

Ag-Pd-In계 도재용 합금의 모의소성 조건에 따른 경도변화 *

전병욱, 이광영, 권용훈, 김형일, 설효정 **

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 중개치의학연구소

Hardness Change by Simulated Firing Condition in an Ag-Pd-In Metal-ceramic Alloy

Byung-Wook Jeon, Gwang-Young Lee, Yong-Hoon Kwon, Hyung-Il Kim, Hyo-Joung Seol **

Department of Dental Materials, Institute of Translational Dental Sciences, School of Dentistry, Pusan National University, Beomeo-Ri, Mulgeum-Eup, Yangsan-Si, Gyeongsangnam-Do, 626-814, South Korea

(Received: Jul. 24, 2013; Revised: Sep. 23, 2013; Accepted: Sep. 23, 2013)

ABSTRACT

Hardness change by simulated complete firing cycle and holding condition in an Ag-Pd-In metal-ceramic alloy was elucidated by characterizing the changes in hardness, microstructure and crystal structure after simulated complete firing with various cooling rates (ice quenching, quick cooling, stages 0, 1, 2 and 3) and holding conditions to identify the most effective condition for practical use. The maximum hardness value was obtained at stage 0 after simulated firing. And the most effective starting temperature for firing was 550 °C. The Vickers hardness value of the solution-treated specimen increased from 185 (Hv) to 254 (Hv) by degassing treatment. The hardness increase in the degassing stage of the simulated firing seemed to be caused by the lattice distortion which is related to the precipitation in the alloy. After that, by the repetitive firing, the hardness value of the tested alloy decreased gradually, resulting in a softening effect. By holding the specimen at 450-600 °C after simulated firing, the hardness increased apparently. The most effective holding condition were obtained at 600 °C for 15 min. Therefore, holding treatment at 600 °C for 15 min after simulated complete firing is recommended to improve hardness of the Ag-Pd-In metal-ceramic alloy.

KEY WORDS: Simulated firing cycle, cooling rate, metal-ceramic alloy, Ag-Pd-In

서 론

도재용 합금은 생체적합성뿐만 아니라 지속적인 저작에 대한 교합압에 견딜 수 있는 내구성과 부식되기 쉬운 구강 내 환경에서 견딜 수 있는 적당한 내식성을 갖고 있어야 한다. 특히 도재용 합금은 금속하부구조가 단일치 보철물보다 더욱 높은 응력 조건 하에 있고, 크라운용 계속가공의치보다 도재 축성 공간을 남기는 설계를 해야 하기 때문에 금속구조물이 얇게 형성되므로 보다 높은 금속의 강도가 요구된다. 또 금속도

재수복물의 강도가 부족할 경우 도재가 부서지거나 파절하기 때문에 강도에 관계하는 요소를 우선시해야 한다(Yamamoto, 1985).

치과주조용 금합금은 구강 내에서 높은 화학적 안정성과 기계적 성질을 가지고 있기 때문에 오래전부터 사용되어 왔다. 그러나 최근 경제적인 이유로 보다 저렴하면서도 치과주조용 금합금과 거의 비슷한 기계적 성질을 가진 대용합금이 많이 사용되고 있으며, 그중 대표적인 것으로 Ag-Pd계 합금이 있다. Ag-Pd계 합금은 치과주조용으로는 Ag가 중량비로 약 70~75%, Pd가 25-30% 정도 함유되어 있는 것이 일반적이며, 도재용으로는 용점을 높이기 위해 Pd의 함량을 더욱 높이는 대신 Ag의 함량을 줄여서 사용하고 있다. Ag-Pd계는 모든 비율에서 고용되는 전을고용체로 고상 변태 가

* 이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.
** 교신저자 : 경상남도 양산시 물금읍 범어리 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 중개치의학연구소, 설효정
Tel : 051-510-8229, E-mail : seol222@pusan.ac.kr

Table 1. Chemical composition of the specimen

Composition	Ag	Pd	In	Au	Sn	Ir
wt%	46.0	42.9	8.0	2.0	1.0	0.1
at%	46.4	43.9	7.6	1.1	0.9	0.1

생기지 않기 때문에, Ag-Pd계 합금은 열처리에 의해 시효경화가 되지 않는다(Massalski, 1990). 그래서 시효경화능을 얻기 위해 다른 첨가 원소가 필요하다. 도재용 Ag-Pd계 합금에는 보통 많이 첨가되는 Cu가 첨가되어있지 않고 대신 In이 다량 함유되는 경우가 많다. Ag-Pd계 합금에 첨가되는 In은 Pd보다 알레르기를 유발하는 경향이 적고 Ag의 황화현상을 방지하는 내황화성이 우수한 것으로 보고되었다(Kim 등, 2000; Hattori 등, 2010). Seol 등(2009), Lee 등(2012)은 각각 Ag-Au-Pd-In-Zn 합금, Pd-Ag-In 합금의 시효경화특성에 관한 연구에서 기지인 Ag-rich상에서 InPd상의 석출로 인한 경화기구를 보고하였다. Cho 등(2011)은 다량의 In이 첨가(30 at%) 된 Ag-Pd 합금의 시효경화특성에 관한 연구에서 기지인 Ag-rich상에서 In-rich상의 석출로 인한 경화기구를 보고하였다. 이러한 시효경화기구의 차이는 합금의 성분과 조성의 차이에 기인한다.

지금까지의 보고에 의하면, 포세린이 소성되는 동안 도재용 합금의 강도 및 기계적 성질은 향상되고 thermal distortion은 감소하는 기작은 주조된 상태의 합금에서 나타나는 석출상이 고온소성과정 동안 없어졌다가 그 후 냉각하는 동안 미량 생성되는 것에 기인한다(Bertolotti와 Moffa, 1980; Campbell와 Pelletier, 1992; Campbell 등, 1995; Fischer 등, 2000; Wang와 Liu, 2006; Liu와 Wang, 2007). 따라서 도재용 합금에서 석출물의 생성 정도를 조절하면 최상의 강도 및 기계적 성질을 얻을 수 있는데 석출상의 생성을 조절하는 방법 중 하나는 포세린 소성시 냉각속도를 조절하거나, 소성로에서 추가적인 계류를 시행하는 것이며, 그로 인해 도재용 합금에서 석출상의 생성정도가 달라져 합금의 경도에 차이가 생길 것으로 예상된다.

본 연구에서는 Ag-Pd-In계 도재용 합금의 모의소성과 소성 후 계류조건에 따른 경도변화를 조사하여 임상에서 최적화된 작업조건을 얻고자 한다. 이를 위하여 합금의 포세린 소성시 냉각속도와 소성 후 계류조건을 달리하여 소성완료 후 경도와 미세구조의 변화 및 결정구조의 변화를 관찰하였다.

재료 및 방법

1. 실험 합금

본 실험에 사용된 합금은 white color의 Ag-Pd-In계 도재용 합금(Aurium D43, Aurium research, U.S.A.)이다. 합금의 제조사에 따르면, 합금의 용해온도범위는 1,150~1,235 °C이고 주조온도는 1,350 °C이다. 합금의 조성은 Table 1과 같다.

2. 열처리

판상의 시편을 수직 전기로에서 850 °C로 10분간 가열하고 나서 빙염수 중에 자유낙하시켜 급냉하여 용체화처리(solution treatment, S.T.)를 시행하였다. 가열하는 동안 시편의 산화를 방지하기 위하여 아르곤 분위기에서 시행하였다. 그리고 나서 온도가 250-550 °C로 설정된 염욕(25% KNO₃ + 30% KNO₂ + 25% NaNO₃ + 20% NaNO₂)에서 10분, 20분 동안 등시간시효처리를 하고 빙염수 중에서 급냉하였다. 한편 최고의 경화효과를 나타내는 냉각속도를 얻기 위해 시편을 포세린 소성로(Multimat 2 touch, Dentsply, Germany)에서 다양한 냉각속도로 소성하였다. 모의소성과 계류에 따른 경도변화를 알아보기 위해 complete firing cycle을 끝낸 시편을 포세린 소성로 내에서 다양한 계류시간과 계류온도로 처리하였다.

3. 경도 시험(Hardness test)

염욕로와 포세린 소성로에서 열처리된 각각의 판상 시편에 대하여 미소경도계(MVK-H1, Akashi Co., Japan)를 사용하여 Vickers 경도를 측정하였다. 측정 조건은 하중 300 gf, 부하시간 10초이고, 한 시편에 대하여 5개의 압흔을 측정한 후 그 평균을 구하여 그 시편의 경도값으로 하였다.

4. X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석

판상의 시편을 X선 회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선 회절 실험을 시행하였다.

Table 2. Hardness at each cooling rate during simulated degassing treatment

cooling rate	Ice quenching	Quick cooling	stage 0	stage 1	stage 2	stage 3
hardness (Hv)	180.7 (±2.22)	239.7 (±3.05)	253.9 (±2.89)	229.8 (±1.89)	218.1 (±3.55)	206.4 (±2.20)

측정 조건은 관전압 40 kV, 관전류 30 mA, 주사속도 $1^\circ(2\theta/\text{min})$ 이고, Ni 필터를 통과한 Cu K α 선을 사용하였다.

5. 전계방출주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) 관찰

전계방출주사전자현미경 관찰을 위해 용체화처리된 판상의 시편과 모의소성과정을 끝낸 시편의 표면을 미세연마기를 사용하여 순차적으로 연마하였다. 정면으로 연마된 시편을 10% KCN(potassium cyanide) + 10% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ammonium persulfate)으로 된 신선한 부식액으로 표면을 부식시켰다. 열처리에 따른 조직의 변화를 조사하기 위해, 표면을 부식시킨 판상의 시편을 전계방출주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

6. 에너지 분산형 엑스선 분광분석(Energy dispersive spectrometer, EDS)

열처리에 따른 성분의 변화를 분석하기 위하여 전계방출주사전자현미경관찰에 사용한 시편을 그대로 사용하여 에너지 분산형 X선 분광기(INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd., UK)를 사용하여 가속전압 15 kV의 조건에서 시편을 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 냉각속도와 소성시작온도에 따른 경도변화

Ag-Pd-In계 도재용 합금의 소성과정동안 냉각속도에 따른 경도 변화를 분석하였다. 냉각속도는 6단계로 조절하였으며, 각각의 단계는 냉각속도가 빠른 순으로 급냉(ice quenching), 빠른 냉각(quick cooling, 포세린 소성로가 완전히 열린 상태에서 외부공기유입), 0단계(포세린 소성로가 완전히 열림), 1단계(포세린 소성로가 70mm 열림), 2단계(포세린 소성로가 50mm 열림), 3단계(포세린 소성로가 닫힌 상태)로 구분하여 다양한 냉각속도로 소성하였다. 냉각속도에 따른 경도변화를

알아보기 위해 850 °C에서 10분간 용체화처리한 시편(184.9±4.47 Hv)을 포세린 소성로에 넣고 소성단계 중 제일 초기 단계인 degassing 처리(550 °C를 시작온도로 하여 950 °C까지 분당 70 °C씩 승온)를 하여 각각의 냉각속도로 500 °C까지 냉각시킨 후 실온까지 bench cooling하여 경도를 측정하여 냉각속도에 따른 차이를 비교하였다. 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 각 단계 중 급냉 단계에서 가장 낮은 경도값을 나타내었고, 3단계에서 0단계로 갈수록 경도값은 높아졌으며 0단계보다 빠른 냉각속도인 quick cooling 단계에서는 경도값이 0단계보다 낮아, 0단계에서 멀어질수록 경도값이 낮아지는 것으로 나타났다. 따라서 포세린 소성로가 완전히 열리는 0단계로 냉각속도를 유지하는 것이 합금의 경화에 가장 효과적인 것으로 관찰되었다.

Figure 1은 850 °C에서 10분간 용체화처리한 판상의 경도 시편을 250 °C에서 550 °C까지 등시간 시효열처리를 하여 얻은 등시간시효경화곡선이다. 본 합금은 450 °C 이상에서 경도 상승을 나타내었으므로 합금의 소성과정 동안 시작온도를 500 °C 이상으로 설정하였다.

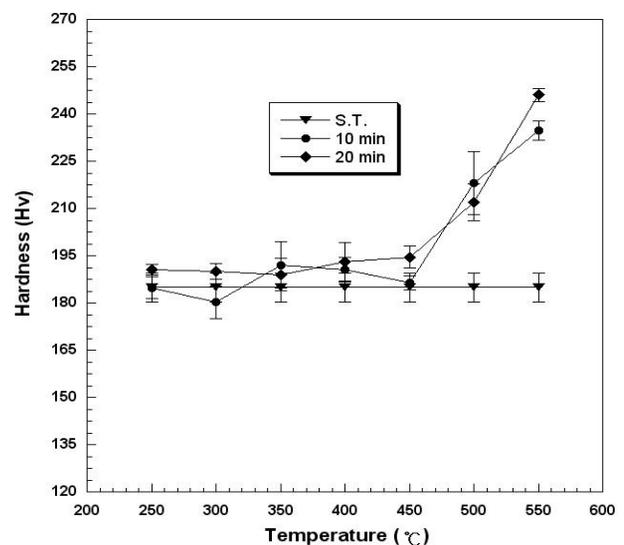


Figure 1. Isochronal age-hardening curves of the specimens aged in the temperature range of 250 °C to 550 °C for 10 min and 20 min (S,T : solution treatment).

Table 3은 합금을 냉각속도 0단계에서 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C의 다양한 온도를 소성시작온도로

Table 3. Hardness after degassing treatment at each start temperature

start temperature(°C)	500	550	600	650
hardness (Hv)	241.0 (±2.28)	253.9 (±2.89)	247.1 (±1.52)	239.3 (±2.07)

Table 4. Simulated complete firing cycle

Firing cycles	Pre-drying (min)	Heat rate (°C/min)	Final temp. (°C)	Hold time (min)	Vacuum time (min)	Hardness (Hv)
Degassing	0	70	950	0	5:43	253.9 (±2.89)
Wash	2	70	940	1	6:34	233.3 (±4.93)
Opaque	2	70	930	1	6:26	224.2 (±3.28)
Main bake	4	70	920	1	6:17	220.1 (±3.16)
Correction	4	70	910	1	6:09	210.6 (±2.41)
Glaze	0	70	900	0	5:00	198.8 (±3.68)
Glaze only	0	70	900	0	5:00	214.4 (±1.32)

설정하여 소성 첫 단계인 degassing 과정을 시행하여 측정된 경도값을 나타낸다. 그 결과, 시작온도가 550 °C보다 높거나 낮을수록 경도가 낮아지는 현상이 나타났다. 시작온도가 550 °C의 경우 경도값이 용체화 처리한 시편의 경도값인 184.9 Hv보다 69.0 Hv 높은 253.9 Hv으로 가장 효과적이었다. 이러한 결과는 degassing이 시작되는 550 °C에서 시효경화효과가 나타난 후, 최고온도인 950 °C까지 상승하여 합금이 어느정도 연화되었다가 냉각시키는 과정에서 다시 경도가 상승한 것에 기인하는 것으로 생각되었다.

2. 모의소성에 따른 경도변화

최고의 경도값을 나타내었던 냉각속도 0단계와 550 °C의 시작온도로 합금에 도재를 용착시키지 않은 상태에서 complete firing cycle로 모의소성을 시행하여 경도 변화를 측정하였다(Table 4). 그 결과 complete firing cycle 과정의 degassing부터 glaze까지 소성단계를 거칠수록 경도가 하강하였다. Pd-Ag계 합금의 모의소성 후 경도변화에 관한 보고에서도 주요한 상태의 합금을 모의소성과정을 거친 결과 경도가 더 낮아지는 것이 밝혀졌다(Baba 등, 2010). 그러한 원인은 complete firing cycle의 각각의 소성과정(degassing, wash, opaque,

main bake, correction, glaze)이 900 °C이상의 고온에서 계속적으로 반복됨으로써 연화열처리 효과가 누적됐기 때문으로 생각된다. 즉 고온에서 소성 후 냉각되는 동안 합금이 다소 경화되더라도 다음 소성단계에서 900 °C이상의 고온을 거치면서 다시 연화가 반복되는 효과로 인해 경도값은 각 소성단계를 거칠수록 낮아진 것으로 생각된다(Seol 등, 2011). 따라서 Table 4에서 glaze 처리만 한 것(214.4 Hv)보다 complete firing cycle의 모든 단계를 거친 후 glaze 처리한 단계에서 측정된 경도값(198.8 Hv)이 더욱 낮았던 것도 이와 같은 이유로 생각된다.

3. 모의소성에 따른 미세구조와 결정구조의 관찰

경도의 변화와 관련된 미세구조의 변화를 알아보기 위해 모의소성과정에 따른 시편의 미세조직을 관찰하였다. Figure 2는 용체화처리한 시편(A), glaze까지 모의소성을 끝낸 시편(B), glaze 처리만 한 시편(C)의 ×8,000배(1), ×30,000배(2)의 전계방출주사전자현미경 사진이다. (A-1)의 용체화처리한 시편은 기지와 다양한 크기의 입자형 구조로 이루어져 있었고, 모의소성과정을 모두 거친 경우(B)와 일부만 거친 경우(C)에서도 큰 차이점을 보이지 않았다.

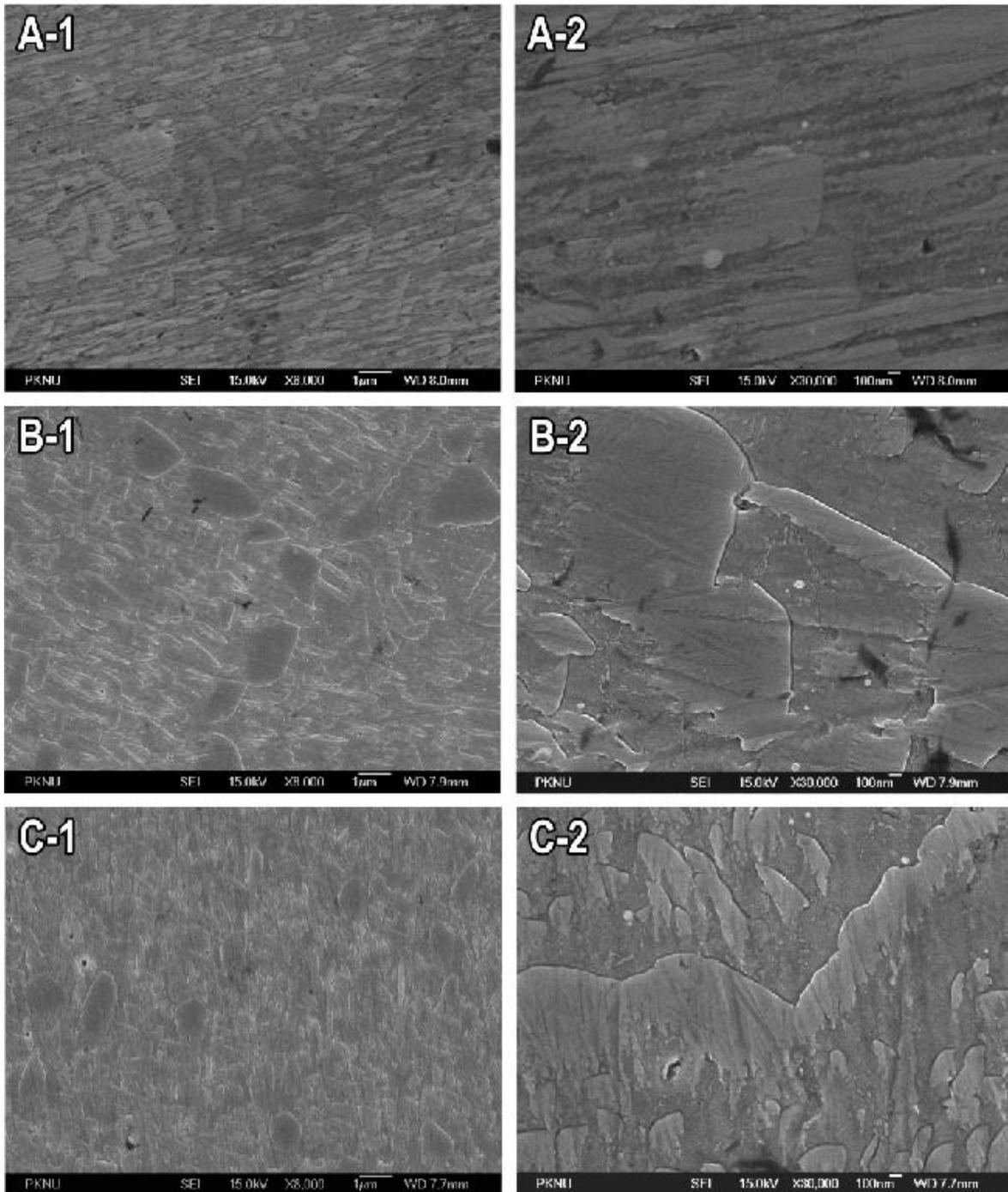


Figure 2. FE-SEM micrographs of 8,000×(1) and 30,000×(2) for the specimens after simulated complete firing. A: S.T., B: complete firing, C: glaze only.

합금의 경도변화와 관련한 결정구조를 분석하기 위하여, 모의소성과정에 따른 결정구조를 X선 회절 실험으로 조사하였다. Figure 3은 용체화처리와 모의소성과정 중 degassing, main bake, glaze까지 거친 시편에서 나타나는 X선 회절 도형의 변화를 보여주고 있다. 용체화처리된 시료는 고강도의 회절선을 갖는 상과 아주 낮은 강도의 회절선을 갖는 상의 2상으로 이루어져 있었다. 높은 회절강도의 상(α)은 격자정수가 4.008Å

인 면심입방구조의 상이었으며, 낮은 회절강도의 상(β)은 격자정수가 2.940Å인 체심입방구조의 상으로 생각된다. 소성과정에 따른 XRD 변화를 살펴보면, SEM 관찰(Figure 2)에서는 석출상에 의한 변화가 관찰되지 못하였으나, XRD 결과에서는 소성과정을 거침에 따라 석출상에 의한 피크(p)의 강도가 높아졌다.

Figure 4는 용체화처리된 시편의 전계방출주사전자 현미경 사진이다. 화살표 부분의 원소분석을 EDS로 측

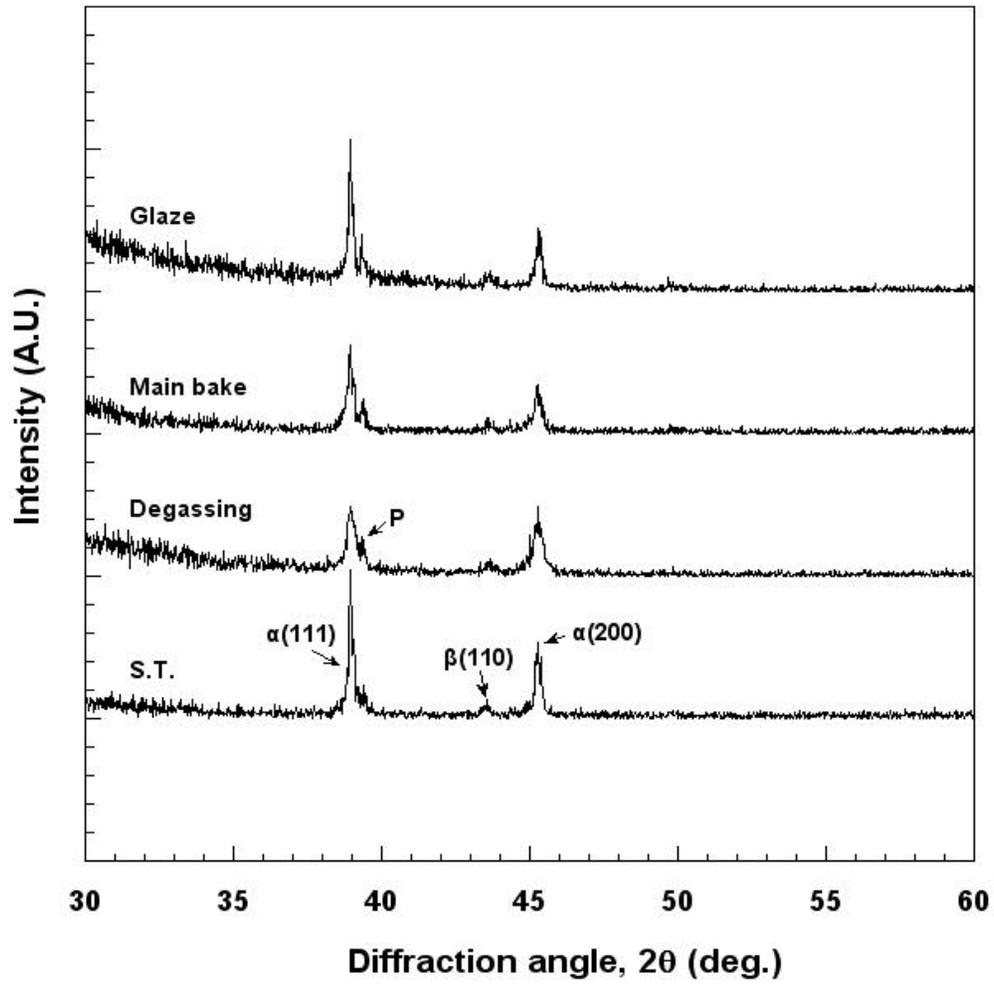


Figure 3. Variations of XRD patterns for the specimens after simulated firing.

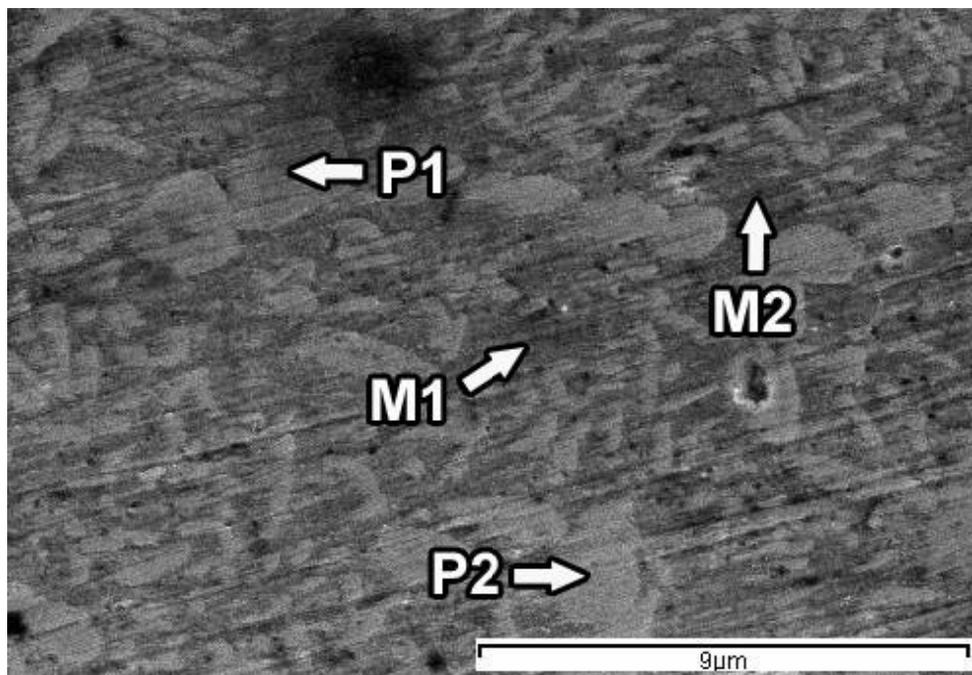


Figure 4. FE-SEM micrograph of specimen after solution treatment at 850 °C for 10 min.

Table 5. EDS analysis at the regions marked in Figure 4

at%	Ag	Pd	In	Au	Sn	Ir
P1	8.15	70.31	21.54	0	0	0
P2	8.17	69.52	22.31	0	0	0
M1	52.62	41.44	4.17	1.77	0	0
M2	51.65	42.04	4.57	1.75	0	0

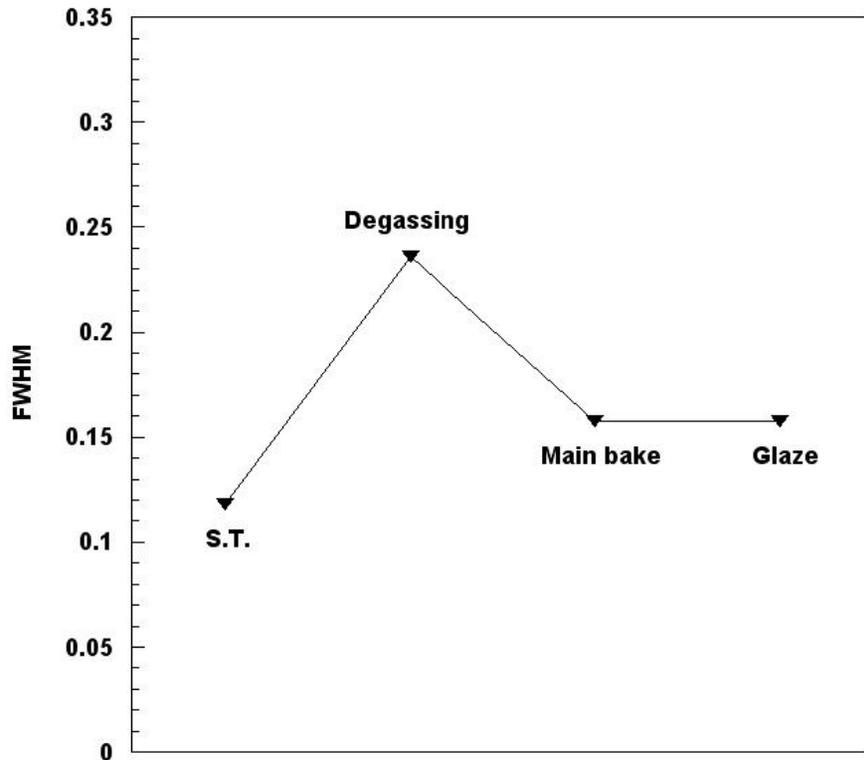


Figure 5. Variation of the FWHM obtained from the 111 diffraction peak of the α phase for the specimens after simulated firing.

정하였으며 그 결과는 Table 5에 나타내었다. 기지(M) 부분에서는 Ag의 함량이 가장 높고 두번째로 Pd의 함량이 높았다. Pd와 Ag는 원자직경이 각각 2.7511Å, 2.8895Å이고, 격자정수는 각각 3.8908Å, 4.0863Å이다 (Cullity, 1978). 주된 상인 α 상의 격자정수가 Ag, Pd의 중간값인 것과 EDS 결과로부터 Figure 3의 α 상은 Ag-Pd rich상으로 분석되었다. 입자(P) 부분에서는 Pd가 주성분이고 In이 집중적으로 분포되어 있었다. InPd상은 격자정수가 3.26Å인 CsCl-type의 체심입방구조이다(Villars와 Calvert, 1985). 본 실험에서도 Figure 3의 β 상은 Ag가 고용된 InPd상으로 생각되며 격자정수가 위의 보고된 값보다 작은 이유는 In보다 원자 크기가 작은 Ag가 In의 자리의 일부를 차지하고 있는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

모의소성에 따른 반가폭(full width half maximum,

FWHM)의 변화와 경도의 변화의 관계를 알아보기 위하여 Figure 3의 X선회절 도형으로부터 반가폭을 계측하였다(Figure 5). 가장 높은 경도를 보인 degassing에서 가장 높은 반가폭 값이 나왔다. 상변태 과정에서 일어나는 반가폭의 상승은 격자변형의 증가를 의미하며, 뒤이어 일어나는 반가폭의 하강은 내부에 생성된 격자변형의 해소를 의미한다(Kim 등, 1999; Lee 등, 2001). 또한 격자변형이 경도의 상승에 크게 기여한다는 것은 치과용 합금에 관한 연구들에서 많이 보고되었다(Hirabayashi와 Weissmann, 1962; Ohta 등, 1983, Seol 등, 2002). 이로써 degassing 과정에서 석출물 생성과 관련하여 합금 내부에서 격자뒤틀림이 가장 크게 발생한 것으로 생각된다.

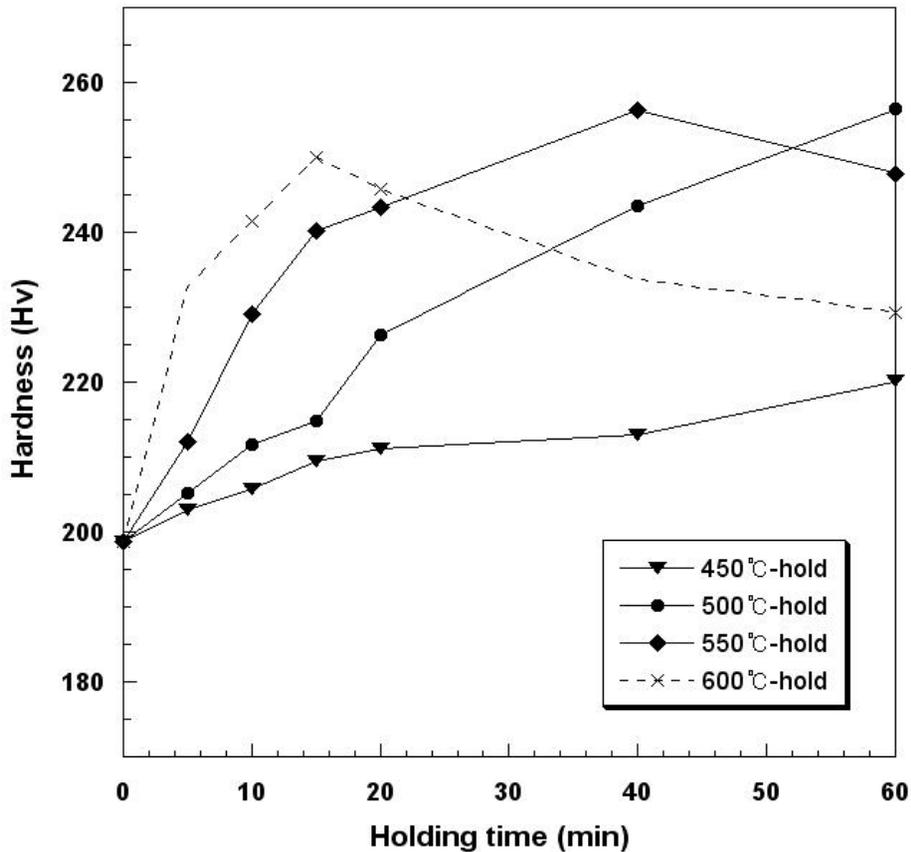


Figure 6. Isothermal age-hardening curves of the specimens after simulated complete firing.

4. 모의소성 후 계류 효과

이상의 결과로부터 소성과정을 거침에 따라 합금의 경도가 감소하는 것이 확인되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 소성 후 낮아진 경도의 재상승을 유도할 목적으로 450~600 °C의 소성로 내에서 합금을 계류하여 경도변화를 관찰하였다. Figure 6은 소성로 내에서 complete firing cycle을 끝낸 후 시편을 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C에서 각각 60분동안 계류하고 경도를 측정된 결과이다. 450 °C에서 60분까지 계류한 결과 경도는 198.8 Hv에서 220.3 Hv까지 느리게 상승하였다. 계류온도를 500 °C로 높인 경우에는 경도의 상승속도가 더 빨라졌고 60분까지 계속 상승하였다. 계류온도를 550 °C로 높인 경우 계류시간 40분까지 256.5 Hv로 크게 상승하였고, 이후 과시효 연화현상이 일어나 계류시간 60분까지 소폭 하강하였다. 계류온도가 600 °C인 경우 원자의 확산속도가 더욱 빨라져 경도는 계류시간 15분 만에 250.0 Hv로 급격히 상승하였고, 이후 과시효 연화현상으로 인해 경도가 지속적으로 떨어졌다. 따라서 본 합금을 임상에서 적용시킬 경우에는 도재 소성이 완료된 합금을 소성로 내에서 600

°C에서 계류시간 15분을 거치면 더욱 경도가 강화된 보철물을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 15분 이상의 계류는 경도를 떨어뜨리므로 의미가 없는 것으로 생각된다.

요 약

본 연구에서는 Ag-Pd-In계 도재용 합금의 포세린 소성시 냉각속도와 소성 후 계류조건을 달리하여 경도변화를 측정하고 이와 관련된 미세구조의 변화 및 결정구조의 변화를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 포세린 소성로에서 합금을 6단계의 냉각속도(급냉, 빠른 냉각, 0단계, 1단계, 2단계, 3단계)로 소성한 결과, 최종소성온도에서 포세린 소성로를 완전히 열어둔 상태로 냉각하는 0단계가 합금의 경화에 가장 효과적이었다. 또한, 소성시작온도가 550 °C의 경우 경도값이 가장 높았다.
2. 모의소성의 초기단계인 degassing 처리에 의하여 용체화처리된 시편의 경도가 185 Hv에서 254 Hv로

- 크게 상승하였고, 이는 석출물 생성과 관련하여 합금 내부에서 격자뒤틀림이 발생한 것으로 생각된다.
3. Degassing 이후의 모의소성과정을 진행한 결과 소성단계를 반복할수록 합금이 여러번 고온에 노출되어 연화열처리한 것과 유사한 효과를 내어 경도값이 하강하였다.
 4. 모의소성으로 인해 연화된 합금을 다시 소성로 내에서 450~600 °C의 온도로 계류한 결과 경도의 상승이 관찰되었으며, 600 °C의 온도로 15분간 계류하는 것이 가장 효율적인 것으로 나타났다.

이상으로부터 Ag-Pd-In계 도재용 합금은 여러번 소성 후 낮아진 합금의 강도를 다시 높이기 위해서는 소성완료 후 적절한 계류조건을 파악하여 계류를 시행하는 것이 효과적이라고 생각된다.

참 고 문 헌

- Baba DLN, Brantley WA, Alapati SB, Heshmati RH, Daehn GS (2010). Study of Pd-Ag dental alloys: examination of effect of casting porosity on fatigue behavior and microstructural analysis. *J Mater Sci: Mater Med* 21:2723-2731.
- Bertolotti RL, Moffa JP (1980). Creep rate of porcelain-bonding alloys as a function of temperature. *J Dent Res* 59:2062-2065.
- Campbell SD, Pelletier LB (1992). Thermal cycling distortion of metal ceramics: Part II-Etiology. *J Prosthet Dent* 68:284-289.
- Campbell SD, Sirakian A, Pelletier LB, Giordano RA (1995). Effects of firing cycle and surface finishing on distortion of metal ceramic castings. *J Prosthet Dent* 74:476-481.
- Cho MH (2011). Hardness and microstructural changes by cooling rate and holding time during porcelain firing of a multi-purpose dental gold alloy. *J Kor Aca Den Tec* 33:271-281.
- Cullity BD (1978). Elements of X-Ray Diffraction. 2nd ed. Massachusetts: Addison-Wesley publishing Co Inc.; pp. 506-507.
- Fischer J, Beltzer N, Fleetwood PW (2000). Thermal creep analysis of precious metal alloys for the ceramic-fused-to-metal technique. *Dent Mater* 16:109-113.
- Hattori M, Tokizaki T, Matsumoto M, Oda Y (2010). Corrosion properties of Ag-Au-Cu-Pd system alloys containing Indium. *Bull Tokyo Dental Coll* 51:7-13.
- Hirabayashi M, Weissmann S (1962). Study of AuCu I by transmission electron microscopy. *Acta Metall* 10:25-36.
- Kim HI, Ahn HK, Lee HK, Hisatsune K, Seol HJ, Takuma Y (1999). Isothermal age-hardening behaviour in a multi-purpose dental casting gold alloy. *Dent Mater J* 18:314-323.
- Kim HS, Dzo MH, Lee KH, Shin MC (2000). The corrosion and tarnish behavior of new palladium-indium system alloys. *J Mater Sci* 35:4989-4994.
- Lee GY, Kim YO, Cho SY, Seol HJ, Kwon YH, Kim HI (2012). Age-hardening behavior of a Pd-Ag-In alloy with particle structures. *J Korean Res Soc Dent Mater* 39:103-110.
- Lee HK, Park YH, Moon HM, Lee JE, Kim HI (2001). Isothermal age-hardening behavior of a high carat Au-Zn-Pt alloy. *J Korean Res Soc Dent Mater* 28:279-287.
- Liu WB, Wang JN (2007). Strengthening of a Pd-free high gold dental alloy for porcelain bonding by a pre-firing heat treatment. *Dent Mater* 23:1136-1141.
- Massalski TB (1990). Binary alloy phase diagrams. 2nd ed. Materials Park: ASM International; pp. 72-74.
- Ohta M, Shiraishi T, Yamane M, Yasuda K (1983). Age-hardening mechanism of equiatomic AuCu and AuCu-Ag pseudo-binary alloys. *Dent Mater J* 2:10-17.
- Seol HJ, Cho MH, Park MG, Kwon YH, Kim HY (2009). Age-hardening mechanism in a dental casting Ag-Au-Pd-In-Zn alloy. *J Korean Res Soc Dent Mater* 36:89-96.
- Seol HJ, Sim JS, Cho MH, Park MG, Kwon YH, Kim HI (2011). The hardness and microstructural changes by the cooling rate in a PFM gold alloy during the porcelain firing cycles. *J Korean Res Soc Dent Mater* 38:65-74.
- Seol HJ, Shiraishi T, Tanaka Y, Miura E, Hisatsune K (2002). Effects of Zn addition to AuCu on

- age-hardening behaviors at intraoral temperature. *J Mater Sci: Mater Med* 13:237-241.
- Villars P, Calvert LD (1985). Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 1st ed. Metals park: American society for metals; pp. 2559.
- Wang JN, Liu WB (2006). A Pd-free high gold dental alloy for porcelain bonding. *Gold bulletin* 39: 114-120.
- Yamamoto M (1985). Metal-ceramics: principle and methods of Makoto Yamamoto. 1st ed. Chicago: Quintessence Pub. Co.; pp. 15-22.