気

表 1 複合めっき浴組成及びめっき条件.

NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.95 mol L ⁻¹
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.17 mol L ⁻¹
Boric acid	0.49 mol L ⁻¹
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.35 mol L ⁻¹
Saccharin sodium	0.008 mol L ⁻¹
Malonic acid	0.05 mol L ⁻¹
α -SiC 粒子 (平均粒径 0.5 μ m)	20 g L ⁻¹
pH	2.3
浴温度	50 °C
電流密度	40 A cm ⁻²

化学的及び空気酸化により生成された Fe³⁺ のマスキング剤として使用した。マロン酸を含まない浴からの Fe-Ni 合金めっきでは、めっき膜中への Fe(OH)₃ の取り込みが生じ、脆いめっき膜が生成することが懸念される²¹⁾。めっき浴の pH は、必要に応じて 5% H₂SO₄ 水溶液及び NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O を用いて 2.3 に調整した。pH が 3 以上に上昇すると、電流効率は十分高いが、マスクされていない Fe³⁺ が Fe(OH)₃ として沈殿し易くなる。一方、pH が 2 以下の場合、水素生成により電流効率が大幅に低下する¹⁸⁾。マロン酸は、その第 1 解離定数 pKa が 2.83²²⁾ であるため、pH 2~3 の溶液の pH 緩衝剤として作用することもできる。

定電流電源 (YPP15100, 山本鍍金試験器製) を用いて電流密度 40mA/cm² で定電流電解を行った。10mA/cm² より低い電流密度では H⁺ の還元が優先的に生じるため、電流効率が減少する。また、100mA/cm² より高い電流密度においても、水の電気分解により電流効率が減少した。したがって、本研究では、比較的高い成膜速度(約 50 μ m/h) が得られることから、40mA/cm² の電流密度を適用した。陰極として直径 4 インチのステンレス (SUS304) ウエハを用い、陽極には純 Fe 板 (山本鍍金試験器製) と電解 Ni 板 (住友金属鉱山社製) を使用した。めっき浴は、6L の電解槽 (山本鍍金試験器製) 中で 50℃ に保ち、マグネティックポンプを用いてめっき液を循環させた。ステンレス鋼基板からめっき膜を機械的に剥離することによって、Fe-Ni 合金/SiC 複合めっき膜の自立膜を得た。試験片の厚さは約 200 μ m であった。

めっき膜の熱処理は、真空熱処理炉 (KDF-V50RM, デンケン (株) 製) を用いて、約 5mPa の真空下、所定の温度で 1 時間行った。

2.2 Fe-Ni 合金 / SiC 複合めっき膜のキャラクターゼーション

Fe-Ni 合金 / SiC 複合めっき膜の組成は、蛍光 X 線分析装置 (ZSX Primus II, リガク製) を用いてファンダメンタルパラメータ法により求めた。複合めっき膜中の SiC の体積分率は、マトリックスインバー Fe-Ni 合金及び SiC の密度から計算した。インバー Fe-Ni 合金と SiC のマトリックスの密度は、それぞれ 8.1g/cm^3 (溶製インバー Fe-36mass% Ni 合金), 及び 3.2g/cm^3 であると仮定した²³⁾。

Fe-Ni 合金 / SiC 複合めっき膜の熱膨張特性は、熱膨張計 (TD-5000S, NETZSCH 製) を用いた圧縮荷重法 (荷重 0.029N) により測定した。熱膨張測定には長さ 20mm , 幅 5mm 厚さ 0.2mm の試料を用いた。測定は、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、窒素雰囲気 ($200\text{mL}/\text{min}$) で行った。熱膨張係数 (CTE) は、 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ の測定結果から式 (1) を用いて算出した。

$$\text{CTE (K}^{-1}\text{)} = 1 / L (\text{dL} / \text{dT}) \quad (1)$$

ここで、L は試料の初期長さである。

X 線回折 (XRD) 測定は、X 線回折装置 (SmartLab, リガク製) を用いて、 $\text{CuK}\alpha$ (200kV , 45mA) により行った。

3. 結果及び考察

3.1 Fe-Ni 合金 / SiC 複合めっき膜の CTE に及ぼす熱処理温度の影響

本研究では、上述の方法で得られた Fe-38 mass% Ni 合金 / 約 7vol% SiC 複合めっき膜について検討した。以下、“Fe-38 mass% Ni 合金” は、“Fe-38Ni 合金” と記す。

図 1 に、Fe-38Ni 合金 / 約 7vol% SiC 複合めっき膜の CTE ($30 \sim 100^\circ\text{C}$) に及ぼす熱処理温度の影響を示す。

めっきしたままの複合めっき膜の CTE は約 $10\text{ppm}/\text{K}$ であり、溶解鋳造法で作製したインバー Fe-Ni 合金の CTE 値 ($1 \sim 4\text{ppm}/\text{K}$) の文献値^{1, 2)} に比べ $2 \sim 10$ 倍大きかった。複合めっき膜の CTE は、 400°C までの熱処理により、約 $6\text{ppm}/\text{K}$ まで急激に低下し、さらに、 500°C 以上の熱処理により、溶製 Fe-Ni 合金の CTE 値と同様の値である $2 \sim 4\text{ppm}/\text{K}$ に達した。複合めっき膜の CTE の熱処理温度依存性は、既報¹²⁾ により明らかにした SiC 粒子を含まないインバー Fe-Ni 合金めっき膜と同様の挙動を示した。

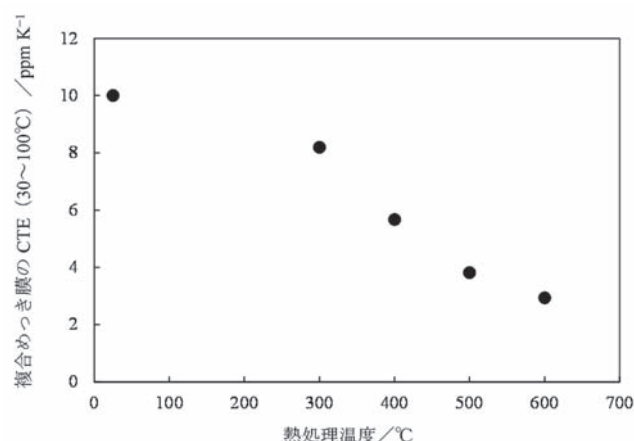


図 1 Fe-38Ni 合金 / 約 7vol% SiC 複合めっき膜の CTE ($30 \sim 100^\circ\text{C}$) に及ぼす熱処理温度の影響。

3.2 Fe-Ni 合金 / SiC 複合めっき膜の CTE に及ぼす熱処理温度の影響

図 2 に、めっきしたまま、及び $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で熱処理を行った場合の Fe-38Ni 合金 / 約 7vol% SiC 複合めっき膜の X 線回折 (XRD) 図形を示す。図 2 (a) は $2\theta = 20 \sim 120$ 度の領域における XRD パターン、及び (b) はそれぞれ $2\theta = 20 \sim 40$ 度の領域を拡大した XRD パターンである。

複合めっき膜は、(100) 配向の bcc 相の回折ピーク及び fcc 相の弱い回折ピークに加え、SiC の回折パターンが検出された。従って、今回得られた複合めっき膜のマトリックス相は、主に bcc (体心立方晶) 相から構成され、さらに (100) 配向組織が形成されていることが示唆された。複合めっき膜のマトリックス Fe-Ni 合金の組成 (Fe-38mass% Ni 合金) と同様の組成領域における溶製 Fe-Ni は、高温平衡相である fcc (面心立方晶) 相²⁴⁾ であり、複合めっき膜と溶製インバー合金とはマトリックス合金相が異なった。

これまでの多くの研究において、インバー組成範囲の Fe-Ni 合金めっき膜において、準安定 bcc 相が観察されている^{9, 11-12, 17, 19, 25)}。インバー Fe-Ni 合金めっきにおける準安定 bcc 相の形成については、めっき時の水素発生と水素化物形成に関連したいくつかのメカニズムが提案されているが²⁶⁾、その詳細については、未だ解明されていない。インバー Fe-Ni 合金めっきの際の水素発生や水素化物の生成は、準安定構造を誘起する高密度の構造欠陥を生成する可能性があることが指摘されている²⁶⁾。本研究における複合めっきでは、水素発生が生じることで電流効率が約 70% であった。その水素発生と副次的

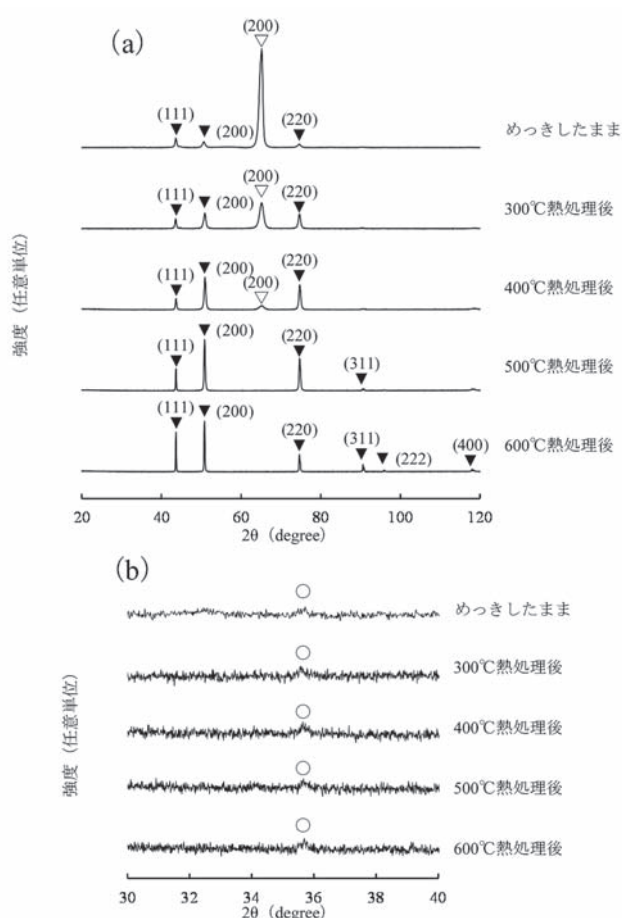


図2 めっきしたまま、及び300～600℃で熱処理を行った場合のFe-38Ni合金/約7vol%SiC複合めっき膜のX線回折(XRD)図形。図2(a)は $2\theta = 20 \sim 120$ 度の領域におけるXRDパターン、及び(b)はそれぞれ $2\theta = 20 \sim 40$ 度の領域を拡大したXRDパターンである。▼ fcc, ▽ bcc, ○ SiC

に生成する水素化物により、準安定 bcc 相が形成した可能性が考えられる。また、インバー Fe-Ni 合金めっき膜の合金相は、実験条件に依存することが知られている。本研究では、インバー Fe-36～40mass%Ni 合金めっき膜が、(100) 配向の bcc 相を有するが、Grimmett ら²⁵⁾ 及び Tabakovic ら¹⁷⁾ によって報告されたインバー Fe-Ni 合金めっき膜は、(110) 配向の bcc 相である。それらのめっき膜は本研究のインバー Fe-Ni 合金めっきよりも低い電流密度 (5～26 mA/cm²) で作製されている。また、Kim ら¹⁹⁾ は、インバー Fe-Ni 合金めっきにおいては、低サッカリン濃度 (1.5～3 g/L) のめっき浴から (110) 配向の bcc 相が得られ、一方、高サッカリン濃度 (4.5～6.5 g/L) のめっき浴からは (100) 配向の bcc 相が得られることを報告している。

今回、インバー Fe-Ni 合金/SiC 粒子複合めっき膜についても、多くの先行研究で示されている SiC 粒子を含まないインバー Fe-Ni 合金めっき膜と同様に、高温平衡相 (fcc 相) とは異なる、(100) 配向の bcc 相がメイン相としてめっき析出することが明らかになった。

複合めっき膜においては、300℃熱処理後、マトリックス Fe-Ni 合金の bcc 相のピーク強度が減少し、fcc 相のピーク強度は増加した。これらの結果は、準安定 bcc 相から高温平衡相である fcc 相への相変態が 300℃で開始されたことを示している。また、500℃以上の熱処理後の XRD パターンから、複合めっき膜は、マトリックス Fe-Ni 合金は、fcc 単相に変化した。その格子定数は、0.3595nm を示し、溶解鑄造法で作製した Ni 含有率 38.4mass% の Fe-Ni 合金の格子定数 0.3596 nm²⁷⁾ と同等であった。600℃の熱処理後のインバー Fe-Ni 合金めっき膜においては、シャープな回折ピークが得られた。

さらに、図2中の SiC の弱い XRD ピークは、300～600℃の熱処理前後でほとんど変化しなかった。これは、Fe-Ni 合金マトリックスと SiC 粒子が、600℃までの熱処理においてそれらの界面で顕著に反応が生じていないを示唆している。

以上の結果から、溶製インバー Fe-Ni 合金の 2～10 倍の CTE を示した Fe-38Ni 合金/約 7vol%SiC 複合めっき膜は、主に bcc 相から形成されており、さらに 400℃以上の熱処理により複合めっき膜のマトリックス相のメイン相が fcc 相に変化するのに伴い、複合めっき膜の CTE が大幅に低下することが判明した。本研究においては、先行研究の結果である SiC 粒子を含まないインバー Fe-Ni 合金めっき膜の CTE の熱処理温度依存性^{11, 12, 17)} とほぼ同様の挙動を、複合めっき膜においても得た。Tabakovic ら¹⁷⁾ は、インバー Fe-36mass%Ni 合金めっき膜の磁気特性に関連する低熱膨張特性を得るためには、400℃以上の熱処理が必要であることを示している。さらに、高い飽和磁化 (Bs) を有する強磁性 bcc インバー Fe-36mass%Ni 合金めっき膜は、400℃以上で熱処理すると低 Bs の反強磁性 fcc インバー Fe-Ni 合金に変態することが報告されている¹⁷⁾。さらに、溶解鑄造法で作製したインバー Fe-30～40mass%Ni 合金の低熱膨張特性は、反強磁性特性、すなわち低 Bs に起因することが知られている²⁸⁾。従って、本研究において、400℃熱処理により Fe-38 Ni 合金/約 7vol%SiC 複合めっき膜のマトリックス相のメイン相が bcc 相から fcc 相に変化することに対応して、複合めっき膜の CTE が大幅

に減少したのは、Tabakovicら¹⁷⁾によって報告されているように、強磁性から反強磁性への磁気特性変化に起因すると考えられる。さらに、複合めっき膜のCTEは、熱処理温度の上昇による合金中のfcc相の体積分率の増大に伴い溶製インバー Fe-Ni 合金のCTE値に接近した¹¹⁾。また、複合めっき膜中に共析したSiC粒子は、マトリックス Fe-Ni 合金の準安定bccから熱平衡fcc相への変態挙動には顕著な影響を及ぼさないことが判明した。

また、SiC粒子のCTE値は、約4ppm/K²⁾の比較的低い値を示し、これはマトリックス相のインバー Fe-Ni 合金めっき膜の熱処理後のCTE値^{1, 2)}と同等である。結果として、インバー Fe-Ni 合金膜中のSiCの共析は、膜のCTE値には影響を与えなかった。

今後、熱処理による Fe-Ni 合金マトリックスとSiC粒子との界面反応について考察するために、複合めっき膜の微細組織を透過型電子顕微鏡観察²⁹⁾を用いて詳細に検討する必要がある。

4. まとめ

複合めっき法によりインバー Fe-Ni 合金/SiC粒子複合膜を作製し、得られた複合めっき膜の線膨張係数(CTE)に及ぼす熱処理温度の影響について、膜構造と関連付けて評価した。複合めっき法により、Fe-38 mass% Ni 合金/約7vol%SiC複合めっき膜が得られ、めっきしたままの複合めっき膜のCTEは約10ppm/Kを示し、溶製インバー Fe-Ni 合金の2~10倍のCTEを示した。めっきしたままの複合めっき膜は、主に準安定bcc相から形成されており、さらに400℃以上の熱処理により複合めっき膜のマトリックス相のメイン相がbcc相から熱平衡fcc相に変化するのに伴い、複合めっき膜のCTEが約6ppm/Kまで大幅に低下することが判明した。さらに、500℃以上の熱処理により、溶製 Fe-Ni 合金のCTE値と同様の値である2~4ppm/Kに達した。複合めっき膜のCTEに及ぼす熱処理温度の影響については、既報のSiC粒子を含まないインバー Fe-Ni 合金めっき膜と同様の挙動を示した。さらに、複合めっき膜中に共析したSiC粒子は、マトリックス Fe-Ni 合金の準安定bccから熱平衡fcc相への変態挙動には顕著な影響を及ぼさないことが判明した。

付 記

本研究で使用した蛍光 X 線分析装置は、JKA 補助物件であり、付記して謝意を表す。

さらに本研究の一部は、文部科学省 地域産学官連携科学技術振興事業費補助金 イノベーションシステム整備事業 地域イノベーション戦略支援プログラム(グローバル型)「京都環境ナノクラスター」及び科学技術振興機構 研究成果展開事業「京都地域スーパークラスタープログラム」の研究成果の一部であることを付記して謝意を表す。

本研究における X 線回折によるめっき膜の構造評価に際しては、当研究所の塩見昌平氏の協力を得た。付記して謝意を表す。

文 献

- 1) Ch. E. Guillaume, C. R. Acad. Sci. **125**, 235 (1897).
- 2) W. D. Callister, Materials Science and Engineering: An Introduction, 7th Edition (John Wiley & Sons, NY, p.729, 2010).
- 3) T. Hirano, L. -S. Fan, SPIE, **2879**, 252 (1996).
- 4) N. Mehanathan, V. Tavassoli, P. Shao, L. Sorenson, F. Ayazi, Proc. MEMS 2014, p40 (2014).
- 5) M. Schlesinger and M. Paunovic, Modern Electroplating 5th edition (John Wiley & Sons, NY, p.617, 2010).
- 6) 商標登録番号第5851946号, 第5896422号
- 7) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura Y. Mizutani, ECS Trans. **50**, 117 (2013).
- 8) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, SID 2017 DIGEST, p.527 (2017).
- 9) 永山富男, 水谷 泰, 中村俊博, 篠原長政, 表面技術, **57**, 733 (2006).
- 10) 永山富男, 水谷 泰, 加藤洋平, 小寺泰光, 中村俊博, 篠原長政, 表面技術, **58**, 675 (2007).
- 11) 山本貴代, 永山富男, 中村俊博, 水谷 泰, 表面技術, **62**, 702 (2011).
- 12) T. Nagayama, T. Yamamoto T. Nakamura, Electrochim. Acta **205**, 178 (2016).
- 13) I Garcia, J Fransaer JP Celis, Surf. Coat. Technol. **148**, 171 (2001).
- 14) 京都市産業技術研究所研究報告, No.6, p.22 (2016)
- 15) 特許第5478292号.
- 16) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, Y.

- Fujiwara, Surf. Coat. Technol. **322**, 70 (2017).
- 17) I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, Electrochim. Acta **55**, 6749 (2010).
 - 18) M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating, 5th edition, p. 78 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
 - 19) S.-H. Kim, H.-J. Sohn, Y.-C. Joo, Y.-W. Kim, T.-H. Yim, H.-Y. Lee T. Kang, Surf. Coat. Technol. **199**, 43 (2005).
 - 20) T. Yamamoto, T. Nagayama T. Nakamura, Abst. 66th Ann. Meet. of ISE, s07-007 (2015).
 - 21) M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating, 5th edition, p. 309 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
 - 22) H.C. Brown, D.H. McDaniel, O. Hafliger, Determination of Organic Structures, in: E.A. Braude, F.C. Nachold (Eds.), p. 617 (Academic Press, NY, 1955).
 - 23) W.D. Callister, Materials Science and Engineering: An Introduction, 7th edition, Appendix B, A4-5 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
 - 24) M. Hansen, K. Andarenko, Constitution of Binary Alloys (McGraw-Hill Book, 1972).
 - 25) D.L. Grimmet, M. Schwartz, K. Nobe, J. Electrochem. Soc. **140**, 973 (1993).
 - 26) A. Vicenzo, J. Electrochem. Soc., **160**, D570 (2013).
 - 27) W. B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys, p.638 (Pergamon Press, Oxford, 1958).
 - 28) R. Weis, Proc. R. Soc. Lond., **82**, 281 (1963).
 - 29) C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, Surf. Coat. Technol. **201**, 371 (2006).