

# 반복주조가 Pd-Ag-Au 도재용 합금의 경도에 미치는 영향

조미향<sup>1</sup>, 이광영<sup>1</sup>, 조수연<sup>2\*</sup>

원광보건대학교 치기공과<sup>1</sup>, 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실<sup>2</sup>

〈Abstract〉

## Effects of repeated casting on hardness of a Pd-Ag-Au metal-ceramic alloy

Mi-Hyang Cho<sup>1</sup>, Gwang-Young Lee<sup>1</sup>, Su-Yoen Cho<sup>2\*</sup>

Department of Dental Lab, Wonkwang Health Science University, 344-2 Sinyong-Dong, Jeonbuk, 570-750, South Korea<sup>1</sup>,  
Department of Dental Materials, School of dentistry, Pusan National University, Beomeo-Ri, Mulgeum-Eup,  
Yongsan-Si, Gyeongsangnam-Do, 626-814, South Korea<sup>2</sup>

Dental alloy manufacturers advise against the reuse of previously melted alloy. However, for economic and environmental reasons, dental laboratories often reuse the casting surplus. The purpose of present study is to find out the reason in hardness change of a Pd-Ag-Au-In-Sn metal-ceramic alloy by recasting. Hardness decreased with increase in casting frequency. At the same time, the microstructure of all recasted specimen showed complex microstructural features. The recasted specimens were composed of the matrix and the particle-like structures covered with fine precipitates. The decrease in hardness by recasting was caused by the decrease of nuclei concentration by repeated melting and resultant increase in grain size. The precipitates covered with the particle-like structures showed no microstructural change by the repeated casting up to 5 times. It was indicated that the precipitates were not related to the change in hardness by recasting.

*Key words* : Pd-Ag-Au-In-Sn alloy, recasting, grain growth, hardness

## I. INTRODUCTION

치과 주조용 합금의 재사용은 주조 후 남겨진 주입선 (sprue)이나 원추대(crucible former) 등을 다시 녹여 보철물을 제작하는 것으로, 경제적, 환경적인 이유로 실제 임상에서 적용되어 왔다(Vaillant-Corroy 등, 2015). 제조사를 비롯한 치과 주조용 합금사용에 관한 지침들은 최소 50 % 이상의 새

합금을 혼용하도록 지시하고 있다. 새 합금의 혼용은 합금을 이루는 주성분 외에도 치과용 합금으로써 요구되는 특성들을 만족시키기 위해 소량으로 함유되는 부성분들이 반복되는 용융에 의해 소실되는 것을 막기 위한 것이다(Tuccillo 등, 1974; Phillips, 1991). 재사용의 또 다른 방향은 사용했던 합금을 제조사를 통해 재생시켜 다시 공급받는 것이었다. 그러나 새 합금의 혼용과 제조사의 재생으로부터 발생하는 경비 역시 경제적 부담이 되기 때문에, 새 합금의 혼용 없이 재주조 합금만을 이용한 임상적 적용에 관한 관심을 불러일으키고 있다. 몇몇의 연구에서는 치과 주조용 귀금속, 반귀금속 합금의 재사용에 따른 물리적·기계적 성질의 평가에 대해 보고한 바 있다. Horibe 등(1978)은 Ag-Pd-Cu-Au 합금이 5회의 재주조

\* Correspondence: 조수연

626-814 경상남도 양산시 물금읍 범어리 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실

Tel: ++82-33-738-1304,

E-mail: uhyaa85@hanmail.net

Received: Nov 16, 2015; Revised: Dec 09, 2015; Accepted: Dec 09, 2015

\*본 연구는 2015년도 원광보건대학교 교내 연구비지원에 의해서 이루어진 논문임.

를 통해 연신율과 경도는 변화가 없었으나, 인장강도가 감소하였다고 보고하였다. Tuccillo 등(1974)은 5회의 재주조를 통해 18 K 금합금에서 구리(Cu)의 소실이 관찰되었고, 재주조는 합금의 주조성과 기계적 성질을 변화시키고 부식 저항성을 저하시켰다고 보고하였다. 그러나 몇몇 연구들은 기계적 성질에 어떠한 변화도 일으키지 않았다고 보고하였다(Hong 등, 1988; Bajoghli 등, 2013). 이렇듯 합금의 재주조에 따른 물리적·기계적 성질의 변화는 그 조성이나 주조 조건에 따라 복잡하고 다양하게 나타난다. 도재용 합금은 전부주조관용 합금과는 또 다른 성질이 요구되며, 따라서 그 역할에 맞는 미량 성분들이 포함되어 있기 때문에 그 거동이 더욱 복잡하게 나타날 수 있다(Tuccillo 등, 1974; Phillips, 1991). 특히, 도재용 Pd-Ag계 합금의 경우, 주로 부식과 금속도재간 결합에 중점을 두고 진행되어왔기 때문에(Hong 등, 1988; Horasawa와 Marek, 2004; Ana 등, 2015), 재사용에 관한 정도관련 문헌은 다소 부족한 실정이다. 도재용 합금의 상부에 올라가는 세라믹은 인장강도가 약하고 파절 저항성이 매우 낮아 금속하부구조물의 견고함이 더욱 요구된다는 점에서 볼 때 도재용 합금의 기계적 성질은 중요성을 갖는다(Yamamoto, 1985). 그러므로 Pd-Ag 도재용 합금의 재사용을 통한 기계적 성질의 변화 거동과 그 기전에 관한 연구가 이루어져야 한다.

본 실험에서는 조성이 56Pd-21Ag-9Au-6In-5Sn(at%)인 도재용 합금을 사용하여 반복주조에 따른 정도변화를 확인하고, 미세구조, 결정구조, 원소분포 등을 분석하여 정도변화의 원인을 밝히고자 한다.

## II. MATERIALS AND METHODS

### 1. 실험합금

본 연구에 사용된 합금은 국제표준규격 ISO 22674(2006) / Type IV에 해당하는 Pd-Ag계 도재용 합금(Esteticor N2, Cendres+Métaux, Swiss)으로 Au(gold)가 소량으로 함유되면서 Pd의 함량은 줄인 백색의 귀금속 합금이다. 합금의 제조사에 따르면 합금이 용해온도범위는 1,150~1,265 °C이며, 주조 후 항복강도는 895 Mpa이다. 합금의 조성은 Table 1과 같다.

### 2. 시편 제작(Specimen preparation)

시편 제작을 위하여 임상에서 시행되는 일련의 주조과정을 시행하였다. 치과용 왁스(dental wax)를 이용하여 4 mm × 2 mm의 직사각형의 높이 1 mm인 판상의 형태로 납형을 제작하였다. 인산염계 매몰재(HeraMoldVest, Heraeus Co., Germany)를 사용하여 제조사의 지시에 따라 납형(wax pattern)을 매몰하였다. 합금의 주조는 가스-산소 불대(Multi-orifice gas-oxygen torch, Dentsply Co., USA)를 사용하여 합금을 녹인 후 원심주조기(Kerr/Sybron, Romulus, MI, USA)를 이용하였다. 주조 후, 서냉(bench-cooling)이 이루어졌으며, 각각의 시편은 매몰재를 제거한 후에 초음파 세척기를 통해 세척이 이루어졌다. 따라서 총 1~5회의 주조를 실시하였으며, 나머지 4회의 주조 역시 위의 과정이 그대로 시행되었다.

### 3. 경도시험(Hardness test)

주조(1~5회)를 거친 각각의 판상 시편에 대하여 미소경도계(MVK-H1, Akashi Co., Japan)를 사용하여 비커스(Vickers) 경도를 측정하였다. 측정조건은 하중 300 gf, 부하시간 10초이고, 5개의 압흔을 측정한 후, 그 평균값을 구하여 경도값으

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

로 하였다.

#### 4. 전계방출주사전자현미경 관찰(Field emission scanning electron microscopic, FE-SEM)

전계방출주사전자현미경 관찰을 위해 주조 및 재주조를 끝낸 시편의 표면을 미세연마기를 사용하여 순차적으로 연마하였다. 경면으로 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(FE-SEM)(JSM-6700F, JEOL, Japan)을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

#### 5. X선회절 실험(X-Ray Diffraction)

판상의 시편을 X선회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선회절 실험을 시행하였다. 측정 조건은 관전압 40 kV, 관전류 30 mA, 주사속도  $1^\circ (2\theta/\text{min})$

이고, Ni필터를 통과한 Cu  $K\alpha$  선을 사용하였다.

#### 6. 에너지 분산 X선 분광 분석(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)

반복주조에 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 시행되었다.

### III. RESULTS

#### 1. 경도

Pd-Ag계 도재용 합금의 반복주조에 따른 경도변화를 분석하였다. 총 5회에 걸친 재주조가 이루어졌으며, 그에 따른 경도변화는 Figure 1에 나타내었다. 주조되기 전의 합금은 그

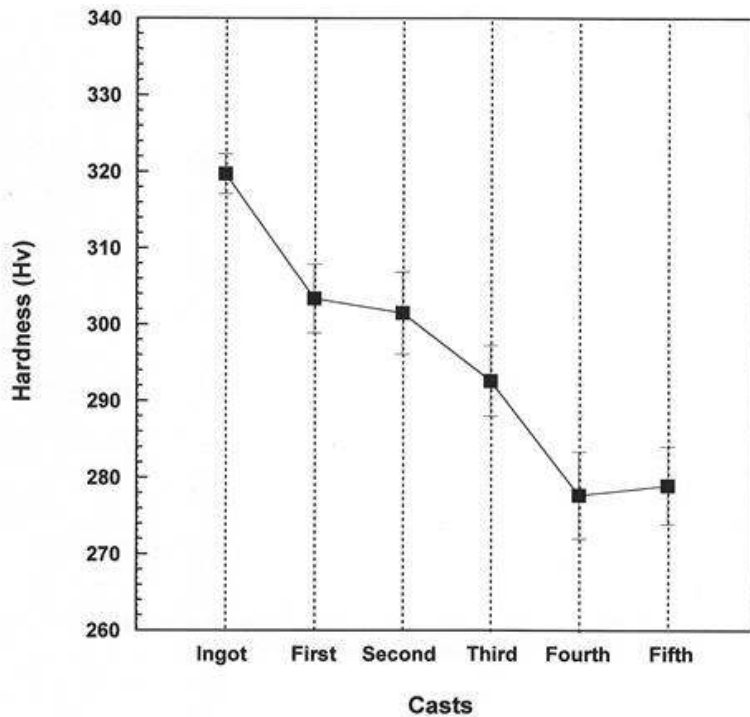
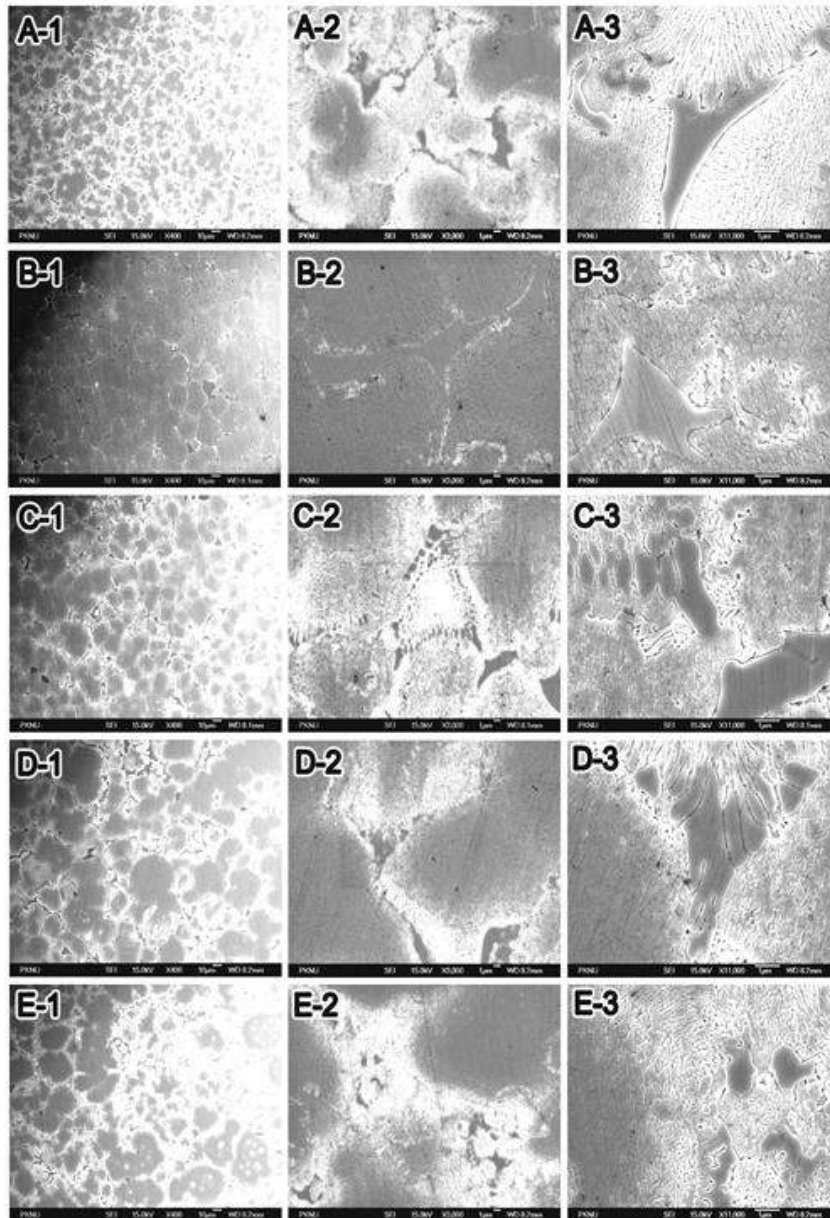


Figure 1. Hardness changes of the cast and recast specimens.

경도값이  $320(\pm 2.6)$  Hv였다. 1, 2회 주조를 통해 경도값은 각각  $303.4(\pm 4.5)$  Hv와  $301.5(\pm 5.4)$  Hv로 감소하여, 큰 차이를 나타내지 않았다. 경도값은 3회 주조를 통해서  $292.6(\pm 4.7)$  Hv로 감소하였으며, 4회와 5회 주조를 통해 경도값은 각각  $277.7(\pm 5.7)$  Hv,  $279(\pm 5.1)$  Hv까지 떨어진 것을 확인 할 수 있었다.

## 2. 미세구조

Figure 2는 반복주조를 시행한 시편의 전계방출주사전자현미경 사진이다. 각각 1회(A), 2회(B), 3회(C), 4회(D) 그리고 5회(E)의 주조가 이루어진 시편들을 400배(1), 3,000배(2), 11,000배(3)로 관찰하였다. 모든 시편은 미세하고 불규칙한



**Figure 2.** FE-SEM micrographs of  $400\times$  (1),  $3,000\times$  (2) and  $15,000\times$  (3) for the cast and recast specimens. A:First cast, B:Second cast, C:Third cast, D:Fourth cast, E:Fifth cast.

입자형(particle-like) 구조와 그 사이를 메우는 기지(matrix)로 이루어져 있었다(A/E). 주조횟수가 늘어남에 따라 입자형 구조의 크기가 증가하였다(A-1/E-1). 이를 고배율로 관찰하였을 때, 입자형 구조의 내부는 전반적으로 벽돌모양(block-like) 구조의 석출물로 뒤덮여 있었다. 그리고 입자형 구조 사이의 기지는 주조횟수가 늘어남에 따라 층상(lamella)으로 나뉘어졌다(A-3/E-3).

### 3. 결정구조

반복주조에 따른 결정구조의 변화를 알아보기 위하여 X선 회절 실험을 시행하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 회절선의 위치와 강도, 격자정수, 합금의 조성 등을 조합하여 분석한 결과, 모든 시편에서 두 상( $\alpha$ ,  $\beta$ )이 공존함을 알 수 있었다. 두 상중 회절피크의 강도가 더 높게 나타난  $\alpha$  상은 격자정수가  $a_{200} = 3.9782 \text{ \AA}$ 인 면심입방(face-centered cubic, f.c.c.)구조였다. 이러한 결과와 함께 약한 회절피크 강도를 나타낸  $\beta$  상은  $a_{200} = 4.115 \text{ \AA}$ ,  $c_{111} = 3.745 \text{ \AA}$ 인 면심정방

(face-centered tetragonal, f.c.t.)구조로 나타났다. Pinasco 등 (1999)에서 밝힌 (Pd, Ag)-based 고용체(f.c.c)의 격자정수 ( $3.985 \text{ \AA}$ )와 합금의 조성을 고려했을 때,  $\alpha$  상은 Pd-Ag-based 상임을 확인할 수 있었다.

### 4. 성분

Figure 4와 5는 각각 1회와 5회 주조한 시편의 전계방출주사전자현미경 사진이다. 화살표 부분의 원소분석을 EDS로 측정하였으며, 그 결과는 각각 Table 2와 3에 나타내었다. 1회 주조한 시편의 입자형 구조(A)는 실험합금의 성분과 유사하였으나, 입자형 구조 사이의 기지(B)는 Pd의 함량이 더욱 높았으며, 기지보다 Ag나 Au의 함량은 낮고 Sn 함량이 상대적으로 높았다. 5회 주조한 시편의 입자형 구조에서는 성분원소의 함량이 1회 주조한 시편과 유사하였으나, 기지(B)에서는 Sn은 감소하였고, Ga의 함량은 증가했다.

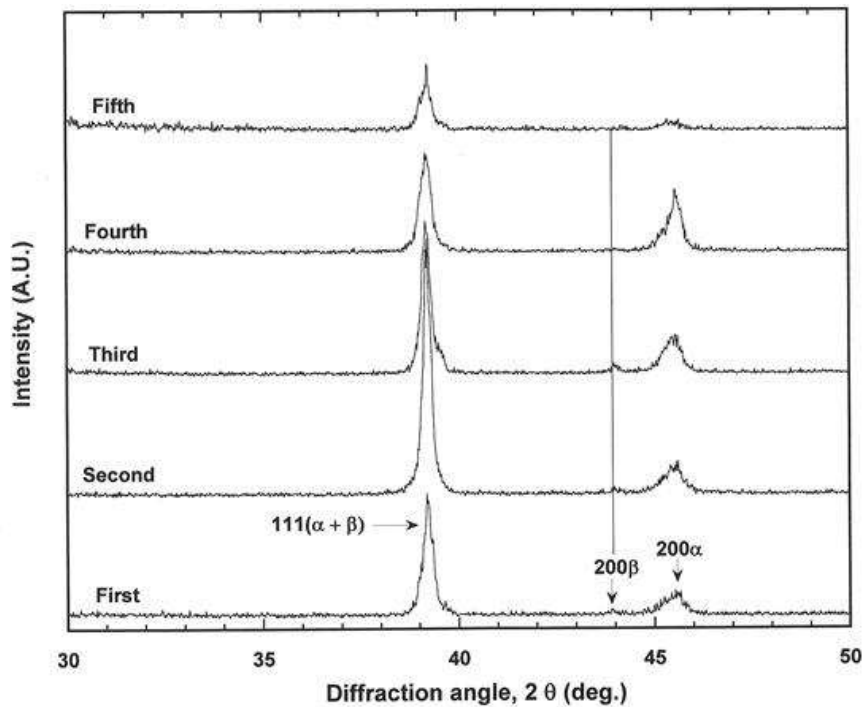


Figure 3. Variations of XRD patterns for the cast and recast specimens. A:First cast, B:Second cast, C:Third cast, D:Fourth cast, E:Fifth cast.

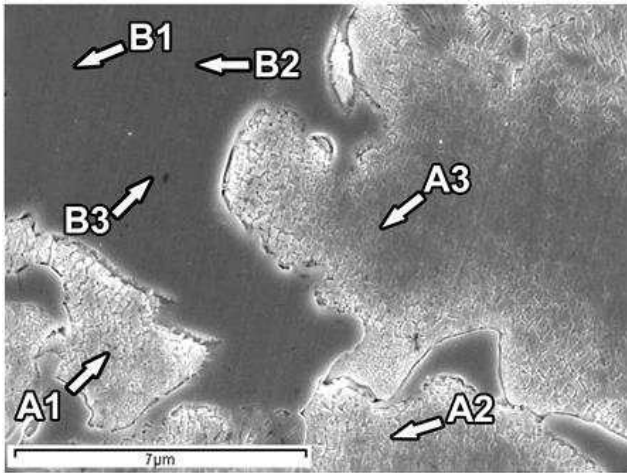


Figure 4. FE-SEM micrograph of 3000× for the first cast specimen.

Table 2. EDS analysis at the regions marked in Figure 4.

Region (at%)	Pd	Ag	Au	In	Sn	Ga
A1	57.5	18.8	8.4	5.5	5.8	4.0
A2	60.8	19.3	9.4	4.7	4.6	1.1
A3	60.8	18.6	10.0	6.2	4.4	-
B1	71.7	4.9	3.4	6.8	9.3	3.9
B2	67.7	6.7	3.6	7.6	10.4	4.0
B3	72.3	6.2	4.0	6.2	8.7	3.6

#### IV. DISCUSSION

치과주조용 합금의 재주조(recasting)는 재용융(melting)과 재고체화(re-solidification)의 과정을 통해 이루어지는데, 이 과정을 통해서 반복주조된 합금의 조성과 미세조직은 1회 주조된 합금의 상태와 달라질 수 있다. 그리고 합금의 물리적·기계적 성질은 이러한 과정에서 발생하는 조성 또는 미세구조의 변화로부터 영향을 받는다. Maksimovic 등(2015)에 의하면 고카라트 금합금(high-gold alloy)을 재주조한 결과, 결정립의 성장이 관찰되었다. 그러나 재주조로 인한 불순물의 증가는 전위(dislocation)의 이동을 방해하여 경도상승을 일으켰다고 보고하였다. Horasawa와 Marek (2004)은 Ag-Pd 합금

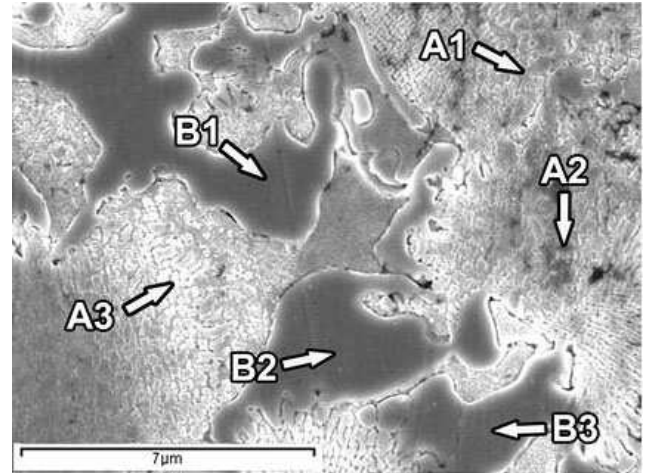


Figure 5. FE-SEM micrograph of 3000× for the fifth cast specimen.

Table 3. EDS analysis at the regions marked in Figure 5.

Region (at%)	Pd	Ag	Au	In	Sn	Ga
A1	60.2	16.3	8.4	6.1	5.4	3.6
A2	55.8	21.8	10.5	6.0	4.0	1.9
A3	58.5	21.7	10.0	4.0	4.2	1.6
B1	69.8	6.3	3.8	6.1	7.2	6.8
B2	74.4	-	3.6	5.4	8.4	8.2
B3	69.6	6.2	3.5	6.4	7.5	6.8

은 재주조를 통해 결정립이 성장하여 전위의 이동이 용이하게 되었으나, 이는 부결정립의 형성으로 인해 상쇄되면서 결과적으로 경도가 상승했다고 보고 하였다. Reisbick과 Brantley (1995)에 의하면 Type III의 금합금은 재주조에 따라 주조 결합의 증가가 관찰되었으며, 이는 항복강도와 연신율의 감소를 일으켰다고 보고한 바 있다.

본 실험합금은 주조 횟수가 증가함에 따라 경도가 하강하는 양상을 보여(Figure.1), 320 Hv이었던 주조 전 합금의 경도가 5회의 반복주조를 통해 277 Hv까지 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 제조사는 본 합금의 주조 후 경도는 295 Hv, 항복강도는 895 Mpa로 표기하였다. 이러한 경도는 항복강도와 비례하는 것으로 알려져 있다(Cahoon JR 등, 1971). ISO 22674(2006)에 의하면 type IV에 속하는 치과용 합금에 요구

되는 항복강도는 최소 360 Mpa로 명시되어 있다. 따라서 본 실험 합금의 기계적 성질의 측면에서 본다면 주조 횟수가 증가함에 따라 경도가 하강하였지만, Pd-Ag 합금 자체의 높은 경도로 인해 5번까지의 재사용은 큰 무리가 없을 것으로 생각된다. 주조된 합금의 미세조직은 매우 복잡한 구조를 보였는데, 시편의 대부분이 입자형 구조 이루어져 있었으나, 그 내부는 석출물로 덮여있었고 입자형 구조 사이에 기지가 관찰되었다. 입자형 구조는 주조횟수가 증가함에 따라 그 크기가 증가하였다. 이러한 입자형 구조 크기의 증가는 이를 둘러싸고 있는 기지와와 계면 면적을 감소시켜 계면에서의 격자 뒤틀림이 해소되어 경도하강을 유발하였다(Seol 등, 2005; Kim 등, 2014). 결정립 크기는 주로 결정립을 형성하는 핵과 냉각속도에 의존하는데(Horasawa와 Marek, 2004), 본 실험에서는 냉각속도를 서냉으로 일정하게 일치시킨 것을 고려하였을 때, 결정립 크기의 차이가 핵생성(nuclei concentration)의 감소에서 기인하였을 것으로 판단된다. 따라서 반복주조에 따른 경도감소는 반복된 용융으로 인한 핵생성의 감소와 그에 따라 결정립의 크기가 증가한 것에서 기인한 것을 알 수 있다.

Pinasco 등(1999)에 의하면 Pd-Ag-Sn-In 합금에서 주조를 통해 다상의 미세조직이 관찰되었다. 특히, 기지의 결정립계에서 다양한 형태의 석출물과 조직이 관찰되었다고 보고하였다. 그러나 이러한 미세조직 관찰결과와 달리, XRD와 성분분석에서 뚜렷한 차이를 보이지 않았고, 따라서  $\alpha$  f.c.c 기지와  $\beta$  tetragonal phase의 두 상만으로 이루어져 있다고 밝혔다. 본 실험에서도 복잡한 미세구조에도 불구하고 XRD의 분석결과, f.c.c. 구조의  $\alpha$  상과 f.c.t. 구조의  $\beta$  상의 두 상만이 관찰되었다. 강한 피크 강도를 나타낸  $\alpha$  상은 시편의 대부분을 차지하고 있던 입자형 구조를 이루는 것을 알 수 있으며, 이는 입자형 구조에서 Pd, Ag, Au의 함량이 높았던 EDS 분석 결과와도 상응한다. 반면,  $\beta$  상의 회절선은 약하게 나타났으며, Pd를 주로 함유하고, Ag, Au의 함량이 상대적으로 낮았던 성분분석 결과로부터 기지를 이루는 상임을 알 수 있다. 입자형 구조 내에 존재하던 석출물 역시 주조 1회부터 5회까지 동일하게 관찰된 것으로부터  $\beta$  상으로 이루어진 것을 알 수 있었다. 석출(precipitation)은 금속의 대표적인 강화기전 중 하나로 잘 알려져 있으나, 5회의 주조동안 입자형 구조에서의 석출물의 양은 크게 변화가 없었기 때문에 경도변화와는 무관

한 것으로 판단된다.

그 밖에도 EDS분석에서 5회 주조함에 따라 기지에서 Sn의 감소와 Ga의 증가가 관찰되었다. Sn, Ga는 Pd와 결합하면 경화효과를 나타내는 원소로 알려져 있지만(Khalaff와 Schubert, 1974; Guo 등, 2003; Seol 등, 2011; Wu 등, 2014), 본 실험에서는 기지가 매우 적은 비율을 차지하였기 때문에 경도변화에는 크게 기여하지 않은 것으로 판단된다.

## V. CONCLUSION

56Pd-21Ag-9Au-6In-5Sn(at%)인 도재용 합금을 사용하여 5회에 걸친 반복주조에 따른 경도변화를 확인하고, 미세구조, 결정구조, 원소분포 등을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 본 실험합금은 주조 횟수가 증가함에 따라 경도가 감소하였다.
2. 주조된 합금의 미세조직은 매우 복잡한 구조를 보였는데, 시편의 대부분이 입자형 구조로 이루어져 있었으며 그 내부는 석출물로 덮여있었고, 입자형 구조 사이에 기지가 관찰되었다.
3. 반복주조에 따른 경도감소는 반복된 용융으로 인한 핵생성의 감소와 그에 따른 결정립 크기의 증가에서 기인하였다.
4. 5회의 주조동안 입자형 구조를 뒤덮고 있는 석출물에서는 미세구조상의 변화가 나타나지 않았으며, 따라서 경도변화와는 무관한 것으로 판단되었다.

이상으로부터 본 합금에서 반복주조에 따른 경도변화를 확인하였다. 따라서 본 실험 합금의 기계적 성질의 측면에서 본다면 주조 횟수가 증가함에 따라 경도가 하강하였지만, Pd-Ag 합금 자체의 높은 경도로 인해 5번까지의 재사용은 큰 무리가 없을 것으로 생각된다. 그러나 보철물의 고정성 관교 의치(fixed partial denture)의 경우, 연결부와 같이 파절이 쉽게 일어날 수 있는 부분의 강도를 떨어뜨려 결과적으로 보철물의 수명을 단축시킬 수 있기 때문에 제한되어야 한다.

## VI. REFERENCES

- Ana M, Joris M, Cornelis JK, Albert JF (2015). Influence of shape and finishing on the corrosion of palladium-based dental alloys. *J Prosthodont* 7:56-61.
- Bajoghli F, Nosouhian S, Badrian H, Goroohi H, Saberian A, Gadesi L (2013). Effect of base metal alloys recasting on marginal integrity of castable crowns. *J Contemp Dent Pract* 14:255-258.
- Cahoon JR, Broughton WH, Kutzak AR (1971). The determination of yield strength from hardness measurements. *Metall trans* 7:1979-1983.
- Guo WH, Brantley WA, Clark WAT, Monaghan P, Mills MJ (2003). Transmission electron microscopic investigation of a Pd-Ag-In-Sn dental alloy. *Biomaterials* 24:1705-1712.
- Hong JM, Razzong ME, Lang BR (1988). The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy. *J Prosthet Dent* 59:420-425.
- Horasawa N, Marek M (2004). The effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy. *Dent Mater* 20:352-357.
- Horibe T, Miyazaki K, Kawaguchi M, Inoue Y, Sagara M, Nagaoka K (1978) Some observations on repeated casting of commercial dental alloys. *J Jpn Soc Dent Mater Devices* 34:345-353.
- Khalaff K, Schubert K (1974). Kristallstruktur von Pd<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>. *J Less Common Metals* 37:129-263.
- Kim SM, Jeon BW, Yu YJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2014). The effect of cooling rate and firing stage on the hardness and microstructure of the firing simulated Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy. *Kor J Dent Mater* 41:139-144.
- Maksimović VM, Čairović AD, Pantić JR, Cvijović-Alagić ILj (2015). The recasting effects on the high gold dental alloy properties. *J Min Metall Sect B-Metall* 51:55-59.
- Pillips RW (1991). Skinner's science of dental materials. 9th ed., Saunders, Philadelphia, pp.379-383.
- Pinasco MR, Cordano E, Giovannini M (1999). X-ray diffraction and microstructural study of PFM precious metal dental alloys under different metallurgical conditions. *J Alloys Comp* 289:289-298.
- Reisbick MH, Brantley WA (1995). Mechanical property and microstructural variations for recast low-gold alloy. *Int J Prosthodont* 8:346-350.
- Seol HJ, Kim GC, Son KH, Kwon YH, Kim HI (2005). Hardening mechanism of an Ag-Pd-Cu-Au dental casting alloy. *J Alloys Comp* 387:139-146.
- Seol HJ, Lee GY, Cho MH, Cho SY, Kwon YH, Kim HI (2011). Precipitation hardening in a silver-free PFM alloy of Pd-Sn-Zn-Ga system during porcelain firing process. *Kor J Dent Mater* 38:107-116.
- Tuccillo JJ, Lichtenberger H, Nielsen JM (1974). Compositional stability of gold base dental alloys for different melting techniques. *J Dent Res* 53:1127-2231.
- Vaillant-Corroy AS, Corne P, March PD, Fleutot S, Cleymand F (2015). Influence of recasting on the quality of dental alloys: A systematic review. *J Prosthet Dent* 114:205-210.
- Wu HJ, Zuo XQ, Wang YW, Zhang KH, Chen Y (2014). Age-Hardening Behavior of Pd-Ag-Sn-In-Zn Alloy. *Adv Mater Res* 1028:14-19.
- Yamamoto M (1985). Metal-ceramic: principle and methods of Makoto Yamamoto. 1st ed, Chicago: Quintessence Pub. Co.; pp. 15-22.