대한치과재료학회지 42(4) : 345-352, 2015
ISSN:2384-4434 (Print); 2384-3268 (Online)
Available online at http://www.kadm.org
http://dx.doi.org/10.14815/kjdm.2015.42.4.345

모의 소성에 따른 Au-Pd-Zn-In-Sn계 금속-도재용 합금의 경도 변화에 미치는 연화 열처리의 영향

신혜정, 유영준, 권용훈, 김형일, 설효정*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 중개치의학연구소

〈Abstract〉

Effect of softening-heat treatment on hardness change of an Au-Pd-Zn-In-Sn metal-ceramic alloy during porcelain firing simulation

*Hye-Jung Shin, Young-Jun Yu, 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

The effect of softening-heat treatment on hardness change of an Au-Pd-Zn-In-Sn metal-ceramic alloy during porcelain firing simulation was examined. The metal-ceramic alloy was softened enough to improve the work efficiency for fit adjustments of the prosthesis before firing porcelain by solution-treatment at 980℃ for 10 min. The softening effect by solution-treatment disappeared at degassing stage. The final hardness of the solution-treated specimen was higher than that of the firing simulated specimen without solution-treatment. The α_2 phase precipitation in the solution-treated and then firing simulated specimen improved the hardness of specimen, and the α_2 phase was composed of the Au-Pd-Zn phase with an AuCu-type face-centered tetragonal structure. Therefore, the work efficiency and durability of the final prosthesis can be improved by softening-heat treatment before porcelain firing.

Key words : Au-Pd-Zn-In-Sn metal-ceramic alloy, solution-treatment, precipitation hardening, porcelain firing simulation

Ⅰ. INTRODUCTION

심미보철은 자연치아와 색조 및 투명감이 유사한 도재를 이용하여 수복되는 보철물로 변색된 치아, 사이가 벌어진 치아, 치아 배열이 불규칙한 치아 등으로 인해 심미적이지 않은 경우에 시술한다. 주로 도재를 이용한 금속 도재관과 전부 도재관, 도재 라미네이트 베니아, 칼라리스 크라운 등이 시술되고 있다(이 등, 2015). 도재는 인장 강도가 약하고 파절 저항성이 낮은 단점이 있어 이를 보완하기 위해 여러 가지 방법들을 모색하였고, 금속 하부구조를 이용하여 도재의 강도를 보완하는 금속-세라믹관이 이러한 방법에 해당되었다.

금속-세라믹관은 지대치 위에 정확히 맞는 금속판 상방에 도재를 단단히 접착시킨 것으로, 도재가 갖는 심미성과 금속의 강도를 함께 지닌 금속관이다(이 등, 2015). 금속-세라믹관에 다양한 종류의 재료들이 사용됨에 따라 포세린과 합금 간의 조작 특성의 미묘한 차이를 이해하는 것이 필요하게 되었

* Correspondence: 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
Tel: +82--51-510-8229, Fax: +82-51-510-8228
E-mail: seol222@pusan.ac.kr

Received: Nov 30, 2015; Revised: Dec 14, 2015; Accepted: Dec 14, 2015

* 이 논문은 2014년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (과제번호 NFR-2014R1A1A2055018)

다(Naylor, 2009). 이때, 하부구조물로 사용되는 금속-세라믹용 합금은 상부에 올라가는 포세린이 인장강도가 약하고 파절저항성이 매우 낮은 특징을 갖기 때문에 이를 보완하기 위해 견고함이 요구되고, 포세린의 피복 공간을 충분히 확보할 수 있도록 두께는 얇아야 한다. 포세린이 피복 될 부위의 금속의 두께는 0.2~0.3 mm 두께이며, 이 정도 두께의 주조체는 교합력에 저항할 수 있는 충분한 강도를 갖게 되고, 동시에 도재도 심미성을 충족할 수 있는 적절한 두께가 된다. 주조체가 너무 두꺼우면 도재가 피복될 공간을 감소시켜 수복물의 심미성에 불리한 요소로 작용된다(김 등, 2011).

금속-세라믹용 합금은 여러 가지 요건을 감안하여 선택되지만, 기계적 성질 면에서 볼 때 구강 내에서 가해지는 교합압에 견딜 수 있고, 도재 소성 시 변형이 없어야 하며, 적합 조정이 용이 한 것이 이상적이다(김 등, 2011). 그래서, 본 연구에서는 금속-세라믹용 합금을 포세린 축성 전 연화 열처리하여 합금을 연화시키는 방법을 도입하여 적합 조정 등을 용이하게 하여 작업의 능률 향상을 모색하고자 하였다. 또한, 연화된 합금이 이후 소성 진행과정에서 경도가 회복될 수 있다면, 완성된 보철물의 임상 적용 시에도 충분한 경도를 유지할 수 있을 것이라 생각하고 그 방법을 모색하였다.

II. MATERIALS AND METHODS

1. 실험합금

본 실험에서 사용되는 합금은 Au-Pd-Zn-In-Sn계 금속-세라믹용 합금(Surefire 10, Aurium research, USA)으로 은이 첨가되지 않은 백색의 합금이다. 합금의 제조사에 따르면 합금의 융해온도 범위는 1,160~1,250℃이고, 주조온도는 1,350℃이다. 합금의 조성은 Table 1과 같다.

2. 열처리

주조 된 시편을 Table 2의 스케줄로 용체화 처리하여 시편을 연화시켰다. Degassing 후 냉각 과정에서 최고의 경화 효과를 나타내는 냉각속도를 얻기 위해 주조한 시편을

Table 1. Chemical composition of the specimen alloy

Composition	Pd	Au	Zn	In	Sn
wt.%	37.5	51.5	6.0	2.4	2.4
at.%	47.19	35.01	12.29	2.8	2.71

Table 2. Simulated porcelain firing cycles

Firing cycles	Pre-drying (min)	Heat rate (℃/min)	Start temp. (℃)	Final temp. (℃)	Hold time (min)	Vaccum time (min)	Vaccum level (hPa)
Degassing	0	70	600	1010	0	0	0
Wash	2	70	600	950	1	6:00	50
Opaque	2	70	600	930	1	5:43	50
Main bake	4	70	600	920	1	5:34	50
Correction	4	70	600	910	1	5:26	50
Glaze	0	70	600	900	0	0	0

degassing 후 Table 3의 다양한 속도로 냉각하였다. 주조 된 시편을 degassing 후 최고의 경화 효과를 나타내는 stage 0의 속도로 냉각하고, 이후 최종 모의 소성 단계인 glaze까지 포세린 소성로(Multimat 2 touch, Densply, Germany)에서 소성을 진행하여 경도변화를 관찰하였다.

3. 경도시험(Hardness test)

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

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

전계방출 주사전자현미경 관찰을 위해 주조한 시편과 주조 후 용체화 처리한 시편을 모의 소성한 후, 시편의 표면을 미세 연마기를 사용하여 차례로 연마하였다. 경면으로 연마된 시편을 10 % KCN + 10 % $(NH)_4S_2O_8$으로 된 신선한 부식액으로 표면을 부식시켰다.

열처리에 따른 조직의 변화를 조사하기 위해 표면을 부식시킨 판상의 시편을 전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

5. X선 회절 분석(X-ray diffraction analysis)

주조한 시편과 주조 후 용체화 처리한 시편을 모의 소성한 후, 시편의 표면을 X선 회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선 회절 실험을 시행하였다. 측정 조건은 관전압 40 kV, 관전류 30 mA, 주사속도 1° (2θ/min)이고, Ni필터를 통과한 Cu Kα 선을 사용하였다.

6. 에너지 분산형 X선 분광 분석(Energy dispersive spectrometer analysis)

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

Ⅲ. RESULTS AND DISCUSSION

1. 연화 열처리(용체화 처리)가 모의 소성에 따른 경도에 미치는 영향

본 실험에 사용된 합금의 경도는 주조 된 상태에서 253.2 (±6.01) HV 를 나타냈다. 이러한 높은 경도는 적합 조정 등의 작업 능률을 저하시키므로 이를 해소하기 위해 치과용 금합금을 980℃ 의 포세린 소성로에서 10분간 가열한 후, 빙염수 속에서 급냉하여 용체화 처리를 시행하였다. 그 결과 합금의 경도는 주조 된 상태의 경도보다 55.2 HV 감소한 198(±1.91) HV 로 나타났다. 이러한 결과로부터 주조 후 합금의 용체화 처리는 합금의 적합 조정 등이 용이하도록 합금을 충분히 연화시키는 효과를 나타냈다. 이후 소성 진행에서 연화된 합금의 경도를 최대한 회복시키기 위해서 소성 후 냉각속도를 조절하여 최고의 경화 효과를 나타내는 냉각 속도를 찾고자 하였다. 이를 위해 degassing한 합금을 Table 4의 다양한 냉각

Table 3. Cooling rate during simulated porcelain firing cycles

Cooling rate	Stage 0	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Condition	Firing chamber moves immediately to upper end position	Firing chamber opens about 70mm	Firing chamber opens about 50mm	Firing chamber remains closed

속도로 냉각하여 경도를 비교하였다. 그 결과 degassing 후 stage 0의 속도로 냉각한 경우의 경도가 267.0(±3.06) HV로 가장 높았다. 이 보다 느린 속도로 냉각할수록 경도는 낮게 나타났다. 이로부터 최고의 경화 효과를 나타내는 냉각 속도는 stage 0임을 확인하였다. 따라서, 차후의 모의 소성 진행의 냉각 과정에서 냉각 속도는 모두 stage 0으로 통일하였다.

주조 된 시편을 용체화 처리한 시편(S.T.)과 용체화 처리하지 않은 시편으로 구분하여 모의 소성을 하였다. 모의 소성 진행 시 두 시편의 냉각 속도는 최고의 경화 효과를 나타내는 stage 0으로 통일하여 최종 소성 단계인 glaze까지 진행하여 경도 변화를 관찰하였다(Figure 1). 시편을 용체화 처리 없이 모의 소성하였을 경우 모든 소성 단계에서 경도는 주조 시와 비슷하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 용체화 처리한 시편은 연화 열처리 효과로 인해 용체화 처리 후 경도가 급격히 하락하였으나, degassing 단계에서 주조 시와 비슷한 수준의 경도가 회복되고, 이후 최종 소성 단계인 glaze까지 소성을 진행함에 따라 경도가 꾸준히 상승하였다. 이러한 높은 경도가 유지되는 결과는 조성이 46.4Ag-43.9Pd-7.6In-1.1Au-0.9Sn-0.1Ir(at.%)인 금속-도재용 합금과 조성이 56.4Pd-21.4Ag-8.9Au-6In-5.3Sn-1.7Ga-0.1Pt-0.2Ru(at.%)인 금속-도재용 합금의 모의소성에 의해서는 얻어지지 않았다(Jeon 등, 2013; Cho와 Cho, 2014). 이상의 결과로부터 적합 조정 등의 작업의 능률 향상을 위해 시행한 용체화 처리는 합금을 연화시켰으나, 소성 첫 단계인 degassing 에서부터 경도가 회복되었고 소성 후 합금의 최종 경도는 상승됨을 알 수 있었다.

2. 연화 열처리(용체화 처리)가 모의 소성에 따른 미세구조 변화에 미치는 영향

Table 4. Hardness change by various cooling rate during degassing

Cooling rate	Stage 0	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Hardness (HV)	267.0 (±3.06)	252.7 (±6.06)	244.7 (±3.46)	245.4 (±4.00)

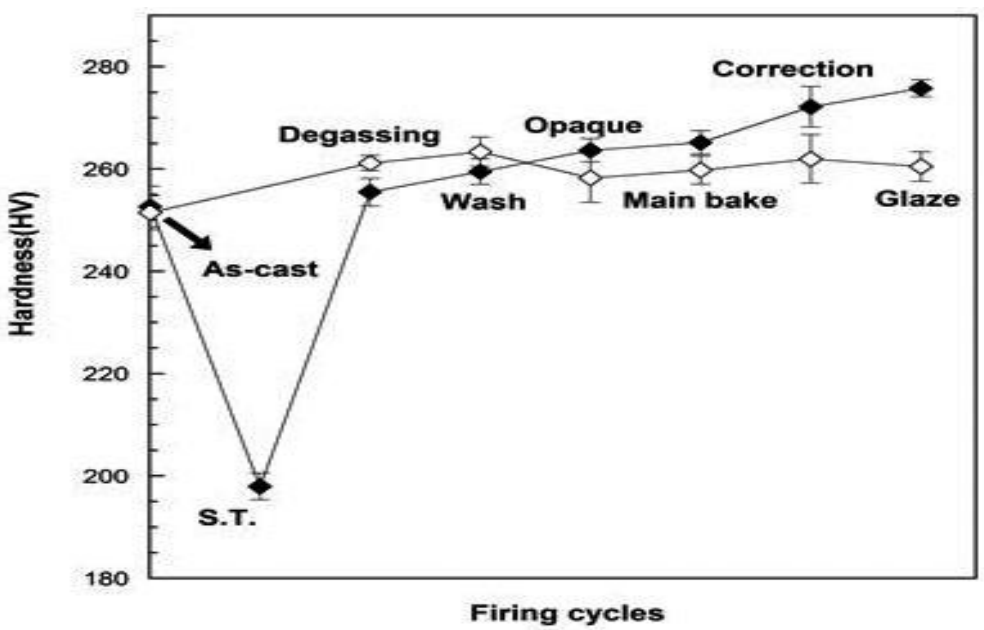

Figure 1. Hardness change of specimens during porcelain firing simulation (S.T.: solution-treated specimen, As-cast: casted specimen)

Figure 2는 주조 된 시편을 용체화 처리하여 모의 소성을 진행한 시편들의 미세구조 변화를 보여주는 전계방출 주사전자현미경 관찰 결과이다. 주조된 시편 (a)의 미세구조는 등축정구조가 확인되었다(a-1). 입계를 따라 석출물이 관찰되었고, 입계주변의 입자형 석출물 사이에 미세한 석출물이 관찰되었다(a-3). 기지 내로 갈수록 단일상에 가까웠다. 용체화 처리한 시편 (b)에서는 단일상은 얻어지지 않았으나, 주조된 시편에 비해 상대적으로 입계 석출물이 가늘어졌고, 입자형 석출물이 입내에 균일하게 분포되어 있으며, 기지내의 미세한 석출물이 눈에 띄게 감소하였다. 이로써 용체화 처리로 인해

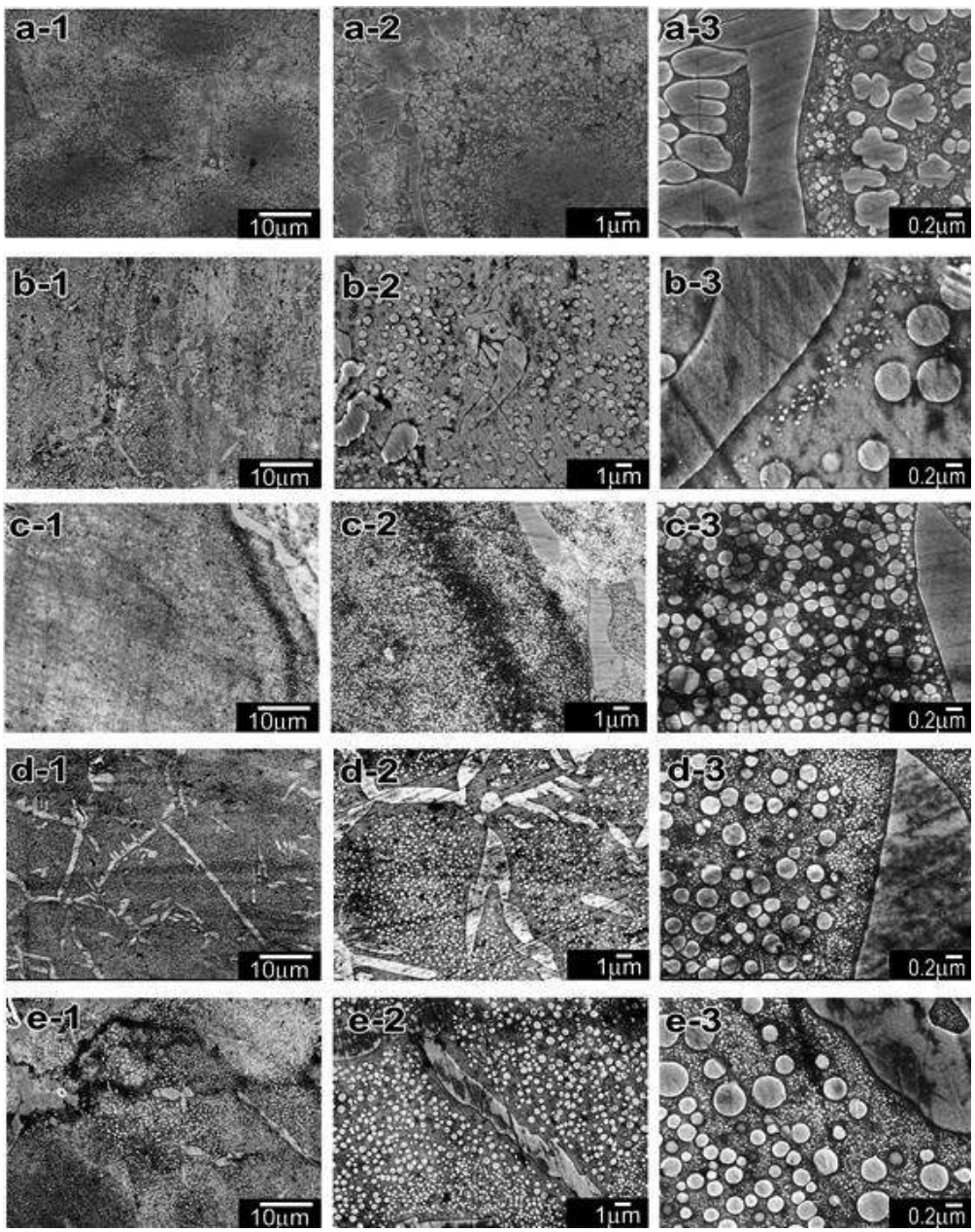

Figure 2. Microstructural change of specimens during firing simulation. FE-SEM image at ×2000(1), ×6000(2) and ×30000(3) ((a) : as-cast, (b) : solution-treated, (c) : degassing of (b), (d) : complete firing of (c), (e) : complete firing without solution-treatment).

기지 내의 미세한 석출물이 기지 내로 고용된 것으로 생각되었다. 용체화 처리 후 degassing한 시편 (c)에서는 입계의 석출물이 더욱 감소하고, 입내의 입자형 석출물의 크기는 감소하였으나 양이 증가하였고, 기지 사이의 미세한 석출물도 증가하였다. 이렇게 석출물의 크기는 감소한 반면, 석출물의 양이 증가한 것은 용체화 처리 온도(980℃)보다 더 높은 온도(1,010℃)로 degassing 처리함으로 인해 degassing 과정 동안 석출물이 기지내로 더욱 녹아들어간 후 냉각 과정에서 새로이 석출이 진행됨으로 인한 것으로 생각되었다.

이후 이 시편을 glaze까지 최종 모의 소성을 완료한 상태의 시편 (d)에서는 입계 및 입내 석출물이 증가하고 굵어졌다. 그리고 기지 사이의 미세한 석출물의 양도 더욱 증가하였다 (d-3). 이러한 이유는 소성 단계를 진행 할 수록 소성온도가 낮아짐으로 인해 석출물이 기지내로 녹아들어가는 양은 적고, 냉각과정에서 석출이 더 활발히 일어날 수 있는 환경이 반복적으로 형성되었기 때문이다.

용체화 처리 없이 시편을 최종 모의 소성 완료한 시편 (e)도 용체화 처리 후 최종 모의 소성까지 완료한 시편 (d)와 유사한 미세구조를 보였다. 입내 석출은 치과용 귀금속 합금의 대표적인 경화 기전의 하나로 밝혀져 있다(Vermilyea 등, 1996; Seol 등, 2009; Seol 등 2011; Lim 등 2012; Kim 등 2014; Jeon 등 2014; Kim 등 2015). 따라서, 포세린 축성 전 연화열처리 효과를 얻기 위해 시행한 용체화 처리는 최종모의 소성 후의 합금의 미세구조 변화에는 영향을 미치지 않았다.

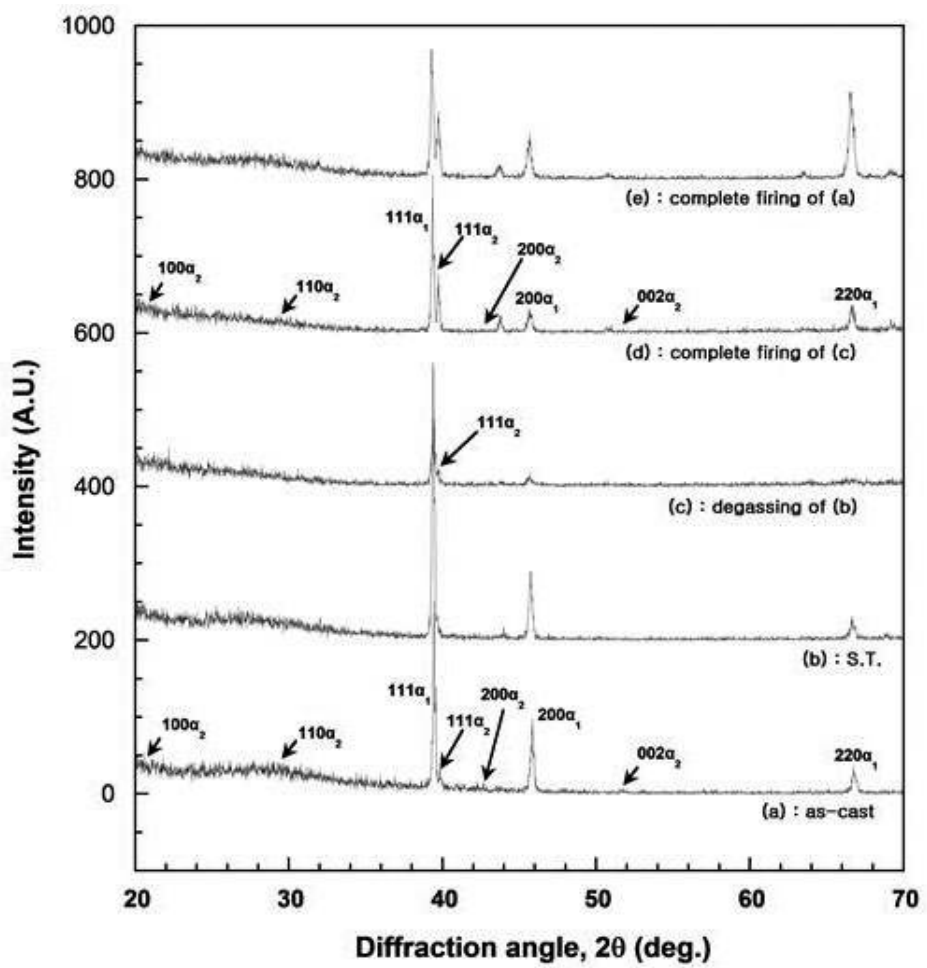

Figure 3. XRD change of specimens during firing simulation((a) : as-cast, (b) : solution-treated(S.T.), (c) : degassing of (b), (d) : complete firing of (c), (e) : complete firing without solution-treatment).

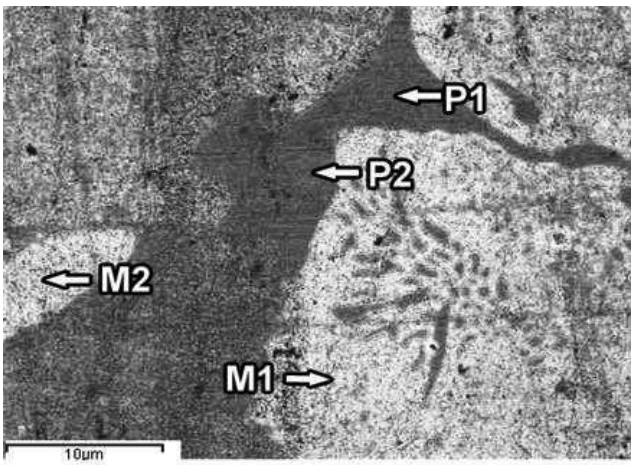

Figure 4. Microstructure of degassing treated specimen after solution-treatment(M: matrix, P: precipitate).

Table 5. EDS analysis of degassing treated specimen after solution-treatment

Region (at.%)	Pd	Au	Zn	In	Sn
Matrix(M) 1	44.34	36.77	13.50	2.58	2.82
2	45.26	34.43	13.91	2.82	3.58
Precipitate(P) 1	47.45	30.30	16.01	3.28	2.97
2	49.03	29.44	16.31	2.95	2.28

3. 연화 열처리(용체화 처리)가 모의소성에 따른 결정구조 변화에 미치는 영향

Figure 3는 주조 된 시편을 용체화 처리 하여 모의 소성한 시편의 결정구조를 나타내는 X선 회절 분석 결과이다. 주조된 시편 (a)는 격자상수 a_{200}=3.9606Å의 면심입방(face-centered cubic, f.c.c) 구조의 α_1 상 그리고 격자상수 a_{200}=4.2370Å, c_{002}=3.5350Å 인 면심정방(face-centered tetragonal, f.c.t) 구조의 α_2 상으로 이루어져 있었다. 용체화 처리한 시편 (b)에서는 α_2 상이 고용되어 거의 표시되지 않았다. 그러나 모의 소성의 첫 단계인 degassing 과정 (c)에서 α_2 상이 다시 나타나기 시작하였고, 최종 모의 소성을 완료한 시편 (d)에서는 α_2 상의 강도가 더욱 높아졌다. 이러한 α_2 상의 회절피크 강도의 증가는 주조 후 용체화 처리 없이 최종 모의 소성한 시편 (e)에서도 나타났다. 따라서, 포세린 축성 전 연화 열처리 효과를 얻기 위해 시행한 용체화 처리는 최종 모의 소성 후의 합금 결정구조의 변화에는 영향을 미치지 않았다. 이상으로부터, 용체화 처리 후 모의 소성 과정에서 반복된 열 처리로 인해 면심입방 구조의 α_1 기지 내부에서 면심정방 구조의 α_2 상의 석출이 활발히 일어나, 기지와 석출물 간의 경계에 극심한 격자 변형을 유발하여 합금의 경도를 증가시킨 것으로 생각되었다(Hisatsune 등, 1990; Tanaka 등 1988; Kim 등 1999; Seol 등 2002; Lee 등 2004; Kim 등, 2015).

4. 연화 열처리(용체화 처리)가 모의소성에 따른 미세조직의 성분 변화에 미치는 영향

Figure 4는 주조된 시편을 용체화 처리하여 degassing한 시편의 미세조직의 성분변화 관찰을 위해 에너지 분산형 X선 분광 분석으로 성분 변화를 관찰한 결과이다. Figure 4의 화살표 부분(M : 기지, P : 석출물)의 원소를 분석하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 본 시편의 입계를 따라 생성된 석출물에서는 기지에 비해 Au는 감소하였고, Zn, Pd는 약간 증가하였다. In, Sn은 기지와 석출물 모두에서 비슷한 함량을 나타내었다. XRD 분석 결과 석출상이 면심정방 구조의 격자상수 a_{200}=4.2370Å, c_{002}=3.5350Å인 사실로부터 입계와 입내에 형성된 석출상은 Pd, Au, Zn 으로 이루어 진 AuCu-type의 면심정방 구조를 가진 α_2 상 이었다(Villars와 Calvert, 1989).

Ⅳ. CONCLUSION

본 연구에서는 Au-Pd-Zn-In-Sn계 금속-세라믹용 합금의 연화 열처리(용체화 처리)가 모의 소성에 따른 합금의 경도 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 모의소성 후 경도 변화를 측정하고, 이와 관련된 미세구조의 변화 및 결정구조 변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

포세린 축성 전 합금의 용체화 처리는 적합 조정 등 작업의 능률을 향상 시키기에 충분한 연화효과를 나타내었다.

합금의 연화 효과는 degassing 단계에서 소멸되어, degassing 후 합금의 경도는 주조 시의 경도 값을 회복하였다.

주조 후 용체화 처리하지 않고 모의 소성한 시편보다 용체

화 처리한 후 모의 소성한 시편의 최종 경도가 더욱 높았다.

용체화 처리 후 모의 소성 진행에 따라 합금의 경도 상승을 유발한 석출물은 Pd, Au, Zn 으로 이루어 진 AuCu-type의 면심정방 구조를 가진 α_2 상 이었다.

이상으로부터 포세린을 위한 소성 과정을 진행하기 전에 합금을 연화 열 처리 함으로써 얻을 수 있는 임상적 효과는 적합 조정 등의 작업의 효율성과 완성된 보철물의 내구성을 향상을 시킬 것으로 기대된다.

V. REFERENCES

김웅철 외 공저 (2011) 치과도재기공학 I. 개정판. 서울: 예낭 아이엔씨 p. 215, 177.

이재봉 외 공저 (2015). 치과보철학. 4판. 서울: 고문사 p. 25, 101.

Cho SY, Cho MH (2014). Effect of complete firing cycle and rebake on the hardness and microstructure of a Pd-Ag-Au metal-ceramic alloy. *Kor J Dent Mater 41:297-303.*

Hisatsune K, Hasaka M, Sosrosoedirdjo BI, Udoh K (1990). Age-hardening behavior in a palladium-based dental porcelain fused alloy. *Mater Charact* 25:177-184.

Jeon BW, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2015). Changes in hardness and microstructure of a solution-treated Au-Pd-In alloy for porcelain bonding during porcelain firing simulation. *Kor J Dent Mater 41:* 311-317.

Jeon BW, Lee GY, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2013). Hardness change by simulated firing condition in an Ag-Pd-In metal-ceramic alloy. *Kor J Dent Mater 40:185-194.*

Kim HI, Ahn HK, Lee HK, Hisatsune K, Seol HJ, Takuma Y (1999). Isothermal age-hardening behavior in a multi-purpose dental casting gold aolly. *Dent Mater J* 18:314-328.

Kim SM, Jeon BW, Yu YJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2014). Precipitation hardening associated with post-firing heat treatment after simulation firing of an Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy. *Kor J Dent Mater* 41:171-177.

Kim SM, Yu YJ, Cho MH, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2015). Hardening mechanism associated with post-firing heat treatment of softening heat treated and then firing simulated Pd-Ag-Au alloy for bonding porcelain. *Kor J Dent Mater* 42:92-106.

Lee JH, Kim MJ, Lee HK, Kim HI, Seol HJ (2004). Age-hardening characteristics of dental casting Ag-Pd-Zn-Sn-In alloy. *Kor J Dent Mater* 31:11-19.

Lim IS, Kim YO, Pyo AR, Seol HJ, Kwon YH, Kim HI (2012). Precipitation harding of a dental Ag-Pd-Cu alloy during aging process. *Kor J Dent Mater* 39:17-26.

Naylor WP (2009). Introduction to metal-ceramic technology. 2nd ed. Chicago: Quintessence Pub. co.; p.6, 62.

Seol HJ, Cho MH, Park MG, Kwon YH, Kim HI (2009). Age-hardening mechanism in a dental casting Ag-Au-Pd-In-Zn alloy. *Kor J Dent Mater* 36:89-96.

Seol HJ, Shiraishi T, Tananka 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.

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. *Kor J Dent Mater* 39: 65-74

Tanaka Y, Udoh K, Hisatsune K, Yasuda K (1998). Early stage of ordering in stoichiometric AuCu alloy. *Materials Transactions, JIM* 39:87-94.

Vermilyea SG, Cai Z, Brantley WA, Mitchell JC (1996). Metallurgical structure and microhardness of four new palladium-based alloy. *J Prosthodont* 5:288-294.

Villars P, Calvert LD (1989). Pearson' s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. 3th ed. Metals Park: American society for metals p. 1228.