

Pd-Ag-Au계 금속-세라믹 금관용 합금의 모의소성과 반복소성이 경도와 미세구조에 미치는 영향*

조수연¹, 조미향^{2**}

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실¹, 원광보건대학교 치기공과²

Effect of complete firing cycle and rebake on the hardness and microstructure of a Pd-Ag-Au metal-ceramic alloy*

Su-Yoen Cho¹, Mi-Hyang Cho^{2**}

Department of Dental Materials, School of dentistry, Pusan National University, Beomeo-Ri, Mulgeum-Eup, Yangsan-Si, Gyeongsangnam-Do, 626-814, South Korea¹, Department of Dental Lab, Wonkwang Health Science University, 344-2 Sinyong-Dong, Jeonbuk, 570-750, South Korea²

(Received: Dec. 2, 2014; Revised: Dec. 16, 2014; Accepted: Dec. 16, 2014)

DOI : <http://dx.doi.org/10.14815/kjdm.2014.41.4.297>

ABSTRACT

The aim of present study was to evaluate the effect of complete firing cycle and rebake on the hardness and microstructure of a Pd-Ag-Au metal-ceramic alloy. In the solution-treated specimen, the matrix was composed of the Pd-Ag-based phase with a face centered cubic structure, and the particle-like structures were composed of the Pd₃(In,Sn) phase with a face centered tetragonal structure. And this two-phased microstructure was maintained after complete firing cycle and rebake. The increase in hardness after oxidation treatment was resulted from the grain interior precipitation of the Pd₃(In,Sn) phase in the Pd-Ag-based matrix. The decrease in hardness by subsequent firing schedule was resulted from the homogenization of grain interior precipitates and microstructural coarsening of the particle-like structures.

Key words : Pd-Ag-Au metal-ceramic alloy, complete firing cycle, rebake, precipitation, coarsening, cooling rate

서 론

치과 보철물 제작에 사용되는 치과 주조용 합금은 저작력에 견딜 수 있는 충분한 기계적 성질과 구강내 환경에 부식되지 않도록 적합한 내식성을 갖추어야 한다. 그 중에서도 금속-세라믹 금관 제작에 사용되는 금속-세라믹 금관용 합금은 도재와의 결합을 이루어야하기 때문에 인레이, 고정성 관교의치와 같은 전부 주조관 제작에 사용되는 합금과는 또 다른 성질들을 요구하게 된다. 세라믹은 인장강도가 약하고 파절 저항성이 매우 낮은 특

성을 갖는데, 이러한 성질을 보완하기 위해 금속하부구조물의 견고함이 요구된다(Yamamoto, 1985). 그러나 금속하부구조물은 세라믹의 과형성 없이 합금 색을 숨기기 위한 공간을 위해 가능한 얇아야하기 때문에 강도 및 경도 등의 충분한 기계적 성질이 요구된다. 따라서 금속-세라믹 금관용 합금의 강화에관한 연구가 진행되어 왔으며, 몇몇의 합금은 소성과정 중에 경도의 향상을 일으킨다는 연구가 보고되고 있다. 금속-세라믹 금관용 금합금의 경우, 포세린 소성동안 강도 및 기계적 성질은 향상되고 열에 의한 변형은 감소하는 기작은 주조된 상태의 합금에서 나타나는 석출상이 890~960℃의 고온 소성과정 동안 없어졌다가 그 후 냉각하는 동안 미량 생성되는 것에 기인한다고 한다(Bertolotti & Moffa, 1980;

* 본 연구는 2014년도 원광보건대학교 교내 연구비지원에 의해서 이루어진 논문임.

** 교신저자: 조미향, 570-750 전라북도 익산시 익산대로 501 원광보건대학교 보건관 치기공과 212호 063-840-1245

Table 1. Chemical composition of the specimen alloy.

Composition	Pd	Ag	Au	In	Sn	Ga	Pt	Ru
wt. %	52	20	15.2	6	5.4	1	0.2	0.2
at. %	56.4	21.4	8.9	6	5.3	1.7	0.1	0.2

Table 2. Complete firing cycle.

Firing cycles	Pre-drying (min)	Drying (min)	Heating rate (°C/min)	Final temperature (°C)	Hold time	Vacuum level
Oxidation	0	0	95	980	5min	50
Wash	1	1	90	935	1sec	50
Opaque	2	3	55	930	1sec	50
Main bake	3	5	50	925	1sec	50
Correction	2	3	55	920	1sec	50
Glaze	1	1	75	900	0	0
Rebake(1)	3	5	50	925	1sec	50
Rebake(2)	3	5	50	925	1sec	50
Rebake(3)	3	5	50	925	1sec	50

Campbell & Pelletier, 1992; Campbell 등, 1995; Fischer 등, 2000; Wang & Liu, 2006; Liu & Wang, 2007). 금속-세라믹 금관용 Au-Pt-Pd 합금의 경우 산화물 형성을 위해 첨가되는 Fe이 Pt와 결합하여 FePt₃로 석출되었으며, 이러한 석출은 경화에 기여한 것으로 보고된 바 있다(Leinfelder, 1966; German, 1980).

초기에 개발된 Au-Pd-Ag계 합금은 금속-세라믹 금관용 합금으로 적합한 기계적 성질과 화학적 성질을 나타내었다. 그러나 근래에는 Au의 가격이 인상되면서 Pd의 함량을 높인 Pd-Ag계 합금이 개발되었다. 최근에는 Pd의 가격 역시 인상되면서 상대적으로 높아진 Ag의 함량으로 인하여 도재의 녹색화 현상 등의 문제가 두드러지게 되었다(Payan 등, 1986; Ringle 등, 1989). 본 실험에 사용된 합금은 과거에 사용되던 Au-Pd-Ag계 합금과 비교하여 Au의 함량은 현저히 낮으며, Pd-Ag계 합금에 비해서도 Pd, Ag의 함량이 낮은 조성을 갖는다. 그 외에 비귀금속 원소인 In과 Sn이 10 wt.% 정도 첨가되어 있다. 본 실험에서는 Pd-Ag-Au계 금속-세라믹 금관용 합금을 사용하여 모의소성과 반복소성에 따른 경도변화를 조사하고, 그에 따른 미세구조, 결정구조, 원소분포 등을 분석하여 모의소성과 반복소성이 경도와 미세구조의 변화에 미치는 영향을 밝히고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험합금

본 연구에 사용된 합금은 white color의 Pd-Ag-Au계 세라믹용 합금(Esteticor N₂, Cendres+Métaux)이다. 합금의 제조에 따르면 합금의 용해온도범위는 1,150~1,265°C이며 합금의 조성은 Table 1과 같다.

2. 열처리(heat treatment)

관상의 시편을 수직전기로에서 980°C로 10분간 가열하고 나서 빙염수중에 급냉하여 용체화처리(solution treatment, S.T.)를 시행하였으며, 이때 관상의 시편은 아르곤가스 분위기에서 처리하여 산화되는 것을 방지하였다. 그 후, 시편의 모의소성과 반복소성을 시행하였다. 이때, 소성시 경화효과를 높일 수 있는 냉각속도를 알아내기 위하여 시편을 포세린 소성로(Multimat 2 touch, Dentsply, Germany)에서 소성 후, 다양한 냉각 속도로 냉각하였다. 모의소성은 금속-세라믹 금관 제작에 일반적으로 사용되는 저온용융도재의 소성 스케줄을 따랐으며, 그 조건은 Table 2에 나타내었다.

3. 경도시험(hardness test)

포세린 소성로에서 열처리된 각각의 관상 시편에 대하여 미소경도계(MVK-H1, Akashi Co., Japan)를 사용하여 비커스(Vickers) 경도를 측정하였다. 측정조건은 하중 300 gf, 부

하시간 10초이고, 한 개의 시편에 5번의 압흔을 측정 한 후, 그 평균값을 구하여 경도값으로 하였다. 통계처리는 Kruskal-wallis test 후 Bonferroni correction method로 사후검정을 시행하였다.

4. 전계방출 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopic, FE-SEM) 관찰

전계방출 주사전자현미경 관찰을 위해 모의소성과정을 끝내 시편의 표면을 미세연마기를 사용하여 순차적으로 연마하였다. 경면으로 연마된 시편을 10% KCN(potassium cyanide) + 10% (NH₄)₂S₂O₈(ammonium persulfate)으로 된 신선한 부식액으로 표면을 부식시켰다. 그 후, 시편을 전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL, Japan)을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

5. X선회절(X-ray diffraction) 실험

모의소성과정을 끝낸 판상의 시편을 X선회절 장치(XPERT- PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선회절 실험을 시행하였다. 측정조건은 관전압 40 kV, 관전류 30 mA, 주사속도 1°(2θ/min)이고, Ni필터를 통과한 Cu Kα선을 사용하였다.

6. 에너지 분산형 X선 분광기(energy dispersive X-ray spectrometer) 분석

모의소성과 반복소성에 따른 성분의 변화를 분석하기 위하여 전계방출주사전자현미경관찰에 사용한 시편을 사용하여 에너지 분산형 X선 분광기(INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd., UK)로 가속전압 15 kV의 조건에서 시

행하였다.

결과 및 고찰

1. 모의소성과 반복소성에 따른 경도변화

Pd-Ag-Au계 금속-세라믹 금관용 합금의 모의소성과 반복소성에 따른 경도변화를 분석하였다. 우선, 냉각속도에 따른 경도의 변화를 알아보기 위하여 980℃에서 10분간 용체화 처리한 시편을 소성단계 중 최종 단계인 글레이즈(glaze) 단계를 시행한 후, 다양한 냉각속도로 냉각하여 경도를 측정하였으며, 그 결과는 Table 3에 나타내었다. 냉각속도는 5 단계로 조절하였으며, 각각의 단계는 냉각속도가 빠른 순으로 빠른 냉각(quick cooling, 포세린 소성로가 완전히 열린 상태에서 외부공기유입), 0 단계(Stage 0, 포세린 소성로가 완전히 열림), 1 단계(Stage 1, 포세린 소성로가 70mm 열림), 2단계(Stage 2, 포세린 소성로가 50mm 열림), 3 단계(Stage 3, 포세린 소성로가 닫힌 상태)로 구분하였다. 통계처리는 Kruskal-wallis test 후 Bonferroni correction method로 사후검정을 시행하였다. 용체화 처리된 시편의 경도값은 256.3 Hv로 glaze 처리를 통해 모든 시험군에서 경도 상승을 보였으며, a군(빠른 냉각, 0단계, 1단계)이 b군(2단계, 3단계)보다 높게 나타났다. 따라서 냉각속도는 a군중 하나인 1단계로 설정하여 실험을 진행하였다.

모의소성과 반복소성이 합금의 경도에 미치는 영향을 확인하기 위해 전체 소성스케줄에 따른 모의소성과 반복소성을 3회 시행한 후 경도 변화를 측정하였다. Table 4은 합금의 모의소성 스케줄과 각 소성단계 및 반복소성을 거친 시편에서의 경도값을 나타내었다. 통계처리는 Kruskal-wallis

Table 3. Hardness at each cooling rate during simulated glaze treatment.

Cooling rate	Quick cooling	Stage 0	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Hardness(Hv)	301.8a (±2.3)	296.3a,b (±3.7)	305.4a (±5.1)	292.4b (±4.6)	293.5b (±6.6)

Kruskal-wallis test was performed to compare the groups (p=0.001 < 0.05).

^{a,b} The same letters indicate no significant difference between groups by Bonferroni correction method.

Table 4. Hardness changes during complete firing cycle.

Firing cycles	Oxidation	Wash	Opaque	Main bake	Correction	Glaze	Rebake(1)	Rebake(2)	Rebake(3)
Hard ness (Hv)	287.2a (±6.7)	282.7a (±6.6)	283.4a (±3.6)	275.7a,b (±1.5)	269.7a,b (±7.2)	263.4b (±4.8)	285.6a (±3.3)	284.4a (±3.8)	261.5a,b (±6.4)

Kruskal-wallis test was performed to compare the groups (p=0.000 < 0.1).

^{a,b} The same letters indicate no significant difference between groups by Bonferroni correction method.

test후 Bonferroni correction method로 사후검정을 시행하였다. 먼저, 탈가스처리(oxidation) 처리한 시편의 경도값은 287 Hv로 용체화 처리된 시편의 경도값(256.3 Hv)과 비교하였을 때 상승한 것을 볼 수 있었다. 그 후, 메인베이크(main bake) 단계까지 거치면서 경도가 약 276 Hv까지 감소하였고, 수정(correction)과 글레이즈 단계를 거치면서 경도가 더욱 하강하여 263.4 Hv으로 떨어졌다. 따라서 Table 2에서 얻어진 글레이즈 처리만 단독으로 시행한 시편의 경도값(303.6 Hv) 보다 모의소성을 통해 글레이즈 단계까지 처리된 시편의 경도값(263.4 Hv)이 훨씬 낮게 나왔으며, 이러한 사실로부터 전체 소성과정을 통한 여러번의 열처리 합금의 연화에 기여하는 것으로 생각되었다. 반복소성이 경도에 미치는 영향을 알아보기 위해 모의소성을 마친 시편을 메인베이크 단계로 3회에 걸쳐 재소성한 시편의 경도값은 1회 소성후 285.6 Hv로 상승하였고, 2회 소성 후 284.4 Hv로 유지되었으나, 3회 소성을 거치면서 261.5 Hv로 다시 하강하였다.

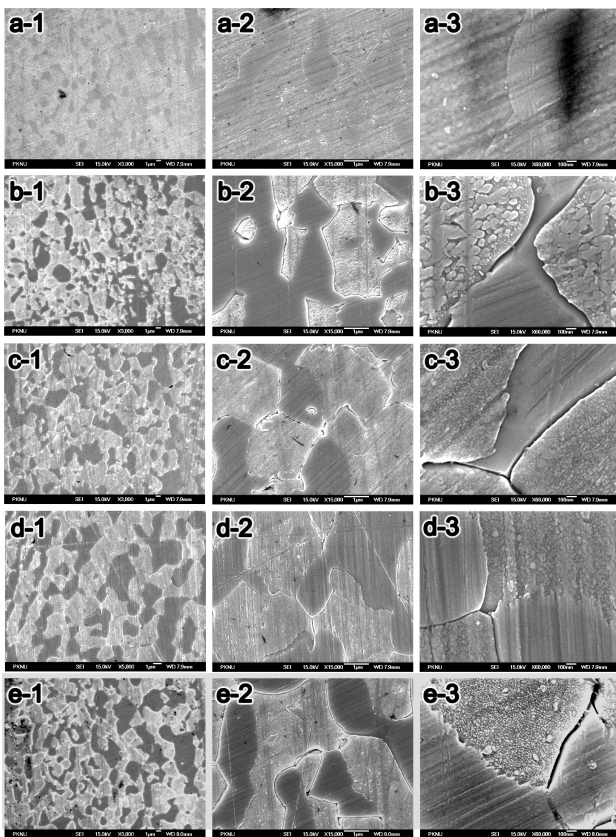


Figure 1. FE-SEM micrographs of 3,000× (1), 15,000× (2) and 60,000× (3) for the specimens after simulated complete firing and rebake. a: S.T., b: Oxidation, c: Main bake, d: Glaze, e: Rebake(3rd)

이상으로부터 소성 후 냉각속도는 합금의 경화에 크게 영향을 미치지 않았다. 그리고 전체 소성과정을 통한 경도 하

강은 명확하게 관찰되었고, 3회 이상의 반복소성은 경도변화에 크게 영향을 미치지 않았다.

2. 미세조직의 변화

실험합금의 모의소성에 따른 경도변화와 관련된 미세조직의 변화를 조사하기 위해 전계방출 주사전자현미경 관찰을 시행하였다. Figure 1은 980℃ 에서 10분간 용체화처리한 시편(a)과 탈가스처리한 시편(b), 메인 베이크까지 처리한 시편(c), 글레이즈까지 처리한 시편(d), 모의소성을 끝내고 rebake처리를 3회 시행한 시편(e)의 3,000배(1), 15,000배(2), 60,000배(3)의 전계방출 주사전자현미경 사진이다. 용체화 처리된 시편(a)에서는 기지와 다양한 형태의 입자형 구조가 관찰되었고, 기지내에 미세한 석출물이 관찰되었다(a-2, 3). 따라서 용체화 처리에 의해서 시편이 완전히 균질화되지 않고 2상 이상으로 이루어진 것을 알 수 있었다. 탈가스처리한 시편(b)에서는 입자형구조에서의 변화는 관찰되지 않았으나, 기지에서는 용체화 처리된 시편에서의 석출물보다 큰 석출물이 기지 전체를 덮고 있는 것이 뚜렷하게 관찰되었다(b-2, 3). 이러한 입내 석출은 대표적인 경화 기전의 하나로서 탈가스처리를 통해 경도상승을 보였던 경도변화 결과(Table 4)와도 상응한다(Seol 등, 2009; Vermilyea 등, 2010). 메인 베이크 처리된 시편(c)은 탈가스처리된 시편(b)과 비교했을 때, 석출물이 기지내로 녹아들어간 것을 확인할 수 있었다(c-3). 글레이즈 처리된 시편(d)에서는 기지내의 미세한 석출물은 시편(c)와 유사하게 나타났으나(d-3), 입자형 구조가 좀 더 조대화 된 것이 관찰되었다(d-1). Rebake 처리한 시편(e)은 메인 베이크 처리한 시편(c)의 미세조직과 유사하여 입자형 구조의 크기가 다시 작아졌으며 기지내의 미세한 석출물이 관찰되었다. 이상에서 탈가스처리 후 냉각과정에서 기지내에 석출이 진행되었고, 석출상에 의한 모상에서의 격자뒤틀림은 경도상승에 기여하였다. 메인 베이크와 글레이즈 단계를 거치면서 기지내 석출물은 크기가 작아지고 입자형 구조는 조대화 되었는데, 이는 고온의 열처리가 반복되면서 미세한 석출물이 기지내로 녹아들어가거나 입자형 구조로 확산되어 일어난 것으로 판단되며, 따라서 메인 베이크와 글레이즈 단계를 거치면서 일어난 경도하강은 반복된 고온 열처리로 인한 입내 석출물의 균질화와 입자형 구조의 조대화에 기인하였다.

3. 원소분포의 변화

Figures 2와 3은 용체화 처리된 시편과 글레이즈 처리

까지 모의소성 과정을 끝낸 시편의 전계방출 주사전자현미경 사진이다. 화살표 부분의 원소분석을 EDS로 측정하였으며 그 결과는 각각 Table 5와 6에 나타내었다. Figure 2의 용체화 처리된 시편에서는 기지(M) 부분에 Pd의 함량이 가장 많았고, 그 다음으로 Ag와 Au의 함량이 높았다. Table 1의 실험합금의 조성과 비교하면 기지(M)에서의 Pd, In과 Sn의 함량은 조금 낮아졌고, Ag, Au의 함량은 조금 증가했다. 입자형 구조(P)는 Pd가 주성분이었으며 In, Sn, Ga가 농축되어 있었다. 따라서 기지와 입자형 구조 모두 Pd가 가장 많이 함유되어 있었으나, 기지보다 입자형 구조의 Pd와 미량원소들의 농도가 훨씬 높은 것을 알 수 있었다. 글레이즈 처리까지 모의소성 과정을 끝낸 시편(Figure 3)에서는 용체화 처리된 시편과 비교하여 큰 변화는 없었지만, 기지에서 Ag와 Au의 함량이 더 증가했고, Pd와 In, Sn, Ga의 함량이 더욱 감소한 것으로 분석되었다. 따라서 Figure 1(a)에서 보였던 기지내의 미세한 석출물을 구성하던 Pd, In, Sn, Ga가 모의소성 과정에 의해 입자형 구조로 녹아들어 입자형구조의 조대화에 일부 기여한 것으로 보였다.

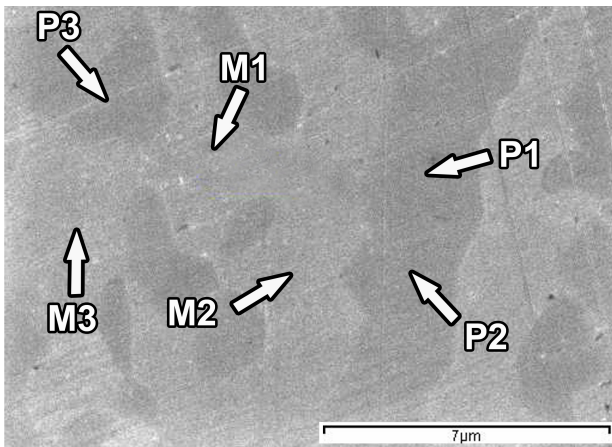


Figure 2. FE-SEM micrograph for the specimen of 8,000× for the specimen after solution treatment. The part indicated by the arrow was measured by EDS analysis(M: matrix, P: particle).

Table 5. EDS analysis at the regions marked in Figure 2.

Region (at.%)	Pd	Ag	Au	In	Sn	Ga	Pt	Ru
M1	51.2	27.8	12.9	3.5	2.7	1.9	-	-
M2	50.5	27.4	13.4	4.8	2.6	1.3	-	-
M3	51.8	27.1	12.9	4.7	1.8	1.7	-	-
P1	70.6	3.7	4	8.4	9.4	3.9	-	-
P2	72.6	5	4.1	6.8	7.5	4	-	-
P3	68.8	7	4.7	7.7	8	3.8	-	-

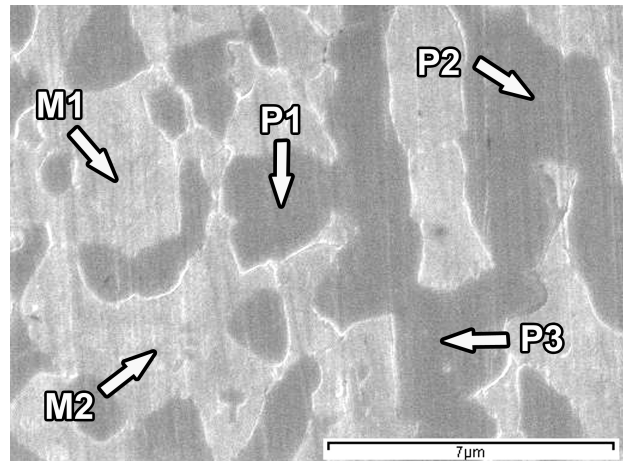


Figure 3. FE-SEM micrograph for the specimen of 8,000× for the specimen after simulated firing. The part indicated by the arrow was measured by EDS analysis(M : matrix, P : particle).

Table 6. EDS analysis at the regions marked in Figure 3.

Region (at.%)	Pd	Ag	Au	In	Sn	Ga	Pt	Ru
M1	49	32.8	14.5	2.2	-	1.5	-	-
M2	49.8	32.2	14.9	3.1	-	-	-	-
P1	72	3.4	3.4	7.9	8.5	3.6	-	1.2
P2	73.7	3.5	3.4	7.2	8.5	3.7	-	-
P3	72.5	3.5	3.4	8.6	8.4	3.6	-	-

4. 결정구조의 변화

모의소성 및 반복소성에 따른 결정구조의 변화를 알아보기 위하여 X선회절 실험을 시행하였다. Figure 4는 980℃에서 10분간 용체화 처리(S.T.)한 시편과 탈가스 처리한 시편, 메인 베이크까지 소성한 시편, 글레이즈까지 소성한 시편, rebake를 3회를 시행한 시편의 X선회절 도형이다.

회절선의 위치와 강도, 격자정수, 합금의 조성 등을 조합하여 분석한 결과, 모든 시편에서 2상이 공존함을 알 수 있었다. 용체화 처리된 시편에서 높은 회절강도의 α상은 격자정수가 $a_{200} = 3.9903 \text{ \AA}$ 인 면심입방구조(face-centered cubic, f.c.c.)로, EDS 결과와 합금의 성분 등을 고려하였을 때 Pd-Ag-based 상으로 분석되었다. 이는 EDS에서 Pd와 Ag, Au가 주성분을 이루던 기지의 성분분석 결과와 상응한다. 상대적으로 약한 회절 강도의 β상은 $a_{200} = 4.1 \text{ \AA}$, $c_{002} = 3.692 \text{ \AA}$ 인 면심정방구조(face-centered tetragonal, f.c.t.)로 분석되었다. 미세조직에서 입자형 구조의 주성분이 Pd이었던 것을 고려하였을 때, β상은 In, Sn, Ga 등이 고용되어있는 Pd₃(In,Sn)상으로 판단된다(Hisatsune 등, 1987; Hisatsune 등, 1990; Guo 등, 2002). 탈가스처

리함에 따라 α 상의 111α 회절선의 반가폭이 약 2배 (0.1181→0.2362)로 증가하였고, β 상의 회절선의 세기가 강해지면서 α 상과 상대강도가 비슷해졌다. 반가폭의 증가는 격자 변형의 존재를 의미하며(Suryanarayana & Norton, 2006), 이는 기지내 뚜렷한 석출반응이 관찰되었던 미세조직(Figure 1)의 분석결과와 상응한다. 또한, 새로운 회절선의 형성없이 β 상의 회절선 세기가 증가한 사실은 기지내의 석출물이 입자형 구조와 동일한 β 상으로 이뤄진 것을 설명한다.

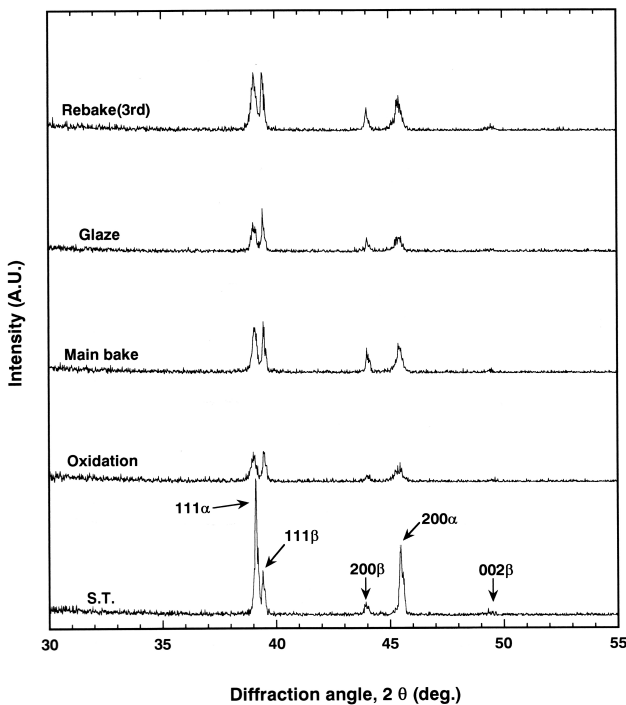


Figure 4. Variations of XRD patterns for the solution-treated specimen after simulated firing.

메인 베이크와 글레이즈 단계를 거치면서 β 상의 회절선의 강도는 더욱 강해져 α 상보다 상대강도가 더 높아졌다. β 상으로 이뤄진 입내의 석출물이 줄어들었던 미세조직분석의 결과와는 상반되게 β 상 회절선의 상대강도가 기지를 이루는 α 상보다 강해지는 것으로부터 Pd, Sn, In 등이 기지에서 입자형 구조로 더욱 확산이 일어나 입자형 구조가 조대화 된 것을 알 수 있었다. 3회의 rebake처리를 통해 두 상의 피크세기는 다시 비슷해졌는데, 이는 글레이즈 처리시의 소성온도인 900℃보다 메인 베이크 처리시의 소성온도가 925℃로 더 높아 rebake처리를 세 번 반복 시행하는 동안 입자형 구조를 이루고 있던 원소들이 다시 기지로 녹아들어간 것으로 판단된다. 따라서 2회의 rebake처리는 상대적으로 고온인 열처리로 인한 석출이 경도상승을 일으켰으나, 3회의 rebake처리는 석출물의 균질화로 경도하강이 일어난 것을

알 수 있다.

요 약

본 연구에서는 조성이 52 Pd - 20 Ag - 15.2 Au - 6 In - 5.4 Sn - 1 Ga - 0.2 Pt - 0.2 Ru(wt%)인 금속-세라믹 금관용 합금의 모의소성과 반복소성에 따른 합금의 경도와 미세구조의 변화를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 용체화 처리된 시편은 기지를 이루는 Pd-Ag-based 상과 입자형 구조를 이루는 Pd₃(In,Sn)상으로 이루어져 있으며, 이러한 두 상 구조는 전체 소성 과정 동안 유지되었다.
2. 탈가스 처리를 통한 경도상승은 Pd-Ag-based 상으로 이루어진 기지에서 Pd₃(In,Sn)상의 미세한 입내석출에 기인하였다.
3. 메인베이크와 글레이즈 단계를 거치면서 일어난 경도하강은 반복된 고온 열처리로 인한 입내 석출물의 균질화와 입자형 구조의 조대화에 기인하였다.
4. 모의소성이 끝난 시편을 3회 rebake처리를 시행한 결과, 모의소성이 끝난 시편의 경도와 미세구조에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

참고 문헌

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 cyclic distortion of metal ceramics: Part II-Etiology. J Prosthet Dent 68:284-289.

Campbell SD, Sirakian A, Pellerier LB, Giordano RA(1995). Effect of firing cycle and surface finishing on distortion of metal ceramic castings. J Prosthet Dent 74:476-481.

Fischer J, Baltzer N, Fleetwood PW (2000). Thermal creep analysis of precious metal alloys for the ceramic-fused-to-metal technique. J Biomed Mater Res (Appl Biomater) 48:258-264.

German RM (1980). Hardening reactions in a high-gold content ceramo-metal alloy. J Dent Res 59:1960-1965.

Guo WH, Brantleya WA, Clarkb WAT, Monaghana P, Millsb MJ (2002). Transmission electron microscopic investigation of a Pd-Ag-In-Sn dental alloy. Biomaterials

- 24:1705-1712.
- Hisatsune K, Hasaka M, Sosrosocedrdjo BI, Udoh K (1990). Age-hardening behavior in a palladium-base dental porcelain fused alloy. *Mater Charact* 25:177-184.
- Hisatsune K, Udoh K, Nakagawa M, Yasuda K (1987). Three distinguishable phase changes during slow-cooling in commercial dental alloys for porcelain bonding. *Dent Mater J* 6:54-63
- Leinfelder KF, O'Brien WJ, Ryge G, Fairhurst CW (1966). Hardening of high-fusing gold alloy. *J Dent Res* 45:392-396.
- Liu WB, Wang JN (2007). Strengthening of a Pd-free high gold dental alloy for porcelain bonding by a pre-firing heat treatment. *Dental materials* 23:1136-1141.
- Payan J, Moya GE, Meyer JM, Moya F (1986). Changes in physical and chemical properties of a dental palladium-silver alloy during metal-porcelain bonding. *J Oral Rehabil* 13:329-338.
- 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.
- Ringle RD, Mackert JR Jr, Fairhurst CW (1989). Detecting silver-containing metal ceramic alloys that discolor porcelain, *Int J Prosthodont*, 2:563-568.
- Suryanarayana C, Norton MG (2006). X-Ray Diffraction: A practical approach. New YORK: Plenum publishing Corp pp. 89.
- Vermilyea SG, Cai Z, Brantley WA, Mitchell JC (2010). Metallurgical structure and microhardness of four new palladium-based alloy. *J Mater Sci* 21:2723-2731.
- Wang JN, Liu WB (2006). Pd-free high gold dental alloy for porcelain bonding. *Gold Bull* 39:114-120.
- Yamamoto M (1985). Metal-ceramic: principle and methods of Makoto Yamamoto. 1st ed. Chicago: Quintessence Pub. Co.; pp. 15-22.