

연화열처리가 모의소성 된 금속 세라믹용 Pd-Au-Zn-In-Sn계 합금의 후열처리에 따른 경도 및 미세구조 변화에 미치는 영향

신혜정¹, 김민정¹, 김성민², 권용훈¹, 김형일¹, 설효정^{*}

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 BK21플러스 사업단¹,
김천대학교 치기공학과²

〈Abstract〉

Effect of Softening Heat-treatment on the Hardness and Microstructural Changes by Post-firing Heat-treatment of a Firing Simulated Pd-Au-Zn-In-Sn Metal-Ceramic Alloy

Hye-Jeong Shin¹, Min-Jung Kim¹, Sung-Min Kim², Yong-Hoon Kwon¹, Hyung-Il Kim¹, Hye-Joung Seol^{*}

Department of Dental materials and BK21 PLUS Project, School of Dentistry, Pusan National University, 49 Busandaehak-ro, Yangsan-si, Gyeongsangnam-do, 50612, South Korea¹,

Department of Dental technology, College of Health Science, Gimcheon University, 214, Daehak-ro, Gimcheon-si, Gyeongsangbuk-do, 39528, South Korea²

Effect of softening heat-treatment on the hardness and microstructural changes by post-firing heat-treatment of a firing simulated Pd-Au-Zn-In-Sn metal-ceramic alloy was examined by observing the change in hardness, crystal structure and microstructure. By post-firing heat-treatment after firing simulation of the as-cast and softening heat-treated specimens, the hardness value increased gradually and then reached to the maximum value at holding time of 25min at 600°C. And the gap of hardness value among the specimens was not great. The increased hardness began to decrease from the holding time of 30min, thus post-firing heat-treatment longer than 25min was not advisable. The hardness increase during the post-firing heat-treatment was resulted from the precipitation of the Au-containing PdZn phase of the f.c.t. structure from the Pd-Au-rich matrix of the f.c.c. structure.

Key words : Pd-Au-Zn-In-Sn metal-ceramic alloy, Post-firing heat-treatment, Solution-treatment, Precipitation hardening, Simulated complete firing.

I . INTRODUCTION

심미성이 우수한 재료로 알려진 세라믹 재료는 강한 취성으로 인해 금속 하부 구조물을 사용하여 기계적 특성이 약한 단점을 보완하여 사용되며(Yamamoto, 1985), 주조한 금속 기저부 위에 포세린을 축적하고 소성하여 금속의 우수한 내구성과 포세린의 심미성을 결합시켜 활용하는 방법으로 제작된다(Kelly 등, 1969; Hwang 등, 2011). 그 중 대표적인 금속 하부 구조물용 합금으로 1920년대부터 gold-free 또는 저카라트의 치과용 합금이 사용되었고, 이 중 Pd와 Ag로 구성된 10

* Correspondence: 설효정 (ORCID ID: 0000-0002-6177-2616)
Department of Dental materials, Institute of Translational Dental Sciences, School of Dentistry, Pusan National University, 49 Busandaehak-ro, Yangsan-si, Gyeongsangnam-do, 50612, South Korea
Tel: +82-51-510-8229, Fax: +82-51-510-8228
E-mail: seol222@pusan.ac.kr

Received: Aug. 17, 2016; Revised: Sep. 12, 2016; Accepted: Sep. 12, 2016

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

wt.% 이하의 Au를 포함한 백색의 귀금속 합금은 지금까지 주로 사용되고 있다(Helmut 등, 1981). 하지만, 이러한 Pd-Ag계 합금은 주성분인 은(Ag)이 쉽게 황화되어 황화은(Ag₂S)의 피막을 만들어 표면이 검게 변색하고, 도재 소성 시 합금 표면에 산화물을 생성하여 도재를 변색시키는 문제점이 있다. 이러한 문제점으로 인해 은(Ag)이 함유되지 않은 팔라듐(Pd)계 합금의 개발이 요구되었다. 새롭게 개발된 합금은 은(Ag)을 함유시키지 않는 대신 귀금속과 비귀금속 원소를 다양하게 함유시켜 조성에 변화를 주어 사용되고 있으며, 그에 따라 금속의 특성 또한 다양하게 나타난다. 은(Ag)을 포함하지 않은 Au-Pd alloy는 Au-Pd-Ag 합금이나 Pd-Ag 합금 보다 낮은 냉각수축율과 열팽창율을 갖고, 탄성률과 처짐 저항(sag resistance)이 높을 뿐만 아니라, 내변색성, 내식성이 우수하다(O'Brien, 2002). 또한, Au-Pd 합금으로 만들어진 금속세라믹 보철물의 변형 저항성은 Au-Pt-Pd 합금보다 우수하다(Anusavice 등, 2013). 소량으로 함유된 비귀금속 원소 중 저융점의 비귀금속 원소인 인듐(In)과 주석(Sn)은 금속을 용융시킬 때 흐름성을 증가시켜 합금의 주조성을 향상하며, 입도를 균일하게 한다. 포세린 소성로에서 소성하는 동안 degassing 시에 In, Sn 이 선택적으로 산화되어 SnO₂, In₂O₃의 산화막이 형성되어 도재에 함유된 In₂O₃, SnO₂의 성분과 화학적 결합을 하여 결합력을 증진시키며, 특히 Sn은 합금을 강화시키는 역할도 한다(Naylor, 2009; 김 등, 2011).

금속세라믹용 합금은 포세린 소성을 위한 반복되는 열처리 과정에서 금속의 처짐 또는 변형이 발생할 수 있으며(Fischer 등, 1999; O'Brien, 2002), 이러한 현상으로 최종 보철물의 적합도가 저하되고, 보철물의 파절까지도 야기할 수 있다. 이와 같은 문제는 포세린 소성 전 또는 후에 금속세라믹용 합금의 열처리를 통해 금속세라믹용 합금의 경도를 상승 시키는 것으로 어느 정도 해소 할 수 있다(Fischer와 Fleetwood, 2000; Wang와 Liu, 2006; Jeon 등, 2014a). Pd-Au-In-Ag계 합금을

후열처리하여 경도 변화를 관찰한 논문에서 주로 석출에 의한 경화현상을 확인할 수 있었으며, 이러한 석출경화 효과를 향상시키기 위해서는 연화 열처리의 선행이 효과적이었다(Jeon 등, 2014a). 이러한 관점에서 모의소성 이후 최종 경도의 상승을 목적으로, 포세린 소성 전 연화열처리를 시행하고, 이를 다시 소성된 포세린에 영향을 미치지 않을 정도의 낮은 온도에서 후열처리를 시행하는 것이 유효하다고 생각되었다. 본 실험에서는 Pd-Au-Zn-In-Sn계 금속세라믹용 합금을 사용하여 다양한 방법으로 연화열처리를 시행한 후 모의소성을 완료하고, 후열처리를 시행하여 그에 따른 경도 변화를 관찰하였다. 이를 통해 연화열처리가 모의소성 된 금속세라믹용 Pd-Au-Zn-In-Sn계 합금의 후열처리에 따른 경도 및 미세구조 변화에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

II. MATERIALS AND METHODS

1. 실험합금(Specimen alloy)

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

2. 열처리(Heat-treatment)

주조 된 시편을 연화열처리 한 것과 연화열처리 하지 않은 것으로 구분하여 Table 2의 스케줄로 모의소성을 완료하였다. 이때의 연화열처리는 두 종류로 나누어 시행하였는데, 모의소성 전 용체화 처리만 시행한 것과 용체화 처리와 그 후 degassing 과정에서 급냉(ice-quenching) 처리를 시행한 것으로

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 (°C/min)	Start temp. (°C)	Final temp. (°C)	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

로 나누었다. 이후 두 종류의 시편을 600°C에서 30분간 후열 처리 하여 경도의 변화를 관찰하였다.

3. 경도시험(Hardness test)

포세린 소성로에서 열처리 된 각 각의 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. 전계방출 주사전자현미경 관찰(Field emission scanning electron microscope observation)

포세린 소성로에서 열처리 된 각 각의 시편에 대해 전계방출 주사전자현미경 관찰을 시행하기 위하여, 시편의 표면을 미세연마기를 사용하여 차례로 연마하였다. 경면으로 연마된 시편을 10% KCN + 10% (NH)₄S₂O₈으로 된 신선한 부식액으로 표면을 부식시켰다. 부식시킨 판상의 시편을 전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

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

포세린 소성로에서 열처리 된 각 각의 시편에 대해 X선 회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선 회절 실험을 시행하였다. 측정 조건은 관전압 40 kV, 관전류 30 mA, 주사속도 1 (°/min)이고, Ni필터를 통과한 Cu

K α 선을 사용하였다.

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

시편의 성분을 분석하기 위해 전계방출 주사전자현미경 관찰에 사용한 방법으로 시편을 처리하여 에너지 분산형 X선 분광기 (INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd., UK)를 사용하여 가속전압 15 kV의 조건에서 시편을 분석하였다.

III. RESULTS AND DISCUSSION

1. 연화열처리가 모의소성과 후열처리에 따른 경도 변화에 미치는 영향

주조 된 시편을 연화열처리 한 것과 연화열처리 하지 않은 것으로 구분하여 모의소성을 완료하였다. 이때의 연화열처리는 두 종류로 나누어 시행하였는데, 모의소성 전 용체화 처리만 시행한 것과 용체화 처리와 그 후 degassing 과정에서 급냉(ice-quenching) 처리를 시행한 것으로 나누었다. Figure 1은 각 시편의 모의소성과 그 후 후열처리함에 따른 경도 변화를 나타낸다. 주조 된 시편의 경도는 253.2 HV(\pm 6.01)였으며, 이를 별도의 연화열처리 없이 최종 모의소성 한 시편(a)의 경도는 260.5 HV(\pm 2.87)으로 주조 시 경도보다 조금 상승하였다. 주조 후 980 °C에서 10분간 유지한 후, 빙염수중에서 급냉하는 방법으로 용체화 처리(solution treatment)하여 모

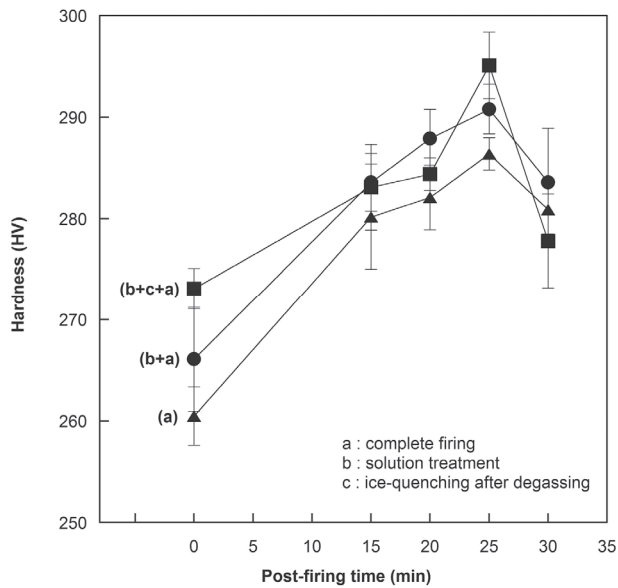


Figure 1. Hardness changes in the as-cast and softening heat-treated specimens during post-firing heat-treatment at 600°C after firing simulation.

의소성 한 시편(b+a)의 경도는 266.1 HV(\pm 5.14)로 용체화 처리 없이 주조 후 모의소성 한 시편의 경도보다 높게 나타났다. 주조 된 시편을 용체화 처리 후, degassing 처리하고 급냉하여 모의소성 한 시편(b+c+a)은 최종 경도가 273.1 HV(\pm 1.99)로 나타나 세 시편 중 가장 높은 경도를 나타내었다. Au-Pd-In계 금속-세라믹용 합금의 모의소성 시 용체화 처리에 의한 경도와 미세구조의 변화에 대한 연구에서도 주조 후 소성 전에 용체화 처리를 거치는 것이 소성 후 냉각 과정에서 미세한 입내 석출물의 생성을 활발하게 하여 경도를 상승시켰다고 보고하였다(Jeon 등, 2014b). 본 실험에서도 두 종류의 연화열처리 한 시편 즉, 주조 후 용체화 처리 한 시편과 용체화 처리 후 degassing 과정에서 급냉한 시편의 경도 값이 연화열처리 하지 않은 시편의 경도 값 보다 높게 나타난 결과로부터, 두 종류의 연화열처리는 모의소성 완료 후 경도상승의 효과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 용체화 처리 후 degassing 과정에서 급냉하는 것은 용체화 처리를 두 번 시행하는 것과 유사하다고 할 수 있는데, 그러한 이유는 degassing 처리가 70°C/min 의 가열속도로 1,010°C까지 상승시키는 과정이기 때문이다. 두 종류의 연화열처리 중 용체화 처리 후 degassing 과정에서 급냉한 시편에서의 경도상승 효과가 더 높게 나타난

결과로부터 반복된 연화열처리가 경도 상승에 더욱 효과적인 것을 알 수 있었다.

모의소성 이후 최종 경도의 상승을 목적으로, 소성된 포세린에 영향을 미치지 않도록 낮은 온도에서 후열처리를 시행하였다. 이를 위해 연화열처리 한 것과 연화열처리 하지 않은 것으로 구분하여 모의소성 한 시편을 600°C에서 30분간 후열처리를 시행하였다. 그 결과 모의소성 한 시편들은 600°C에서 후열처리 시간 25분까지 경도가 점차적으로 상승하여, 25분에서 모든 시편이 최고 경도 값을 나타내었다. 25분간 후열처리를 시행한 모든 시편의 경도 상승은 약 24 HV 정도로 시편에 따른 경도 상승폭의 차이는 나타나지 않았다. 후열처리 시간 30분에서는 세 시편 모두에서 경도가 감소하여, 25분을 초과하여 후열처리를 시행하는 것은 의미가 없는 것으로 나타났다. 이와 같이 주조 된 시편을 모의소성 한 후 상부구조의 세라믹에 영향을 미치지 않는 범위의 낮은 온도에서 적절한 시간 동안 후열처리를 시행하는 것은 금속-세라믹의 하부구조물의 경도 상승에 효과적인 것을 알 수 있었다. 포세린용 Au-Pd-In 합금에 관한 연구에서 합금을 미리 연화열처리 한 경우 소성 과정동안 입내 석출에 의한 경도 상승이 더욱 뚜렷해지는 것으로 보고된 바 있다(Jeon 등, 2014a). 본 실험에서도 두 종류의 연화열처리 즉, 용체화 처리 및 용체화 처리 후 degassing 과정에서 급냉 처리한 시편에서 소성과정 동안 경도상승 효과가 나타났으며, 이러한 효과가 후열처리 과정에도 이어져 최종 경도가 더욱 높게 나타났다. Pd-Au-Ag계 금속-도재용 합금의 degassing 후 냉각 속도와 추가열처리에 따른 경화 기전의 연구에서도 degassing 후 급냉한 상태에서는 추가 열처리에 의한 경도 상승효과 또한 뚜렷하게 나타났음이 보고되었다(Kim 등, 2015a).

2. 모의소성 후 후열처리에 따른 미세구조의 변화

후열처리에 의한 경도 상승과 관련된 미세구조의 변화를 알아보기 위하여 전계방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 관찰을 시행하였다. Figure 2는 주조한 시편과 주조 후 연화열처리 된 두 종류의 시편을 모의소성 후 후열처리함에 따른 미세구조의 변화를 관찰한 결과이다. 주조 후 모의소성을 완료한 시편(a-1)에서는 입계 석출물이 관찰되었고, 입내에서도 원형의 석출물이

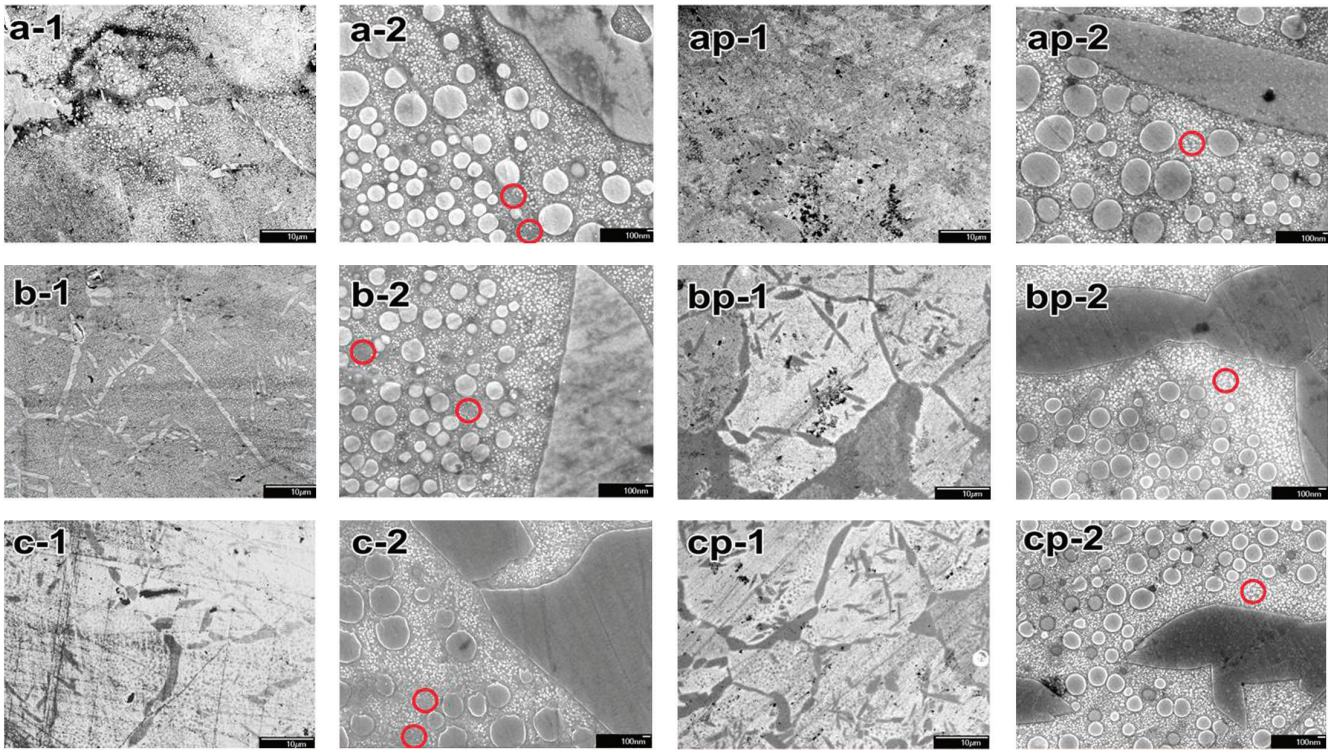


Figure 2. FE-SEM micrographs of $\times 2,000$ (1), $\times 30,000$ (2) for the specimens [(a): firing simulated after casting, (ap): post-firing heat-treated specimen of (a), (b): firing simulated specimen after solution-treatment, (bp): post-firing heat-treated specimen of (b), (c): firing simulated specimen after solution-treatment and then ice-quenching after degassing, (cp): post-firing heat-treated specimen of (c)]. The circle presents the amount of precipitates in matrix.

관찰되었다. 원형의 석출물 사이에는 아주 미세한 입자형 석출물이 분포되어 기지를 덮고 있었다(a-2). 이러한 미세구조는 주조 후 연화열처리하여 모의소성 한 두 종류의 시편(b-2, c-2)에서도 관찰되었다. 주조 후 모의소성 한 시편을 후열처리 한 결과, 후열처리 한 시편(ap-2)은 후열처리하기 전의 시편(a-1)보다 기지에 분포하는 아주 미세한 입자형 석출물의 양이 증가하였다(○으로 표시된 부분). 이러한 현상은 연화열처리 하여 모의소성 한 두 종류의 시편을 후열처리 한 경우(bp-2, cp-2)에도 나타났으며, 주조 후 연화열처리 하지 않은 시편보다 미세한 입자형 석출물의 생성이 조금 두드러졌다. 이것이 연화열처리 하여 모의소성 한 시편의 정도가 연화열처리 하지 않은 시편의 정도보다 조금 높게 나타난 원인으로 생각되었다. 이러한 입내 석출은 치과용 합금의 대표적인 경화 기전의 하나로 밝혀져 있다(Yasuda 등, 1983; Vermilyea 등, 1996; Lee 등, 2004; Yu 등, 2008; Kim 등, 2015b).

3. 모의소성 후 후열처리에 따른 결정구조의 변화

Figure 3은 주조한 시편과 주조 후 연화열처리 한 두 종류의 시편을 모의소성 한 후 후열처리를 시행한 시편의 결정구조를 나타내는 X선 회절분석(X-ray diffraction analysis) 결과이다. 주조된 시편을 모의소성 한 시편 (a)는 격자상수 $a_{200} = 3.96 \text{ \AA}$ 인 면심입방 구조(face-centered cubic, f.c.c.)의 α_1 상, 그리고 격자상수 $a_{200} = 4.14 \text{ \AA}$, $c_{111} = 3.59 \text{ \AA}$ 인 면심정방(face-centered tetragonal, f.c.t.) 구조의 β_1 상으로 이루어져 있었다. α_1 상과 β_1 상의 X선 회절피크 강도를 비교하면, 강도가 더 높게 나타난 α_1 상은 기지를 나타내고, 상대적으로 강도가 더 낮은 β_1 상은 석출물임을 알 수 있었다. 주조된 시편을 모의소성한 후 후열처리를 시행한 시편(a+d)에서는 새로운 상의 생성은 나타나지 않았으며, X선 회절 피크의 위치도 변화하지 않았다. 주조 후 연화열처리를 시행하여 모의소성 한 두 종류의 시편(b+a, b+c+a)과 이를 후열처리 한 시편(b+a

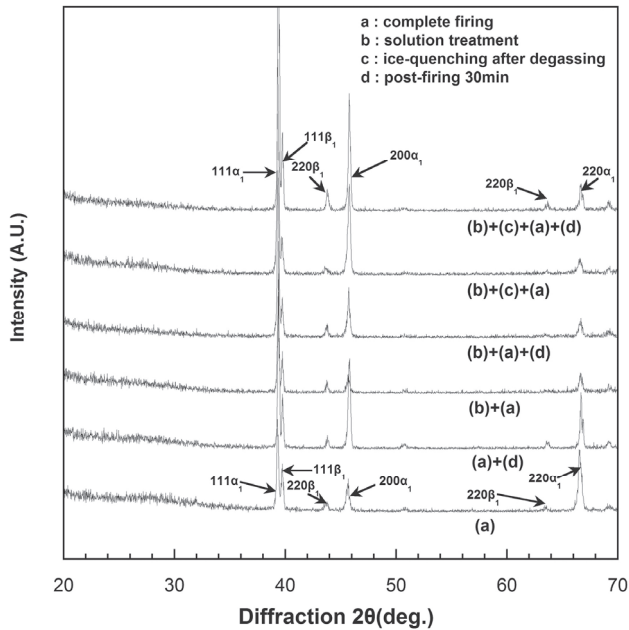


Figure 3. Changes in the XRD patterns of the as-cast and softening heat-treated specimens during post-firing heat-treatment at 600°C after firing simulation (a: complete firing, b: solution treatment(s.t.), c: ice-quenching after degassing, d: post-firing heat treatment at 600°C for 30min).

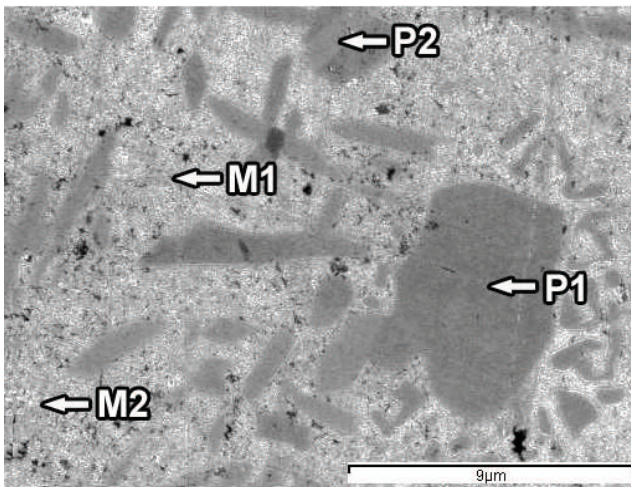


Figure 4. Microstructure of the firing simulated and then post-firing heat-treated specimen after solution-treatment and then ice-quenching after degassing (M: matrix, P: Precipitate).

+d, b+c+a+d)에서도 α_1 과 β_1 의 두 상만 관찰되었다. 모든 시편에서 석출상이 단일상으로 나타난 결과로부터 입계와 입 내에서 관찰된 다양한 크기와 모양의 석출물이 모두 동일한

상인 β_1 으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터, 면심입방 구조의 α_1 기지로부터 면심정방 구조의 β_1 상이 석출되어 α_1 상과 β_1 상의 계면에서 극심한 격자변형이 발생하여 합금의 경도를 상승시킨 것으로 생각되었다(Yasuda 등, 1983; Tanaka 등, 1988; Hisatsune 등, 1990; Seol 등, 2002; Guo 등, 2003; Pan과 Wang, 2007)

기지와 석출물에서의 원소 분포를 알아보기 위하여 에너지 분산형 X선 분광분석(Energy dispersive spectrometer analysis)으로 성분 관찰을 시행하였다. Figure 4는 주조 후 연화열처리된 시편을 degassing 처리 후 급냉하여 모의소성 완료 후 후열 처리함에 따른 원소 분포의 관찰 결과이다. Figure 4의 회살표 부분(M: 기지, P: 석출물)의 원소를 분석하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 석출물에서는 기지에 비해 Au가 감소하였고, Pd, Zn은 증가하였다. In은 기지와 석출물에서 비슷한 함량을 나타내었고, Sn은 석출물에 불균등하게 분포되어 있었다. 에너지 분산형 X선 분광 분석결과와 X선 회절분석결과를 종합하여 판단하면, α_1 기지는 Pd-Au-rich상으로 구성되어 있고, β_1 석출물은 Au를 고용한 AuCu-Type의 PdZn상으로 생각되었다. 본 실험에서 얻어진 β_1 석출물의 격자상수는 $a_{200} = 4.14 \text{ \AA}$, $c_{111} = 3.59 \text{ \AA}$ 인데, 이는 보고된 AuCu-Type의 PdZn상의 격자상수인 $a = 4.1 \text{ \AA}$, $c = 3.295 \text{ \AA}$ 과 약간의 차이를 나타내었다(Villars와 Calvert, 1989). 이는 본 실험에서 얻어진 PdZn상에 고용된 높은 Au함량에 기인한 것으로 생각되었다.

IV. CONCLUSION

본 실험에서는 Pd-Au-Zn-In-Sn계 금속세라믹용 합금을 사용하여 다양한 방법으로 연화열처리를 시행한 후 모의소성을 완료하고, 후열처리를 시행하여 그에 따른 경도 변화를 관찰함에 따라 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연화열처리 한 것과 연화열처리 하지 않은 시편을 모의소성 후 600°C에서 30분간 후열처리를 시행한 결과 모든 시편에서 후열처리 시간 25분까지 경도가 점차적으로 상승하였다.
2. 후열처리를 통한 경도 상승은 모든 시편에서 약 24 HV 정도였으며, 연화열처리에 따른 경도 상승폭의 차이는

Table 3. EDS analysis of the specimen in Figure 4

Region (at.%)		Pd	Au	Zn	In	Sn
Matrix	1	45.62	38.06	12.76	3.56	0
	2	48.51	36.79	10.84	3.86	0
Precipitate	1	51.88	28.63	15.15	4.34	0
	2	49.61	28.83	14.65	3.28	3.64

나타나지 않았다.

- 후열처리 시간 30분에서는 모든 시편에서 경도가 감소하여, 25분을 초과하여 후열처리를 시행하는 것은 의미가 없는 것으로 나타났다.
- 후열처리에 따른 경도의 상승은 Pd-Au-rich상으로 구성된 기지에서 Au를 고용한 AuCu-Type의 PdZn상이 석출되어 상간 계면에서 극심한 격자변형이 발생한 것에 기인하였다.

이상의 결과로 Pd-Au-Zn-In-Sn계 금속-세라믹용 합금을 다양한 방법으로 연화열처리한 후 모의 소성을 완료하고, 그 후 후열처리를 시행한 것은 포세린 상부구조에는 영향을 미치지 않으며, 초기 금속 하부구조물 적합 조정에 유리할 뿐만 아니라, 금속 하부구조물의 최종 경도 향상에도 유효하여 최종 보철물의 내구성 향상에도 효과적일 것으로 사료되었다.

V. REFERENCES

- 김웅철 외 공저 (2011). 치과도재기공학 I. 서울: 예남아이엔씨 p.175.
- Anusarvice KJ, Shen C, Rawls HR (2013). Phillip's science of dental materials, 12th ed, St. Louis: Elsevier p.380.
- Fischer J, Baltzer N, Fleetwood PW (1999). Thermal creep analysis of noble metal alloys for the ceramic-fused-to-metal technique. *J Biomed Mater Res* 48:258-264.
- Fisher J, Fleetwood PW (2000). Improving the processing of high-gold metal-ceramic frameworks by a pre-firing heat treatment. *Dent Mater* 16:109-113.
- Helmut K, Mirza N, Manfred S (1981). Dental gold alloys-composition, properties and applications. *Gold bull* 14: 57-64.
- Guo WH, Brantley WA, Clark WA, Monaghan P, Mills MJ (2003). Transmission electron microscopic investigation of a Pd-Ag-In-Sn dental alloy. *Biometaterials* 24:1705-1712.
- Hisatsune K, Hasaka M, Sosrosoedrdjo BI, Udoh K (1990). Age-hardening behaviors in a palladium-base dental porcelain fused alloy. *Mater Charact* 25:177-184.
- Hwang SS, Lee HH, Lee JB, Choi KY (2011). Effect of Surface Treatment on the Bond Strength of Various Dental Base Metal-Ceramic Systems. *J Kor Res Soc Dent Mater* 38:171-180.
- Jeon BW, Kim SM, Kim HI, Kwon YH, Seol HJ (2014a). Hardening effect of pre- and post-firing heat treatment for a firing-simulated Au-Pd-In metal-ceramin alloy. *Gold Bull* 47:255-261.
- Jeon BW, Kim SM, Kim HI, Kwon YH, Seol HJ (2014b). 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.
- Kelly M, Asgar K, O'Brien, William J (1969). Tensile strength determination of the interface between porcelain fused to gold. *J Biomed Master Res* 3:403-408.
- Kim SM, Yu YJ, Cho MH, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2015b). 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.
- Kim SM, Yu YJ, Cho MH, Kwon YH, Seol HJ, Kim HI (2015a). Hardening mechanism associated with additional heat treatment after degassing treatment by various cooling rates in a metal-ceramic alloy of Pd-Au-Ag system. *Kor J Dent Mater* 42:271-278.
- Lee HK, Moon HM, Seol HJ, Lee JE, Kim HI (2004). Age hardening by dendrite growth in a low-gold dental casting alloy. *Biomaterials* 25:3869-3875.
- Naylor WP (2009). Introduction to metal-ceramic technology. 2nd ed. Chicago: Quintessence Publishing Co. Inc pp. 44-53.
- O'Brien WJ (2002). Dental materials and their selection. 3rd ed. Chicago: Quintessence Publishing Co. Inc p. 204.
- Pan LG, Wang JN (2007). Age-hardening behavior of a low-gold dental alloy. *J Mater Sci: Mater Med* 18:171-177.
- Seol HJ, Shicaishi T, Tanaka Y, Miura E, Hisatsune K (2002). Effect of Zn addition to AuCu on age-hardening behaviors at intraoral temperature. *J Mater Sci : Mater Med* 13:237-241.
- 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. 3rd ed. Metals Park: American society for metals p.1228.
- Wang JN, Liu WB (2006). A Pd-free high gold dental alloy for porcelain bonding. *Gold Bull* 39:114-120.
- Yamamoto M (1985) Metal-ceramics : principle and methods of Makoto Yamamoto. 1st ed. Chicago: Quintessence Publishing Co. Inc pp.15-22.
- Yasuda K, Udoh K, Hisatsune K, Otha M (1983). Structure changes induced by ageing in commercial dental gold alloys containing palladium. *J Dent Mater* 2:48-58.
- Yu CH, Park MG, Kwon YH, Seol HJ, Kim HI (2008). Phase transformation and microstructural changes during ageing process of an Ag-Pd-Cu-Au alloy. *J Alloys Compd* 460:331-336.