

AuCu-Zn합금의 시효경화거동

최석규* · 白石孝信** · 김형일 · 太田道雄** · 中川雅晴**

부산대학교 치과대학 치과재료학교실

**九州大學 齒學部 齒科理工學教室

*현재 부산대학교 생산기술연구원 부산/경남지역센터

Age-Hardening Behavior of AuCu-Zn Alloys

Seok-Kyu Choi*, Takanobu Shiraishi**, Hyung-Il Kim, Michio Ohta**, Masaharu Nakagawa**

Dept. of Dental Materials, College of Dentistry, Pusan National University

**Dept. of Dental Materials Engineering, Faculty of Dentistry, Kyushu University

*present address : KAITECH Pusan-Kyugnam Center, Pusan National University

초 록 등원자비 AuCu에 2.4, 4.3, 6.1at% Zn이 첨가된 합금의 시효경화거동과 상변태를 조사하였다. AuCu I형이 단독으로 존재하는 경우는 경도가 시효초기에 급격히 상승한 후 저하하였고, Zn 첨가량의 증가에 따라 과시효연화가 빨라졌다. AuCu II형이 존재하는 경우는 경도가 급격히 상승해서 일정기간 유지되었다. Zn 첨가량의 증가에 따라 규칙-불규칙 전이온도(T_c)가 약간 하강하였지만, AuCu I형+AuCu II형의 공존영역의 온도는 훨씬 낮아졌다.

Abstract The age-hardening behavior and phase transformation of AuCu-2.4, 4.3, 6.1at% Zn alloys were investigated by means of electrical resistivity measurement, X-ray diffraction analysis and hardness testing. The alloys with AuCu I ordered phase showed an appreciable initial increase in hardness. Then the hardness decreased gradually. The overaging softening got faster in higher zinc-addition alloy. The alloys containing AuCu II ordered phase showed a rapid increase in hardness, and then maintained a higher hardness for longer aging periods. With increasing the zinc concentration, the order-disorder transition temperature(T_c) got lower slightly, and the AuCu I + AuCu II co-existence region was extended.

1. 서 론

치과주조용 금합금은 기본적으로 Au-Ag-Cu 3원계 합금이며, 여기에 Pd, Pt 등의 백금족 원소와 소량의 Zn 등이 함유되어 있다. Au-Ag-Cu 3원계 합금은 Ag-Cu계의 2상분리와 Au-Cu계의 규칙화가 일어나는 특징이 있으며, 어떤 조성 범위의 Au-Ag-Cu 3원계 합금은 적당한 열처리에 의해 경화될 수 있다. 이러한 치과용 금합금의 시효경화는 주로 Au-Cu 2원계에 의한 AuCu규칙격자의 형성에 기인한다¹⁾. 이처럼 AuCu규칙격자가 생성되는 등원자비 AuCu 2원계의 시효경화에 미치는 첨가원소의 영향에 관한 연구는 AuCu-Ag합금, AuCu-Pd합금, AuCu-Pt합금 등이

대부분이다.

AuCu-Ag합금에서 Ag 함량이 적은 합금의 시효경화는 AuCu I형 규칙상의 형성에 의하며, 이러한 AuCu I형 규칙상의 성장은 쌍정을 초래함으로써 합금을 현저히 연화시킨다고 한다²⁾. AuCu-Pd합금에서는 Pd 첨가량의 증가에 따라 규칙-불규칙 전이온도(T_c)가 상승하고, 규칙화 속도는 늦어진다고 하였다³⁾. Me-tahi⁴⁾는 Pd의 함유량이 12.0at%인 합금은 시효초기에 가장 급격히 경화되며 이러한 경화는 규칙격자변태에 의해 도입된 격자변형에 기인한다고 하였다. AuCu-Pt합금에서는 Pt의 첨가량이 많을수록 합금의 경화속도가 늦어졌으며, 규칙-불규칙 전이온도(T_c)는 고온측으로 이행하고 0.26at% Pt가 첨가된 합금에서

는 AuCu II 형 규칙상이 존재하나, 더 이상 첨가되면 AuCu II 형 규칙상은 소실된다고 하였다⁵⁾. 또한 Ohta등⁶⁾은 등원자비 AuCu합금에 고용점 금속원소인 Pd, Ni가 첨가되면 이러한 원소들은 규칙화의 발달을 방해하며, 경화속도는 첨가량의 증가에 따라 감소한다고 하였다. 이와는 반대로 저용점 금속원소인 Ga, Al은 저온시효경화를 촉진시키고, 경화속도는 첨가량의 증가에 따라 빨라진다고 하였다.

치과용 금합금에는 소량의 Zn이 탈산제로 첨가되어 있으나, 등원자비 AuCu합금의 시효경화에 미치는 Zn원소의 영향에 관한 연구는 매우 희박한 실정이다. AuCu-Zn계에 관한 연구는 1950년대에 여러 연구자들에 의해 연구되었으나⁷⁻⁹⁾, 이와 같은 AuCu-Zn계에 관한 앞선 연구들은 대부분 AuCu합금에 Zn이 다량으로 함유된 경우였으며, 시효처리온도 또한 각각 달리한 보고였다.

따라서 본 연구는 AuCu-Zn합금의 시효경화거동에 미치는 Zn원소의 영향을 조사하기 위해, 등원자비 AuCu합금에 Zn원소를 2~6at% 소량 첨가하여 시효온도를 각각 달리하였을 때의 시효경화거동을 전기저항측정, 경도시험, X선회절시험등을 통해 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

합금의 조성과 제조

본 실험에 사용된 시료합금의 조성(분석치)은 Table 1과 같다. 50at% Au-50at% Cu합금에 Zn을 2, 4, 6at% 첨가한 합금을 실험재료로 하였다. 시료의 기호는 각각 AC2Z, AC4Z, AC6Z로 한다. 순도가 99.99% 이상인 Au와 Cu, 순도가 99.9% 이상인 Zn을 각각 계량하여, 석영관 내에 넣어 1×10^{-4} Torr까지 배기하여 진공봉입한 후, 고주파유도로에서 가열 용해하여 시료합금을 제조하였다. 제조된 합금을 실온에서 가공한 후, 진공상태의 석영관 내에서 800°C로 72시간 균질화처리를 시행하였다.

합금의 제조 및 균질화처리시 Zn의 기화에 의한 성분변화를 조사하기 위해, diamond disk를 사용하여 시료를 분말화한 후, 왕수(HNO₃:HCl=1:3)에 용해시켜 원자흡수분광광도계(AA-640-13, Shimadzu Co. Ltd., Japan)

Table 1. Chemical Compositions of Alloys(Analyzed Composition)

Code of alloy		Au	Cu	Zn
AC2Z	at%	49.12	48.48	2.40
	wt%	74.93	23.86	1.22
AC4Z	at%	47.27	48.45	4.28
	wt%	73.49	24.30	2.21
AC6Z	at%	46.65	47.28	6.08
	wt%	72.98	23.86	3.16

를 사용하여 시료의 성분을 분석하였다.

전기저항 측정

시료합금을 1~2mm의 두께로 절단하고, 소둔과 압연을 반복하면서 두께를 약 0.1mm로 만든 박판을 전기저항측정용 시험편(20×2×0.1mm)으로 하였다. 직경 0.3mm의 니켈선 4개를 준비해서 시료의 양단에 2개씩 접용접하여 lead선으로 하고, 아르곤 기류중에서 650°C에서 30분간 가열한 후, 빙염수 중에 자유낙하시켜 급냉하여 용체화처리를 시행하였다. 용체화처리가 된 후, 즉시 진공상태의 석영관 내부에 500mA의 전류를 흘리면서, 실온에서 650°C까지 0.1°C/min의 속도로 승온하면서 4단자직류전위차계법에 의해 전기저항 변화를 측정하였다.

X선회절

시료합금을 diamond disk를 사용하여 입자 직경 45 μ m이하의 분말시료로 만들어 석영관 내에 진공봉입하였다. 분말시료가 봉입된 석영관을 650°C에서 30분간 가열하고 빙염수 중에 급냉하여 용체화처리를 시행하였다. 그리고 200°C, 300°C, 400°C의 염욕로 내에서 각각 20000분, 10000분, 10000분 동안 등온 시효처리를 한 다음 빙염수 중에서 급냉시켰다. 이 시료에 대해 X선회절장치(X-ray diffractometer, D/Max-2400, Rigaku Denki Co. Ltd., Japan)를 사용하여 X선회절실험을 시행하였다. Cu K α 선(Ni filter사용)을 사용하여 관전압 40kV, 관전류 80mA, 주사속도 1°/min의 조건으로 측정하였다.

경도시험

시료합금을 약 2mm 정도의 두께로 절단하여 판상시험편을 만들었다. 판상시험편을 아르곤 기류중에서 650°C에서 30분간 가열한

후, 빙염수 중에 자유낙하시켜 급냉하여 용체화처리를 시행하였다. 그 후 200°C, 300°C, 400°C의 염욕로 내에서 소정의 시간동안 등온시효처리를 하고 빙염수 중에서 급냉시켰다. 이 시료에 대해 미소경도계(Microhardness tester, HMV-2000, Shimadzu Co. Ltd., Japan)를 사용하여 하중 300gf, 유지시간 10초의 조건으로 시료의 경도를 측정하였다. 5개의 압흔을 측정하고, 그 평균치를 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

전기저항 변화 및 상변태

Fig. 1은 각 합금을 용체화처리한 후, 실온에서 임계온도(T_c) 이상의 650°C까지 승온소둔한 경우의 전기저항 변화를 보여주고 있다. 전기저항은 각 합금의 650°C에 있어서의 전기저항치를 1로 규격화하여 표시하였다.

불규칙고용체를 가열함으로써 전기저항은 승온에 따라 2단계로 감소했다. 이것은 각 합금이 2개의 과정으로 반응이 진행되는 것을 알 수 있다. 여기서 저온측의 반응과정을 stage I, 고온측의 반응과정을 stage II로 부르기로 한다. 저항감소는 규칙화의 진행정도를 시사하고 있는 것으로, Zn 첨가량의 증가에 따라 저항의 감소율이 작아졌고, 최저치를 보이는 stage II의 온도가 하강하였다. 또한 Zn 첨가량의 증가에 따라 규칙-불규칙 전이온도(T_c)가 하강하였다. AC2Z합금의 전기저항곡선은 최저치를 보인 후, 계단상의 변화를 나타내면서 상승했다. AC4Z합금 및 AC6Z합금에서는 계단상의 변화가 없어지면서 저항의 증가도

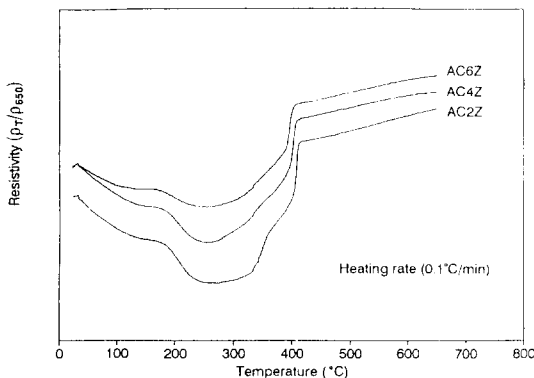


Fig. 1. Electrical resistivity changes during continuous heating at 0.1°C/min.

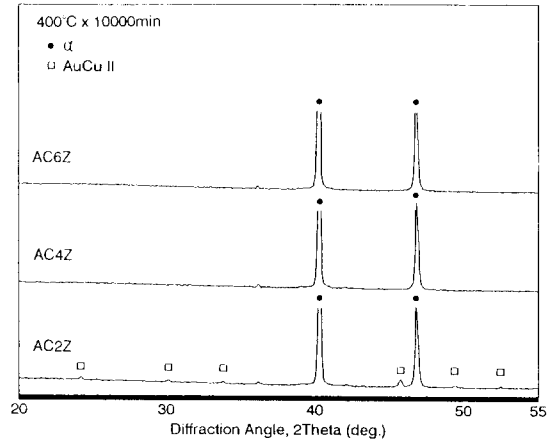


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of specimens aged at 400°C for 10000 minutes.

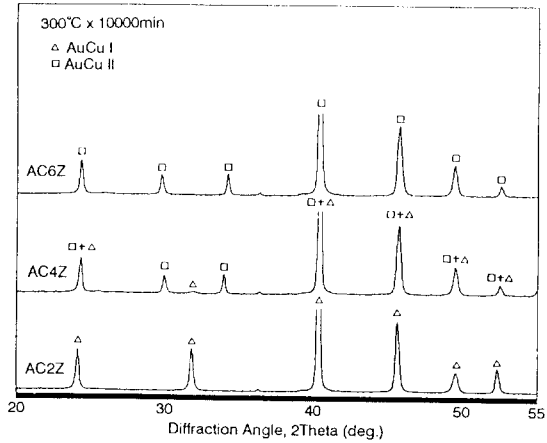


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of specimens aged at 300°C for 10000 minutes.

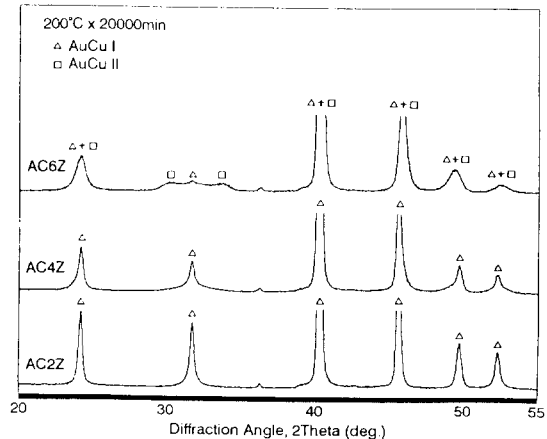


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of specimens aged at 200°C for 20000 minutes.

뚜렷한 변화를 나타내지 않았다. 이러한 계단상의 변화는 상변태에 기인한다고 생각된다.

용체화처리 후, 400°C에서 10000분간 등온시효처리한 각 합금의 X선회절도형은 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서도 알 수 있듯이 안정상은 AC2Z합금이 α 상과 AuCu II 형이 공존하고 α 상의 회절선이 훨씬 강했다. AC4Z 합금과 AC6Z합금의 안정상은 모두 α 상이었다. 또한 300°C에서 10000분간 등온시효처리한 각 합금의 X선회절도형은 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서도 알 수 있듯이 안정상은 AC2Z합금이 AuCu I 형, AC4Z합금은 AuCu I 형과 AuCu II 형의 공존이었고 AuCu II 형의 회절선이 강하였다. AC6Z합금의 안정상은 AuCu II 형이었다.

Table 2. The stable phases of AuCu-Zn alloys at 200°C, 300°C, 400°C

Temperature	AC2Z	AC4Z	AC6Z
400°C	α +AuCu II	α	α
300°C	AuCu I	AuCu II + AuCu I	AuCu II
200°C	AuCu I	AuCu I	AuCu I + AuCu II

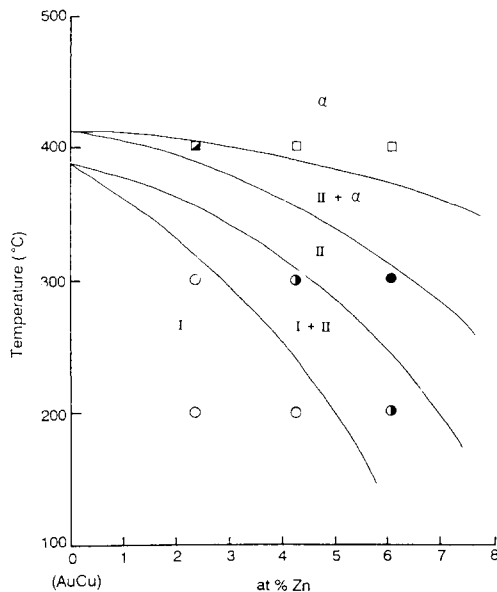


Fig. 5. Partial phase diagram for the AuCu-Zn section.

200°C에서 20000분간 등온시효처리한 각 합금의 X선회절도형은 Fig. 4와 같다. 그림에서도 알 수 있듯이 AC2Z합금, AC4Z합금의 안정상은 AuCu I 형이었으나, AC6Z합금의 안정상은 AuCu I 형과 AuCu II 형의 공존이었다. Table 2는 각 온도에서의 안정상을 표시한 것이다. Table 2를 근거로 AuCu-Zn합금에 대한 부분 상태도를 작성해 보면 Fig. 5와 같다.

Au-Cu 2원계 상태도¹⁰⁾에 의하면, 등원자비 AuCu합금에서는 온도에 따라 α 형, AuCu II 형, AuCu I 형이 존재한다. 본계 합금의 400°C에서 안정상은 AC2Z합금이 α 상+AuCu II 형의 공존, AC4Z합금과 AC6Z합금은 모두 α 상이었다. Raub와 Walter⁷⁾는 400°C에서 Zn첨가량이 32.6at%까지 AuCu II 형이 관찰되었다고 하였지만, 본 실험에서는 Zn이 4at% 이상 첨가된 합금의 안정상은 α 상이었고, AuCu II 형은 관찰되지 않았다. 또한 300°C에서의 안정상은 AC2Z합금이 AuCu I 형, AC4Z합금이 AuCu II 형과 AuCu I 형의 공존, AC6Z합금이 AuCu II 형이었고, Zn첨가량의 증가에 따라 AuCu I 형+AuCu II 형의 공존영역이 넓어졌다. Raub와 Walter⁷⁾는 3.3at% Zn이 첨가된 합금을 300°C에서 70시간 열처리하였을 때 AuCu II 형이 관찰되고, 250°C에서 250시간 열처리하였을 때에는 AuCu I 형으로 변태한다고 하였다. 그러나 본 실험의 결과로 보면 3.3at% Zn이 첨가된 합금의 안정상은 300°C에서 AuCu I 형 혹은 AuCu I 형+AuCu II 형의 공존일 가능성이 높을 것으로 생각된다.

또한 Köster와 Lang⁹⁾은 AuCu II 형 \leftrightarrow AuCu I 형의 변태온도는 Zn의 첨가에 의해 급격히 저하되며, 6.5at% Zn이 첨가된 합금의 변태온도는 300°C라고 보고하였다. 본 실험의 결과로 보아서는 변태온도를 정확히 알 수 없으나, AC4Z합금은 AuCu I 형에서 AuCu I 형+AuCu II 형의 공존으로 변태되는 온도가 200°C와 300°C 사이로 생각되고, AC6Z합금은 AuCu I 형+AuCu II 형의 공존에서 AuCu II 형으로 변태되는 온도가 200°C와 300°C 사이로 생각된다.

Schubert등⁸⁾은 5at% Zn이 첨가된 합금은 300°C와 150°C에서 AuCu II 형이 안정상이고,

AuCu I 형의 영역은 Au-Cu-Zn 3원계에서 약 4at% Zn에 한정되며, Zn의 첨가량이 많은 경우에는 AuCu I 형이 AuCu II 형으로 바뀐다고 하였다. 본 실험의 결과에 의하면, AC4Z합금, AC6Z합금의 300°C에서의 안정상은 각각 AuCu II 형+AuCu I 형의 공존, AuCu II 형이었고, 200°C에서는 AuCu I 형, AuCu I 형+AuCu II 형의 공존이었다. 5at% Zn을 함유한 합금의 안정상은 300°C에서 AuCu II 형일 가능성은 있으나, 150°C에서 AuCu II 형으로 될 가능성은 없을 것으로 생각된다.

Fig. 6은 Prince등¹¹⁾이 정리하여 작성한 200°C에서의 Au-Cu-Zn 3원계 상태도이다. 본 실험의 시료합금은 기호로 표시되어 있다. 상태도상으로는 AC2Z합금은 AuCu I 형, AC4Z합금은 AuCu I 형+AuCu II 형의 공존, AC6Z합금은 AuCu II 형이 안정상으로 되어 있다. 본 실험의 결과는 AC2Z합금, AC4Z합금의 200°C에서 안정상은 모두 AuCu I 형이었고, AC6Z합금은 AuCu I 형+AuCu II 형의 공존이었다. Prince등이 작성한 상태도 보다는 AuCu I 형의 영역이 4at% Zn 이상으로 넓어지고, 6at% Zn이 첨가된 합금은 AuCu I 형+AuCu II 형의 공존이었다. 이러한 결과는 시효경화거동에서도 확인할 수 있었다. AC2Z합금과 AC4Z합금은 전형적인 AuCu I 형의 시효경화거동을 보여주고 있는 것을 보더라

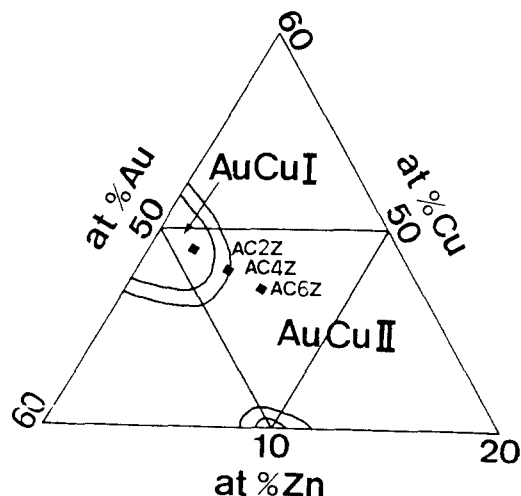


Fig. 6. The occurrence of superlattices in the Au-Cu-Zn system at 200°C¹¹⁾
(The filled squares represent the compositions of alloys studied).

도, Zn이 4at% 이하로 첨가된 합금은 200°C에서의 안정상이 AuCu I 형이라는 것을 알 수 있다. 이와 같은 Au-Cu-Zn 3원계에 관한 그들의 연구는 주조와 균질화처리시 Zn의 기화에 의한 성분변화의 결과일 수도 있다고 생각된다.

또한 전기저항곡선(Fig. 1)에서 나타난 바와 같이 200°C~300°C에서 Zn첨가량이 증가함에 따라 전기저항치는 상승하였다. 이것은 AuCu II 형 규칙격자가 AuCu I 형 규칙격자보다 높은 전기저항치를 갖고 있으므로¹²⁾, Zn첨가량이 증가할수록 안정상이 AuCu I 형으로부터 AuCu I 형+AuCu II 형의 공존 혹은 AuCu II 형으로 결정구조가 변화한다는 것을 시사하고 있다.

시효경화거동

각 합금의 400°C에서의 등온시효곡선은 Fig. 7과 같다. AC2Z합금은 시효개시와 함께 급격한 정도치의 상승을 보인 후, 거의 일정한 정도치를 유지하다가 시효시간이 200분이상이 되면 서서히 정도치의 감소를 나타내었다. 또한 AC4Z합금, AC6Z합금의 정도치는 시효시간이 길어지더라도 시효초기의 정도치가 거의 일정하게 유지되었으며, AC4Z합금의 정도치가 AC6Z합금의 정도치보다 약간 높은 수치를 나타내었다.

Fig. 8은 300°C에서 시효처리한 시료의 등온시효곡선으로 AC2Z합금의 정도치는 시효초기에 급격히 상승한 후, 서서히 저하하였다. 한편 AC4Z합금, AC6Z합금의 정도치는 시효초기에 급격히 상승한 후, 일정기간동안 유지되었다가 시효시간 200분부터 서서히 저하하였으며, AC4Z합금의 정도치가 AC6Z합금의 경우보다 약간 높은 수치를 나타내었다.

200°C에서의 등온시효곡선은 Fig. 9와 같다. AC2Z합금, AC4Z합금의 정도치는 시효개시와 함께 급격히 상승한 후, 서서히 저하하였다. AC2Z합금은 AC4Z합금에 비해 정도치가 약간 높고 늦게 저하하였다. 반면에 AC6Z합금의 정도치는 시효초기에 급격히 상승한 후, 일정한 기간동안 유지되었고, 시효시간 1000분부터 서서히 저하하기 시작했다.

시효경화는 비평형상태에서 평형상태로의 구조변화에 기인하기 때문에, 시효온도에서 합금의 안정상과 최종 평형상태로의 변화를

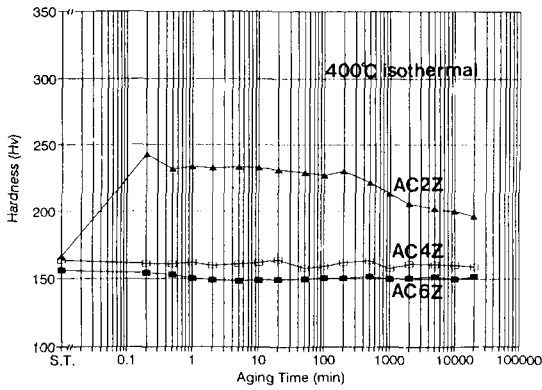


Fig. 7. Age-hardening curves of specimens aged at 400°C.

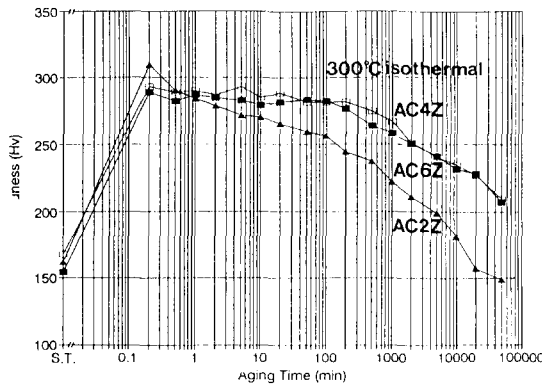


Fig. 8. Age-hardening curves of specimens aged at 300°C.

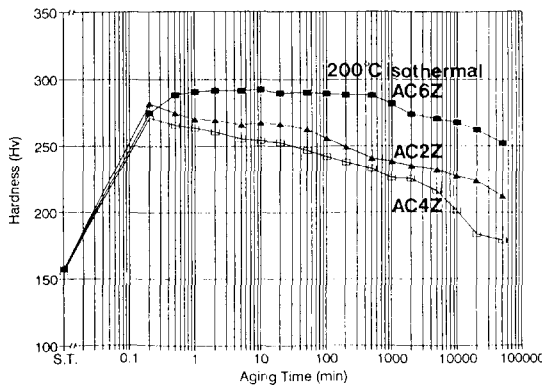


Fig. 9. Age-hardening curves of specimens aged at 200°C.

명백히 할 필요가 있다. Fig. 9에서 보이는 바와 같이 변태점 이상으로부터 급냉한 AC2Z합금, AC4Z합금의 불규칙고용체를 AuCu I형이 형성되는 200°C에서 등온시효처리하면 초기의 경도가 약 2배 정도 상승하고, 그후 서서히 저하하고 있다. 이와 같이 AuCu I형

규칙격자에 의한 경도의 변화는 Hirabayashi 등^(3, 14)과 Ohta등⁽²⁾의 연구에서 다음과 같이 해석되었다. 즉, 초기에 있어서의 경화는 불규칙고용체 내부에 AuCu I형 규칙격자의 핵이 matrix에 coherent하게 생성하기 때문에 발생하는 정합변형에 기인한다. 그러나 규칙화가 점차 진행하면 쌍정이 발생하기 때문에 격자 변형을 완화하고, 또한 규칙화 영역의 성장이 진행되어 경도가 저하한다.

200°C의 시효경화곡선에서 AC2Z합금, AC4Z합금은 AuCu I형 규칙상의 전형적인 경화거동을 나타내고 있으나, AC4Z합금이 AC2Z합금보다 약간 낮은 경도치를 나타내고 있다. 그리고 시효시간 12초에 도달하는 경도가 AC4Z합금쪽이 AC2Z합금보다 약간 낮았고, AC4Z합금이 AC2Z합금보다 과시효에 의한 연화속도가 약간 빨랐다. 전기저항곡선에서도 열평형공공(thermal equilibrium vacancy)의 기여로 생기는 규칙화를 나타내는 stage II의 온도가 AC4Z합금이 AC2Z합금보다 약간 저온측으로 이행하는 것으로 보아 AC4Z합금의 규칙화 속도가 빠른 것을 알 수 있다.

AC6Z합금은 AC2Z합금, AC4Z합금과는 다른 시효경화거동을 나타내고 있는데, 이것은 상변태가 다르기 때문이라고 생각된다. AC6Z합금의 안정상은 AuCu I형+AuCu II형의 공존이었다. Yasuda등⁽¹⁵⁾의 연구에 의하면, AuCu I형 규칙격자와 AuCu II형 규칙격자의 공존에 의해 생성된 변형장은 시효경화에 기여한다고 한다. 또한 이들은 AuCu I형과 AuCu II형이 공존하는 영역의 시효경화거동에서 AuCu I형 규칙화의 진행에 의한 경도의 저하는 AuCu II형의 생성에 기인한 경도의 상승에 의해 상쇄된다고 하였다. 따라서 AC6Z합금이 일정 시효기간 동안 높은 경도치를 유지하는 것으로 생각된다.

300°C에서 AC2Z합금은 전형적인 AuCu I형의 경화거동을 보이고 있다. 반면에 AuCu II형+AuCu I형 공존인 AC4Z합금과 AuCu II형인 AC6Z합금은 200°C에서의 AC6Z합금과 같이 경도치가 일정기간 유지된 후 저하했다. 400°C에서의 AC2Z합금이 시효초기에 경도의 상승을 보이고 일정기간 유지되다가 서서히 경도가 감소하는 것은 AuCu II형이 존재하기 때문이며, 경도치가 훨씬 낮은 것은 α

상이 대부분을 차지하기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

등원자비 AuCu에 2.4, 4.3, 6.1at% Zn이 첨가된 합금의 시효경화거동과 상변태를 조사하기 위해 전기저항측정, X선회절실험, 경도시험으로 연구하여 다음과 같은 결과가 얻어졌다.

1) AuCu I 형이 단독으로 존재하는 경우는 경도가 시효초기에 급격히 상승한 후 저하하였고, Zn첨가량의 증가와 함께 과시효연화가 빨라졌다.

2) AuCu II 형이 존재하는 경우는 경도가 급격히 상승해서 일정기간 유지되었다.

3) Zn 첨가량의 증가와 함께 규칙-불규칙 전이온도(T.)가 약간 하강하였지만, AuCu I 형+AuCu II 형의 공존영역의 온도는 훨씬 낮아졌다.

참 고 문 헌

1. Yasuda, K., and Ohta, M. : J. Dent. Res., 61, 473 (1982).
2. Ohta, M., Shiraishi, T., Yamane, M., and Yasuda, K. : Dent. Mater. J., 2, 10(1983).
3. Kim, H.L., Shiraishi, T., Ohta, M., and Nakagawa, M. : J. Kor. Res. Soc. Dent. Mat., 20, 59(1993).
4. Metahi, H. : J.J. Dent. Mater., 17, 120 (1976).
5. El-Araby, A., Iwanuma, K., Tanaka, Y., Udoh, K., Hisatsune, K., and Yasuda, K. : J.J. Dent. Mater., 11(S19), 132 (1992).
6. Ohta, M., Shiraishi, T., Nakagawa, M., and Matsuya, S. : Transactions of 4th World Biomaterial Congress, 378(1992).
7. Raub, E., and Walter, P. : Z. Metallkde., 41, 425(1950).
8. Schubert, K., Kiefer, B., Wilkens, M., and Haufler, R. : Z. Metallkde., 46, 692(1955).
9. Köster, W., and Lang, W. : Z. Metallkde., 49, 443(1958).
10. Massalski, T.B. : Binary alloy phase diagrams, Vol. 1. pp 253-254, American Society for Metals, Ohio, (1986).
11. Prince, A., Raynor, G.V., and Evans, D. S. : Phase diagrams of ternary gold alloys, pp 244-250, The Institute of Metals, London, (1990).
12. Hirabayashi, M. : J. Japan Inst. Metals, B15, 565(1951).
13. Hirabayashi, M., and Ogawa, S. : J. Phys. Soc. Japan, 11(9), 907(1956).
14. Hirabayashi, M., and Weissmann, S. : Acta Metall., 10, 25 (1962).
15. Yasuda, K., Metahi, H., and Kanzawa, Y. : J. Less-Comm. Met., 60, 65(1978).