

# 금속 세라믹용 Pd-Au-Ag-Sn계 합금의 모의 소성에 따른 경도변화에 미치는 냉각 속도의 영향

김민정, 신혜정, 권용훈, 김형일, 설효정\*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 BK21플러스 사업단

〈Abstract〉

## Effects of Cooling Rate on Hardness Change of a Pd-Au-Ag-Sn Metal-Ceramic Alloy During Porcelain Firing Simulation

*Min-Jung Kim, Hye-Jung Shin, Yong-Hoon Kwon, Hyung-Il Kim, Hyo-Joung Seol*

*BK21 PLUS Project and Department of Dental materials, School of Dentistry, Pusan National University, Beomeo-Ri, Mulgeum-Eup, Yangsan-Si, Gyeongsangnam-Do, 626-814, South Korea*

Effects of cooling rate on change in hardness of a Pd-Au-Ag-Sn metal-ceramic alloy during porcelain firing simulation were examined by observing the change in hardness, crystal structure, and microstructure. Precipitation in the grain and grain boundaries which occurred during cooling after porcelain firing process resulted in hardening of the alloy. The most effective cooling rate for hardening of the alloy was stage 3, which was relatively slow cooling rate. By cooling at different cooling rates after the first firing process, oxidation, the hardness of alloy became apparently different. By further firing simulation, the hardness of alloy decreased constantly at each cooling rate. Such a softening during porcelain firing process resulted from the microstructural coarsening of the precipitates which formed in the grain interior and boundaries.

*Key words* : Pd-Au-Ag-Sn alloy, Firing simulation, Precipitation harding, Cooling rate

## I. INTRODUCTION

금속-세라믹 보철물을 위한 하부구조물의 제작을 위해 다양한 합금이 치과계에서 사용되고 있다. 크라운이나 브릿지 제작에 사용되는 금속-세라믹용 금합금은 구강 내에서 높은 화학적 안정성과 우수한 생체 적합성 및 기계적인 성질을 가

지고 있다. 그러나 높은 금 함량을 가진 금속-세라믹용 합금은 그 자체로는 연하여 교합력에 충분히 견딜 수 없기 때문에 강도를 높이고, 경제적인 이유로 가격을 낮추기 위해 다양한 원소를 첨가한 형태로 사용되는 경우가 대부분이다. 주로 백금이나 팔라듐을 첨가하여 금속-세라믹용 합금으로 사용하기에는 용융점이 매우 낮은 순금의 용융점을 높이고(Roberts 등, 2009), 주석과 같은 비귀금속 원소를 첨가해서 기계적 성질을 향상시킨 합금을 사용한다(Nam 등, 2002).

관교의치 구조관에 비해 금속-세라믹 보철물은 세라믹이 전장될 공간을 충분히 고려하여 최소한의 두께로 제작되어야 하기 때문에 보철물의 내구성을 향상시키기 위해서 금속 하부구조물의 충분한 강도와 기계적 성질을 갖도록 설계해야 한

\* 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. 4, 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)

다. 또한 금속-세라믹 보철물은 여러 단계의 소성과정을 거쳐 완성되며, 이러한 고온에서의 누적 소성은 소성시 처짐(sag) 현상에 의해 변형을 유발할 수 있어서 열적으로 유도된 응력에 저항해야한다(Rosenstiel 등, 2007). 이러한 요구사항을 만족시키기 위해 금속-세라믹 합금의 강도를 높이기 위한 다양한 연구가 이루어져 왔다(Fischer와 Fleetwood, 2000; Liu와 Wang, 2007). 합금의 강도를 높이기 위한 방법을 연구한 Bertolotti 등은 금속-세라믹용 귀금속 합금은 세라믹이 소성되는 동안 경화되고, 모의 소성 후에 열적 변형이 저하되었다고 보고하였다(Bertolotti와 Moffa, 1980; Fischer 등, 1999). German은 Au-Pt-Pd 합금의 소성 후 냉각과정과 경도변화에 따른 보고에서 소성 후 냉각과정에서 합금의 경도가 증가하는 것을 보고하였다(German, 1980). Liu 등은 Pd를 포함하지 않는 금합금의 모의 소성 상태에서의 경도와 강도의 증가를 보고하였다(Liu와 Wang, 2007). 세라믹이 소성되는 동안 금속-세라믹용 합금의 강도 및 기계적 성질은 향상되고 열적 변형이 감소하는 기작은 주조된 상태의 합금에서 나타나는 석출상이 고온소성과정 동안 없어졌다가 그 후 냉각하는 동안 미량 생성되는 것에 기인한다고 보고되었다(Bertolotti와 Moffa, 1980; Campbell와 Pelletier, 1992; Campbell 등, 1995; Fischer와 Fleetwood, 2000; Wang와 Liu, 2006; Liu와 Wang, 2007). 따라서 금속-세라믹용 합금에서 석출물의 생성정도를 조절하면 최상의 강도 및 기계적 성질을 얻을 수 있는데 석출상의 생성을 조절하는 방법 중 하나는 세라믹 소성시 냉각 속도를 조절하는 것이며, 그로 인해 금속-세라믹용 합금에서 석출상의 생성정도가 달라져 합금의 경도에 차이가 생길 것으로 예상된다.

금속-세라믹 수복물에서 하부구조물제작에 주로 사용되는 합금 중 하나인 Pd-Au-Ag-Sn계 합금은 세라믹을 위한 소성과정을 거치면서 합금에서 일어날 수 있는 경도변화가 아직 밝혀지지 않았으며, 소성 후 냉각 속도를 조절하면 냉각과정에

서 일어나는 경도변화를 조절할 수 있다고 생각되었다. 따라서 본 연구에서는 Pd-Au-Ag-Sn계 금속-세라믹 금관용 합금을 사용하여 냉각 속도를 달리하여 모의소성을 시행한 경우 그에 따른 합금의 경도변화와 미세구조 및 결정구조의 변화 등을 관찰하여 합금의 모의소성에 따른 경도변화와 그에 미치는 냉각속도의 영향을 밝히고, 임상에서 효과적인 작업조건을 알아보고자 한다.

## II. MATERIALS AND METHODS

### 1. 실험합금

본 실험에 사용된 합금은 Pd-Au-Ag-Sn계 치과 주조용 합금(Auro-lite 41, Research, USA)이다. 이 합금은 금속-세라믹 보철물을 위한 하부구조물 제작에 사용된다. 제조자에 의한 합금의 용융 범위는 1,250~1,325°C이며, 주조 온도는 1400°C이다. 합금의 조성은 제조사에서 제시한 중량비(wt. %)를 원자비(at. %)로 환산하였다(Table 1). 이때 미량원소인 Cu, Ru, Rh를 제외한 나머지 성분을 100(wt. %)로 환산하여 원자비를 구하였다.

판상의 시편(10 × 10 × 0.5 mm)을 주조하기 위해 인산염계 매몰재(Galaxy, Talladium Inc, USA)가 사용되었고, 합금은 산소-가스 토치로 용융시켜 원심주조기(Centrifugal casting machine, Osung, South Korea)를 사용하여 주조하였다. 주조된 시편은 실온까지 서냉(bench cooling) 한 후, 초음파 세척기(Bransonic, Branson, USA)로 30분 동안 세척하였다.

### 2. 모의 소성

주조된 판상의 시편(as-cast)을 Table 2와 같은 단계로 모의 소성하였다. 우선 냉각 속도를 달리하여 산화 처리를 시행하

**Table 1.** Chemical composition of the specimen

Composition	Pd	Au	Ag	Sn	Cu	Ru	Rh
wt.%	42.45	41.5	8.1	7.5	<1	<1	<1
at.%	53.34	28.17	12.29	10.04	8.45		

**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
Degassing	0	70	550	980	0	0	0
Wash	2	70	550	940	1	06:34	70
Opaque	2	70	550	930	1	06:26	70
Main bake	4	70	550	920	1	06:17	70
Correction	4	70	550	910	1	06:09	70
Glaze	0	70	550	900	0	0	0

**Table 3.** Cooling rate during simulated firing

Cooling	Ice quenching	Stage 0	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Condition	Cooled by rapid quenching into ice brine	Firing chamber moves immediately to upper end position	Firing chamber open about 70mm	Firing chamber open about 50mm	Firing chamber remains closed

였다. 이를 위해 시편을 세라믹 소성로(Multimat 2 torch, Dentsply, Germany)에서 550°C를 시작 온도로 하여 980°C까지 분당 70°C씩 상승시켜 산화 처리하고, Table 3과 같이 다양한 냉각 속도로 냉각 시켰다. 그 후 Table 2의 나머지 소성 단계를 시행하였다.

### 3. 경도시험

세라믹 소성로에서 모의 소성한 시편을 미소 경도계(MVK-H1, Akashi Co., Japan)를 사용하여 하중 300 gf, 부하 시간 10초의 조건으로 비커스 경도를 측정하였다. 각각의 시편에 대하여 경도를 5회 측정 후, 그 평균을 경도 값으로 나타내었다.

### 4. 전계방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)

냉각 속도와 모의 소성에 따른 시편의 미세구조 변화를 관찰하기 위해 전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하였다. 최종 모의 소성된 시편의 표면을 미세

연마기로 경면 연마한 후 시편을 10% KCN (potassium cyanide) + 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (ammonium persulfate)용액으로 표면을 부식시켰다. 표면 처리된 판상의 시편을 전계방출 주사전자현미경을 사용하여 가압 전압 15 kV의 조건으로 시편을 관찰하였다.

### 5. X-선 회절 분석(X-ray diffraction analysis, XRD)

냉각 속도와 모의 소성에 따른 시편의 결정구조를 분석하기 위해 판상의 시편을 X선 회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선 회절 실험을 하였다. 측정 조건은 관전압 30 kV, 관전류 40 mA, 주사 속도는 1°(2θ/min)이고, Ni 필터를 통과한 Cu Kα선을 사용하였다.

### 6. 전계방출 전자 탐침 미소 분석(Field emission electron probe microanalysis, FE-EPMA)

냉각 속도와 모의 소성에 따른 원소 분포의 변화를 알아보기 위해 전계방출 전자 탐침 미소 분석기(JXA-8530F field,

**Table 4.** Hardness change by various cooling rate during oxidation treatment

Cooling	Ice quenching	Stage 0	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Hardness	153.66	201.92	214.06	222.94	240.42
(HV)	(± 1.38)	(± 2.58)	(± 3.54)	(± 5.82)	(± 2.35)

Jeol, Japan)를 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 시편을 분석하였다.

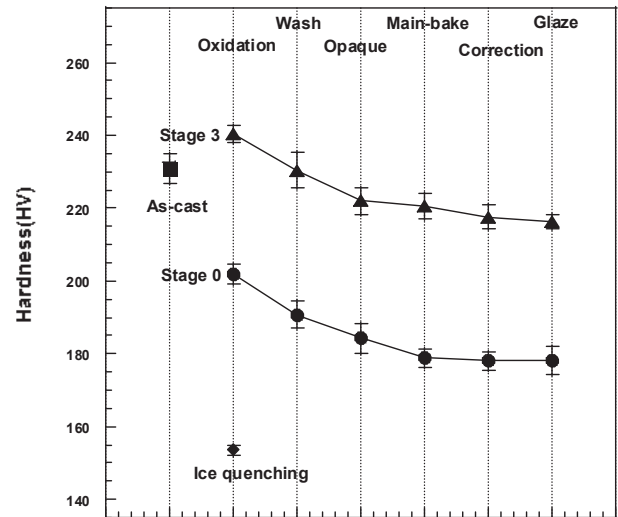
### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### 1. 모의 소성에 따른 경도 변화에 미치는 냉각 속도의 영향

본 실험에 사용된 합금의 소성 후 냉각 속도에 따른 경도 변화를 알아보기 위해 세라믹 소성로에서 산화 처리 단계(550℃를 시작 온도로 하여 980℃까지 분당 70℃씩 승온)로 소성한 후 냉각 속도를 달리하여 550℃까지 냉각하였고, 그 후 실온까지 벤치 냉각 하였다.

냉각 속도는 5단계로 구분하였으며 각각의 단계는 냉각 속도가 빠른 순으로 급랭, Stage 0, Stage 1, Stage 2, Stage 3으로 구분하였다. 냉각 속도에 따른 경도 값의 차이는 Table 4에 나타내었다. 주조된 시편(as-cast)의 경도는 230.88(± 4.01) HV였다. 산화 처리 후 급랭한 결과 경도가 153.66(± 1.38) HV로 나타났다. 이러한 낮은 경도 값은 산화 처리 과정 동안 합금이 균질화된 결과로 판단되었다. 산화 처리 후 Stage 0의 냉각 속도에서 냉각한 결과 경도는 201.92(± 3.54) HV로 상승하였다. Stage 0보다 냉각 속도가 느려질수록 경도 값이 더욱 상승하여 Stage 3에서는 240.42(± 2.35) HV로 각 냉각 단계 중 가장 높은 경도 값을 나타내었다. 이상의 결과로부터 소성 후 냉각 속도에 따라서 경도의 차이가 크게 나타나며 상대적으로 느린 냉각 속도(stage 3)를 유지하는 것이 합금의 경화에 효과적인 것으로 판단되었다.

모의 소성에 따른 경도 변화에 미치는 냉각 속도의 영향을 알아보기 위해 Table 3의 각 냉각 단계 중 최고의 경화 효과를 나타내었던 Stage 3과 급랭을 제외하고 가장 낮은 경화 효과를 나타내었던 Stage 0으로 Table 2에 따라 최종 모의 소성을



**Figure 1.** Hardness change with simulated complete firing cycle.

진행하여 경도의 변화를 관찰하였다.

Figure 1은 모의 소성 시 각 시편에 대한 경도의 변화를 나타낸다. 주조 후 모의 소성과정에서 Stage 3으로 냉각한 시편의 경도는 산화 처리에 의해 240.42 HV로 증가했으나, 소성 과정을 거치면서 경도가 서서히 하강하여 최종 소성 단계인 글레이즈 단계에서는 경도 값이 216.16 HV를 나타내었다. 주조 후 모의소성과정에서 Stage 0으로 냉각한 시편의 경도는 산화 처리에 의해 201.92 HV로 경도가 하강했고, 소성 과정을 거치면서 경도가 서서히 하강하여 최종 소성 단계인 글레이즈 단계에서는 경도 값이 178.06 HV를 나타내었다.

이상으로부터 Stage 0과 Stage 3으로 냉각 속도를 달리하여 모의 소성 한 결과 경도 값이 공통적으로 하강하였고, 각 소성 단계별 경도 하강의 정도도 유사하였다. 따라서 여러 단계의 소성과정에서 합금의 경도를 떨어뜨리는 것을 확인하였다. 이러한 과정에서 소성 후 냉각 속도가 느린 경우가 소성 단계별 경도 및 최종 경도 값을 높게 유지시켰다.

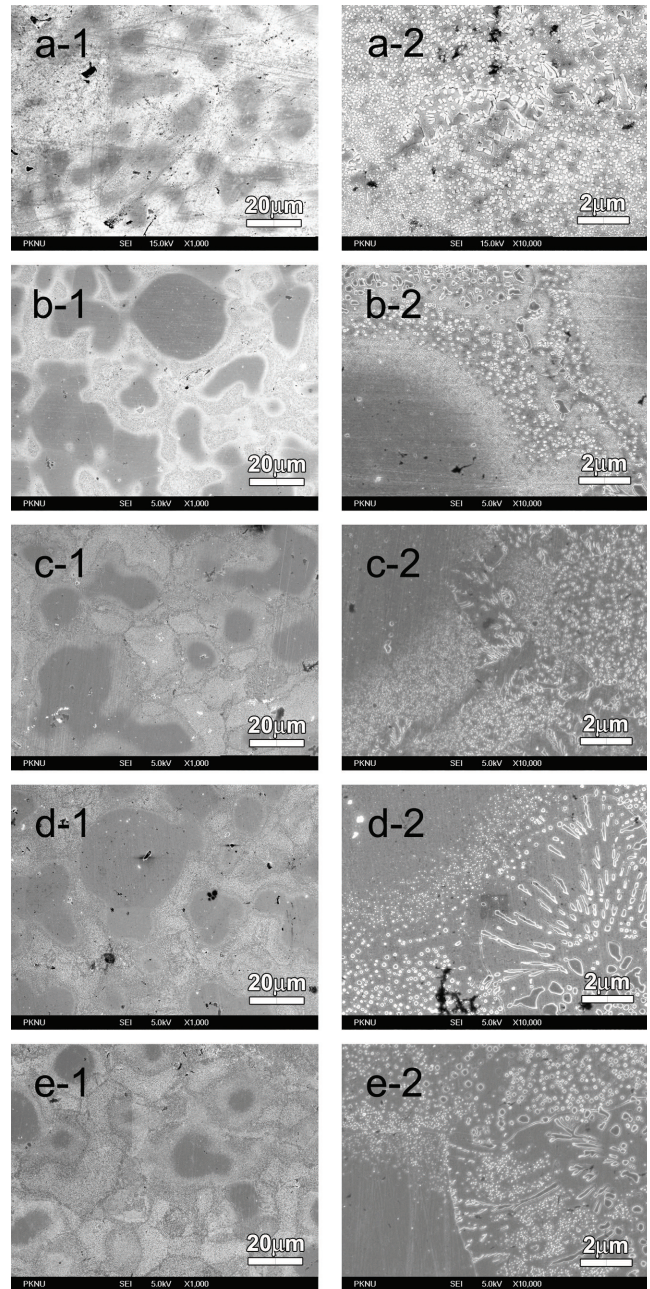


이러한 결과로부터 최종 보철물의 내구성을 향상시키기 위해서는 임상적으로 소성 후 냉각 속도를 조절하는 것이 필요하다고 생각되었다.

## 2. 모의 소성에 따른 미세구조의 변화에 미치는 냉각 속도의 영향

냉각 속도가 모의 소성에 따른 미세구조의 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 전계방출 주사전자현미경 관찰을 시행하였다. Figure 2는 as-cast (a), Stage 0의 냉각 속도로 산화 처리한 시편 (b), Stage 3의 냉각 속도로 산화 처리한 시편 (c), Stage 0의 냉각 속도로 최종 모의 소성 한 시편 (d), 그리고 Stage 3의 냉각 속도로 최종 모의 소성 한 시편 (e)의 1,000 배 (1), 10,000배 (2)의 전계방출 주사전자현미경 사진이다. As-cast 시편 (a)은 등축정 구조를 이루고 있으며 입계에는 미세한 층상 석출물이 형성되었고, 입계 주변에는 입자형 석출물이 관찰되었다. 입내로 갈수록 단일상에 가까워져 있었다. 이러한 구조는 Pd-Ag-Sn 와 Pd-Ag-In계 금속-세라믹용 합금에서도 보고되어져 있다(Guo 등, 2007). Stage 0의 냉각 속도로 산화 처리한 시편 (b)에서는 동일한 등축정 구조를 나타내고 있었으나 입계와 입계주변의 석출물이 크게 감소하였다. 이는 산화 처리 동안 석출물이 기지내로 고용되었고 그 후 비교적 빠른 냉각속도인 Stage 0에서 냉각되는 동안 석출이 충분히 진행되지 못한 것에 기인한다고 생각 되었다. Stage 3의 냉각 속도로 산화 처리한 시편 (c)에서는 시편(b)에 비해서 입계와 그 주변의 석출물이 더 많이 생성되어 있었다. 이는 산화 처리 후 비교적 느린 속도로 냉각되어 산화 처리 동안 기지 내에 고용되었던 원소들의 석출이 더 활발히 일어났기 때문인 것으로 보였다. 석출은 시효경화기구 중 하나로 석출물과 인접한 조직 사이의 격자 상수의 차이로 인해 계면에서 뒤틀림이 일어나 내부 응력이 형성되어 경도를 상승시킨다(Hirabayashi와 Weissmann, 1962; Tanaka 등 1988; Hisatsune 등, 1990; Seol 등, 2002; Kim 등, 2015).

Stage 0의 냉각속도로 최종 모의 소성한 시편 (d)에서는 입계 및 입내 석출물의 조대화가 진행된 것을 관찰할 수 있었다. Stage 3의 냉각 속도로 최종 모의 소성한 시편 (e)에서도 입계 및 입내 석출물이 조대화되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 석출물의 조대화는 기지와 계면을 줄여 격자



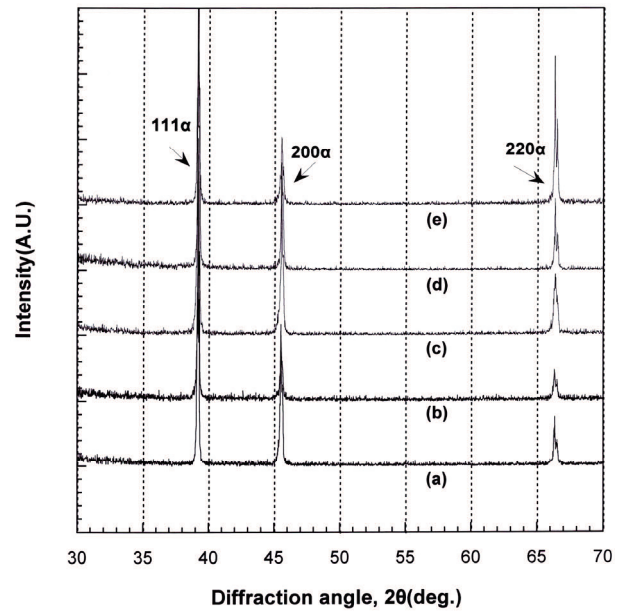
**Figure 2.** FE-SEM micrographs of  $\times 1,000$  (1),  $\times 10,000$  (2): as-cast (a), Cooled at stage 0 after oxidation (b), Cooled at stage 3 after oxidation (c), Cooled at stage 0 after complete firing simulation (d) and Cooled at stage 3 after complete firing simulation (e).

뒤틀림에 의한 내부응력을 해소하여 모의 소성 동안 경도를 감소시키는 원인이 되었다(Otha 등, 1975; Jeon 등, 2008; Yu 등, 2008; Cho 등, 2011). 이상으로부터 산화 처리 후 냉각과

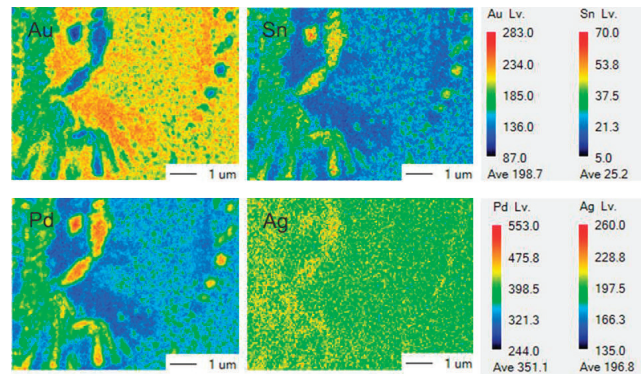
정에서 일어난 입계 및 입내 석출은 경도의 상승을 가져왔으며 모의 소성이 진행됨에 따라 입계 및 입내 석출물이 조대화되면서 경도의 하강이 일어났다. Pd의 함량이 비슷한 Pd-Ag-Au계 금속-세라믹용 합금의 경우에도 기지에서 미세한 입내석출이 경도 상승을 일으키고, 고온 열처리로 인한 입내 석출물의 균질화와 입자형 구조의 조대화는 경도의 하강을 가져 온 것으로 보고되어 본 실험에서 사용된 Pd-Au-Ag-Sn계 금속-세라믹용 합금에서의 결과와 유사하게 나타났다(Cho와 Cho, 2014).

### 3. 모의 소성에 따른 결정구조 변화에 미치는 냉각 속도의 영향

모의 소성에 따른 결정구조 변화에 미치는 냉각 속도의 영향을 알아보기 위해 X-선 회절 분석을 시행하였다. Figure 3은 as-cast 시편 (a)과 Stage 0의 냉각 속도로 산화 처리한 시편 (b), Stage 3의 냉각 속도로 산화 처리한 시편 (c), Stage 0의 냉각 속도로 글레이즈까지 최종 모의 소성 한 시편 (d), 그리고 Stage 3의 냉각 속도로 글레이즈까지 최종 모의 소성 한 시편 (e)의 실험 결과이다. As-cast를 비롯하여 Stage 0 및 Stage 3의 냉각속도로 산화 처리와 모의 소성을 끝낸 시편에서 격자상수가  $a_{200} = 3.98\text{\AA}$ 인 면심입방구조를 가진 단일상 ( $\alpha$ )이 관찰되었다. 전계방출 주사전자현미경 관찰 결과에서는 모든 시편에서 석출물이 관찰되었으나 X-선 회절 분석 결과 석출물에 의한 회절 피크는 관찰되지 않은 점으로부터 석출상의 격자상수가 기지의 격자상수와 매우 유사하여 회절 피크가 중첩된 것으로 생각되었다. 이를 확인하기 위해 Stage 0의 냉각 속도로 최종 모의 소성한 시편의 기지와 석출물에서의 원소 분포를 전계방출 전자 탐침 미소 분석기로 분석하였다(Figure 4). 주된 성분 원소인 Pd, Au, Ag, Sn에 대하여 성분 분석을 시행한 결과 기지는 주로 Au로 이루어져 있고, 석출물에는 Au가 거의 분포되어 있지 않았다. Pd와 Sn은 주로 석출물에 분포되어 있었으며 기지에는 거의 함유되어 있지 않았다. Ag는 상대적으로 석출물에 많이 분포되어 있었다. 이러한 결과를 X-회절 분석결과와 함께 고찰하면 기지는 격자상수가  $3.98\text{\AA}$ 인 면심입방구조의 Au-rich  $\alpha$ 상으로 이루어져 있다. 입계와 입내 석출물은 Pd와 Sn이 주성분이었는데, 문헌상에



**Figure 3.** Change of XRD patterns by firing simulation: as-cast (a), Cooled at stage 0 after oxidation (b), Cooled at stage 3 after oxidation (c), Cooled at stage 0 after complete firing simulation (d) and Cooled at stage 3 after complete firing simulation (e).



**Figure 4.** Element distribution in the specimen cooled at stage 0 after complete firing simulation by EPMA analysis.

보고된  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ 상의 격자상수는  $3.971\text{\AA}$ (Villars와 Calvert, 1985)로서, Au-rich  $\alpha$ 상으로 이루어진 기지의 격자상수 ( $3.98\text{\AA}$ )에 매우 가까운 것으로 나타났다. 이러한 점으로부터 입내 및 입계 석출물은  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ 상인 것으로 생각되었다.



## IV. CONCLUSION

금속세라믹용 Pd-Au-Ag-Sn계 합금의 모의 소성에 따른 경도변화에 미치는 냉각 속도의 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소성 후 냉각과정에서 일어난 입계 및 입내 석출은 경도의 상승을 가져왔으며 상대적으로 느린 냉각 속도(stage 3)를 유지하는 것이 합금의 석출 경화에 효과적인 것으로 나타났다.
2. 냉각 속도를 달리하여 모의 소성 한 결과 초기 경도의 차이가 크게 나타났으나, 소성 단계를 거치면서 입계 및 입내 석출물의 조대화에 기인하여 경도 값이 공통적으로 하강하였고, 각 소성단계별 경도 하강의 정도도 유사하였다.

이러한 결과로부터 최종 보철물의 내구성을 향상시키기 위해서는 임상적으로 소성 후 냉각 속도를 조절하는 것이 필요하다.

## V. REFERENCES

- 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.
- Cullity BD (1978). Elements of X-ray Diffraction. 2nd ed. Massachusetts: Addison-Wesley publishing Co Inc. pp. 506-507.
- Cho SY, Lee GY, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2011). Age-hardening characteristic of a Cu-free Ag-Pd alloy containing high In. *Kor J Dent Mater* 38:91-100.
- 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.
- 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.
- Fischer J, Fleetwood PW (2000). Improving the processing of high-gold metal-ceramic frameworks by a pre-firing heat treatment. *Dent mater* 16:109-113.
- German RM (1980). Hardening reactions in a high-gold content ceramo-metal alloy. *J Dent Res* 59:1960-1965.
- Guo WH, Brantley WA, Li D, Clark WAT, Monaghan P, Heshmati RH (2007). Annealing study of palladium-silver dental alloys: Vickers hardness measurements and SEM microstructural observations. *J Mater Sci: Mater Med* 18:111-118.
- Hirabayashi M, Weissmann S (1962). Study of CuAu I by transmission electron microscopy. *Acta Metallurgica* 10: 25-36.
- Hisatsune K, Hasaka M, Sosrosoedirdjo BI, Udoh K (1990). Age-hardening behavior in a palladium-base dental porcelain-fused alloy. *Materials Characterization* 25:177-184.
- Jeon GH, Kwon YH, Seol HJ, Kim HI (2008). Hardening and overaging mechanisms in an Au- Ag-Cu-Pd alloy with in additions. *Gold Bull* 41:257-263.
- Kim SM, Kim HI, Kwon YH, Seol HJ (2015). Change in hardness of an as-cast and softening heat-treated low-gold-content alloy for bonding porcelain by simulated porcelain firing and its mechanism. *Gold Bull* 48:39-46.
- 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.
- Nam SY, Kwak DJ, Lee DS (2002). Mechanical properties

- of porcelain fused gold alloy containing indium, tin and copper. *J Kor Aca Den Tech* 24:65-71.
- Ohta M, Hisatsune K, Yamane M (1975). Study on the age-hardenable silver alloy (3rd Report) III on the ageing process of dental Ag-Pd-Cu-Au alloy. *J Jpn Soc Dent Appar Mater* 16:87-92.
- Roberts HW, Berzins DW, Moore BK, Charlton DG (2009). Metal-Ceramic Alloys in Dentistry: A Review. *J Prosthodont* 18:188-194.
- Rosenstiel SF, Land MF, Fujimoto J (2007). Contemporary Fixed Prosthodontics, 4th ed, St. Louis: Mosby; p. 272.
- 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.
- Tanaka Y, Udoh K, Hisatsune K, Yasuda K (1988). Early stage of ordering in stoichiometric AuCu alloy. *Materials Transactions, JIM* 39:87-94.
- Villars P and Calvert LD (1985). Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Metals Park: American Society for Metals; p. 3017.
- Wang JN, Liu WB (2006). A Pd-free High Gold Dental Alloy for Porcelain Bonding. *Gold Bull* 39:114-120.
- 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.