

치과 도재용착용 Ni-Cr 합금의 열처리에 따른 결합력 연구

주규지, 신재우, 조홍규
광주보건대학교 치기공과

Study on Shear Bond Strength of Ni-Cr Alloy for Porcelain Fused to Metal Crown at the Temperature of Degassing

Kyu-Ji Joo, Jae-Woo Shin, Hong-Kyu Cho
Gwangju Health College

[Abstract]

Purpose: This study was to evaluate the shear bond strength of ceramic fused to Ni-Cr alloy(Alophaloy) by heat treatment.

Methods: The specimens were divided into 5 groups according to heat treatment conditions prior to porcelain application. Eighteen specimens from each group were subjected to the shear load a universal testing machine using a 0.1mm/min cross-head speed and two specimens from each group were observed with SEM and EDX line profile.

Results: The observation of the oxide film on the metal surface by SEM photograph showed a coarsening with an increasing degassing hold time. The diffusion of metal oxide was observed farther from the opaque layer in the heat treated specimen than no heat treated specimen. The shear bond strength measured highest to A5(55.23MPa) in the 10min holding group and measured lowest from A1(24.38MPa) in the no heat treated group, and there was a significant difference($p<0.05$).

Conclusion: The shear bond strength of Ni-Cr alloy improved in the heat treatment compared to the no heat treatment specimen.

●Key words : Ni-Cr Alloy, Shear Bond Strength, Metal-ceramic Bonding

* 본 연구는 2015년도 광주보건대학교 연구비 지원에 의하여 수행된 것임.

교신저자	성명	주 규 지	전화	062-958-7691	E-mail	jookj@ghu.ac.kr	
	주소	광주광역시 광산구 북문대로 419번길 73					
접수일	2016. 2. 26		수정일	2016. 5. 14		확정일	2016. 6. 9

I. 서 론

도재용착주조관은 금속 상부에 도재 축성 및 소성단계를 거쳐 제작하는 복합보철물로 금속의 우수한 기계적 내구성과 도재의 심미성으로 현재 치과계에서 널리 사용되고 있는 치과보철 수복물이다. 금속과 도재라는 이종물질이 열에 의해 두 물질의 계면에서 용착되어 하나로 결합하게 되는데, 서로 다른 재질적 특성에 의해 용착계면에서 도재의 파절이 발생하기 쉬운 문제점을 가지고 있으므로 도재-금속간의 결합력이 보철물의 성공여부에 많은 영향을 주게 된다.

도재용착용 비귀금속 합금으로는 Ni-Cr계 합금, Co-Cr계 합금, Ti, Ti-6Al-4V 합금이 있으나 임상에서는 주로 구조성과 조작성이 용이한 Ni-Cr계 합금이 널리 사용되고 있다. Ni-Cr계 합금 조성은 일반적으로 Ni(68%~80%), Cr(11%~20%)으로 구성하고 첨가원소로 Mo, Mn, Al, Si, Be, Nb, Ti, Cu, C, Fe, Ga, Sn 등을 사용하여 물리적, 화학적 특성을 조절한다(McLean, 1983).

금속과 도재의 일반적인 결합방식에는 금속표면 요철에 의한 기계적 결합, 금속산화물과 도재간의 화학적 결합, 분자간 인력(van der Waals force)에 의한 결합, 금속과 도재간의 선형적인 열팽창계수의 차이로 인한 압축력에 의한 결합 등이 있으며, 이들이 복합적으로 작용하여 양자간의 결합력을 결정하게 되는데 이러한 결합 기제 중 화학적 결합력이 가장 많은 영향을 미치고 있다(Wagner 등 1993). 화학적 결합은 도재용착용 합금에 첨가되어 있는 미량의 금속 원소들이 열처리 및 도재 소성 시 산소와의 친화력이 크고 확산속도가 빠른 원소들이 표면으로 이동하여 금속표면에 산화물 층이 생성된다. Ni-Cr 합금을 열처리 하였을 때 외층에는 산화물로서 빨리 성장하는 NiO 산화물이 내층에는 Cr₂O₃ 산화물이 형성되고 그 사이에 양산화물간의 반응으로 NiCr₂O₄가 형성된다. 이러한 산화물의 상대적인 양은 Cr의 농도, 산화온도와 계류 시간조건, 산화 시 대기중의 산소 분압, 첨가되는 미량 원소 등에 의해 복합적으로 결정된다(Baran, 1984). 금속산화물 층과 도재 성분의 산화물이 비결정성 유리질과 반응하여 결합하게 되는데 사전 열처리 방법에 따라 산화물 생

성 정도가 달라져 도재-금속간의 결합력에 많은 영향을 줄 수 있다(Kim 등 2002). 그러므로 금속표면의 산화물 형성은 도재용착주조관 제작에 매우 중요한 과정이며 합금의 종류에 따라 적절한 열처리 조건을 달리해야 한다.

본 연구는 치과도재용착용 Ni-Cr계 합금 중 Be-free의 Alophaloy를 사용하여 열처리 온도와 열처리 조건을 달리하여 금속표면에 형성된 산화물형상을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하고, 금속산화물과 불투명 도재 층 사이의 반응을 EDX line profile 방법으로 관찰하였다. 또한 금속표면 산화층 위에 도재를 축성한 다음 소성하여 금속-도재간 시편 군들의 전단결합강도를 측정, 비교 분석해 보았다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

실험재료는 Be이 포함되지 않은 Ni-Cr계 합금으로 Alophaloy(알파덴트, KOREA)를 사용하였고(Table 1), 도재는 Noritake Kizai Co.(Japan)의 Super Porcelain EX-3을 사용하였다.

Table 1. Physical properties of alloys used in this study

Alloy	Alophaloy
Composition(%)	Ni(69), Cr(20), Mo(5.0), Al(4.0)
Yield strength(psi)	112,839
Tensile strength(psi)	123,427

2. 실험 방법

1) 금속시편의 제작

금속시편을 제작하기 위해 아크릴을 4×4×10mm의 크기로 제작하고, 주입선을 10gauge round wax로 부착한 다음 인산염계 매몰재(CB-30, Ticonium, U.S.A)로 매몰하였다. 실온에서 60분간 경화시킨 뒤 제조회사 지시대로 소환한 후 고주파 원심 주조기(Decatron, Ugin-dentaire, France)로 주조하였다.

주조시편은 110μm Aluminum oxide(Korox Bego, Bremen, Germany)로 분사하여 잔여 매몰재를 제거하

고 초음파 세척 후 건조 시켰다. 시편 표면은 #400, #600, #800, #1000 SiC paper로 연마한 후 증류수와 에탄올에 10분간 초음파 세척을 한 후 증기세척을 시행하였다(Fig.1).

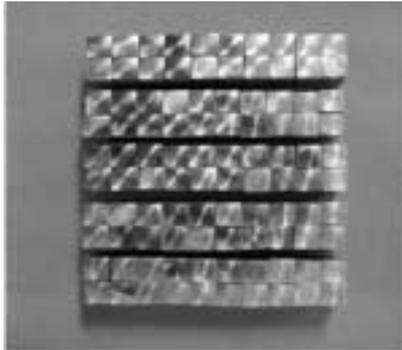


Fig. 1. Specimens preparation for metal plate

2) 금속 시편의 표면 열처리

연마한 시편 표면의 열처리는 도재 소성로(Vacumat40, Vita, Germany)에서 시행하였다. 실험 1군은 표면 열처리를 하지 않았고, 2군은 대기중에 600°C에서 980°C까지 상승, 3군은 진공하에서 600°C에서 980°C까지 상승 후 5분간 계류, 4군은 진공하에서 600°C에서 980°C까지 상승 후 10분간 계류, 5군은 대기하에서 600°C에서 980°C까지 상승 후 10분간 계류하여 열처리를 하였다(Table 2). 시편은 각 군당 20개씩 총 100개를 제작한 다음 18개씩은 전단결합강도 측정에 이용하였고, 2개씩은 열처리된 금속 표면 관찰과 도재-금속계면의 특성을 비교하는데 사용하였다.

Table 2. Codes of specimens

Code	Oxidizing Treatment		
A1	No treatment		
A2	600°C-980°C		Air
A3	600°C-980°C	5min hold	Vacuum
A4	600°C-980°C	10min hold	Vacuum
A5	600°C-980°C	10min hold	Air

A: Alophaloy alloy

3) 도재의 축성

도재는 Super Porcelain EX-3을 사용하여 제조회사 소성방법에 따라 A₃O opaque powder를 2회, A₃ Body

powder를 2회 소성하였다. 축성 방법은 내경이 4×4×3mm가 되도록 putty로 채득하고 그 안에 Body powder를 축성하고 진동을 주어 응축한 후 소성하였다. 소성 후 금속 위의 과잉된 powder는 #1000 SiC paper로 연마하였다(Fig.2).

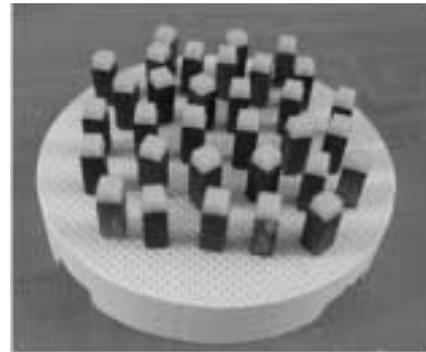


Fig. 2. Specimens for metal-ceramic bond strength test

4) 도재와 합금의 전단결합강도 측정

전단결합강도의 측정을 위해 <Fig. 3>과 같은 시편의 고정 장치를 제작하였다. 시편을 고정 장치에 고정하고 인스트론 만능시험기(Model 1125, instron, Canton, MA)를 사용하였다. 금속-도재 경계부에 upper jig를 위치시킨 후 cross-head speed 0.1mm/min의 속도로 압축을 가하고 파열시 순간 최대 하중을 측정하여 도재와 합금간의 결합력을 산출하였다.

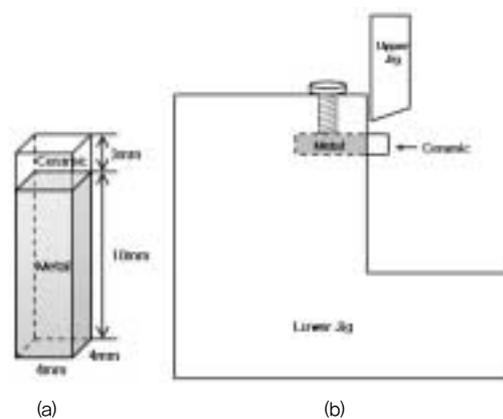


Fig. 3. (a) Final shape and the dimensions of the ceramic-alloy specimen.

(b) Schematic diagram of the shear bond strength test setup the universal testing machine

5) 주사전자현미경 관찰

각 군의 열처리된 금속시편의 산화막을 SEM(Scanning electron microscope, S-4700, Hitachi, Japan)으로 관찰하였다. 또한 열처리한 금속시편위에 도재를 축성한 후 금속연마기(i-POL, Excelab, Korea)를 사용하여 #400, #600, #800, #1000 SiC paper로 Al₂O₃분말을 첨가하여 경면연마를 하였다. 연마된 도재-금속 계면에서의 결합 형태와 산화층 확산을 관찰하기 위하여 EDX line profile를 시행하였다.

6) 통계처리

각 군의 결합강도 값의 결과는 일원배치분석(One way ANOVA analysis)을 사용하여 통계처리 하였고, 사후검정은 Duncan's test를 이용하여 유의수준 $\alpha=0.05$ 에서 검증하였다.

III. 실험성적

1. 금속표면 산화물관찰

치과도재용착용 Ni-Cr계 합금 중 Alophaloy를 사용하여 열처리 온도와 열처리 조건에 따라 금속표면 산화물형상을 관찰한 주사전자현미경(SEM) 사진은 <Fig. 4>와 같다.

열처리를 하지 않은 A1시편의 금속표면은 매끄럽지만 열처리를 시행한 A2에서부터 금속기지위에 금속 산화물로 사료되는 공모양의 입자들이 나타나기 시작하여 A3, A4, A5까지 계류시간이 증가할수록 금속기지에 더욱 많이 또한 더욱 크게 조대화 되었다. 열처리 온도와 계류시간이 증가함에 따라 금속 산화물의 확산이 더욱 활발해지는 것으로 사료된다. 대기 상태에서 열처리한 A2, A5가 진공 상태에서 열처리한 A3, A4보다 거칠음이 확연한데 이는 공기에 의한 금속표면의 산화 결과인 것으로 사료된다.

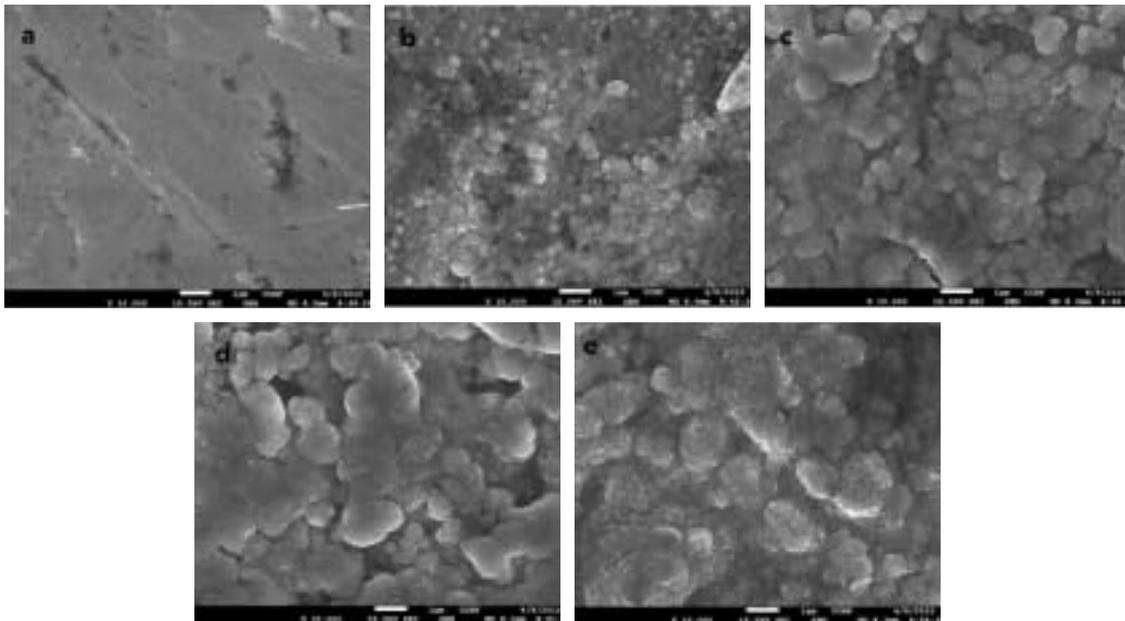


Fig. 4. SEM photomicrographs of surface treatment specimens (a: A1, b: A2, c: A3, d: A4, e: A5)

2. EDX analysis

<Fig. 5>는 A1에서 A5까지의 EDX line profile 사진으로 도재-금속 계면에서의 결합 형태와 산화층 확산을 관찰하기 위해 표면 열처리된 금속시편 위에 도재를 소성한 것이다.

치과도재용착용 합금을 열처리하면 산소와의 친화력이

크고 확산속도가 빠른 원소들이 금속표면으로 이동하여 산화물을 형성하게 되는데 Ni-Cr합금의 표면에 형성되는 산화물은 일반적으로 corundum type의 Cr₂O₃와 spinel type의 NiCr₂O₄로 도재와 화학적 결합을 하게 된다. 금속표면 산화막에서 산소농도가 급격히 증가된 것은 금속표면에 산화물이 형성되었다는 것이고, A1은 열처리

를 하지 않고 도재를 소성하였지만 도재가 녹기 전에 금속표면에 산화물이 형성되어 도재와 금속 산화물과 결합하고 있음을 관찰하였다. A2에서 A5로 계류시간이 증가됨에 따라 산화막이 더욱 두껍게 형성되었고 도재성분과 금속산화물의 원소들이 더욱 멀리까지 확산되는 것을 관

찰하였다. 또한 Ni 산화물은 금속표면으로 갈수록 서서히 감소하고 Cr의 산화물은 산화층에서 현저히 증가됨을 관찰하였고 도재 분말의 구성성분인 Si와 Al 산화물이 금속 쪽으로 확산하여 결합되는 것을 관찰하였다.

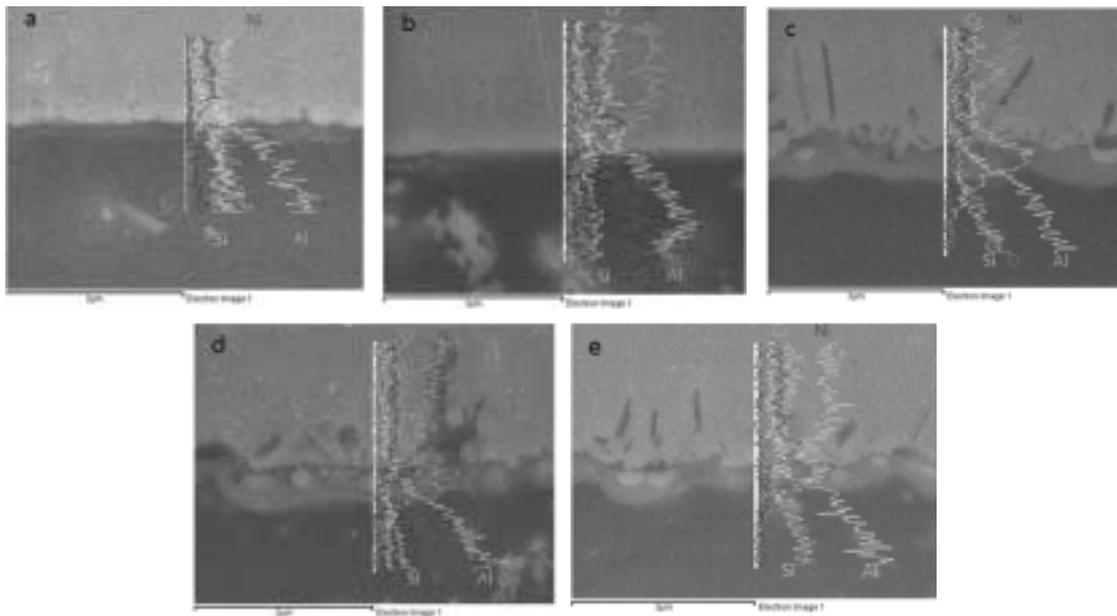


Fig. 5. EDX line profiles on cross section of specimens (a: A1, b: A2, c: A3, d: A4, e: A5)

3. 전단 결합강도 분석

금속과 도재간의 전단결합강도를 분석한 결과 대기하에 10분간 계류한 A5군이 가장 높은 결합력(55.23MPa)을 보였고, 진공하에서 10분간 계류한 A4군(54.83MPa), 진공하에서 5분 계류한 A3군(49.62MPa), 대기하에서 가열 후 계

류하지 않은 A2군(42.37MPa), 열처리하지 않은 A1군(24.38MPa) 순으로 평균 결합강도를 나타내었고 <Table 3.>과 같이 통계학적 유의한 차이를 나타냈다(p<0.05). 또한 열처리를 시행한 A2, A3, A4, A5군이 열처리를 시행하지 않은 A1군보다 높은 결합력을 나타내었다(Fig. 6).

Table 3. Shear bond strength of pressed ceramics to Alophaloy, a analyzed by one way ANOVA

Item	Classification	N	Mean(MPa)±SD	F-value	p
Alophaloy	A1	18	24.38±5.54a	35.077	0.000*
	A2	18	42.37±7.67b		
	A3	18	49.62±9.32c		
	A4	18	54.83±10.11c		
	A5	18	55.23±8.43c		
Total		90	45.28±14.09		

Note) post-hoc test of Duncan. The group of same alphabet means the same group of average level. The alphabet order means a difference between groups.

*p < 0.001

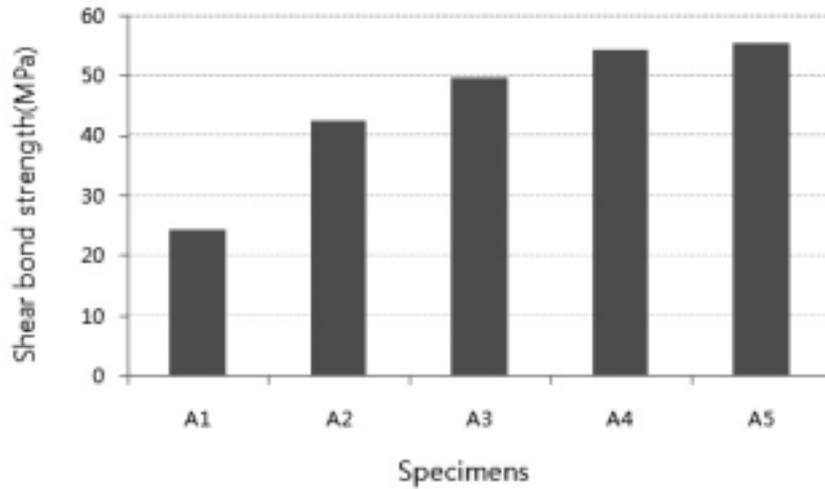


Fig. 6. Means of the bond strength for 5 groups

IV. 총괄 및 고찰

금속-도재수복물은 이중 재료간의 가열에 의한 용착으로 결합되는 복합구조체로서 금속의 양호한 강도와 변연적합성, 도재의 심미성을 동시에 가지는 수복물이다. 치과용 비귀금속 합금은 주로 Ni-Cr계와 Co-Cr계 합금이 사용되고 있는데, Co-Cr계 합금은 Cr의 함량이 많아 주조 온도가 높고 주조 후 매몰재 제거가 어려워 임상에서는 주조성과 조작성이 우수한 Ni-Cr계 합금이 널리 사용되고 있다.

금속과 도재간의 결합기전은 기계적인 결합, 금속산화물과 도재간의 화학적 결합, 분자간 인력(van der Waals force)에 의한 결합, 금속과 도재간의 열팽창계수의 차이로 인한 압축력 등이 있으며, 이 중 산화막 형성에 의한 화학적 결합력이 가장 많은 영향을 미친다(Vickery와 Badinell, 1963). 화학적 결합은 금속의 열처리나 도재소성 과정 중에 금속 표면에 형성된 산화물이 도재 내로 확산되어 도재 내 산화물과 공유결합이나 이온결합을 함으로써 결합되고(Shell과 Nielson, 1962; Baran, 1984), Ni-Cr합금의 degassing처리 후 금속표면을 연마를 통해 산화막을 제거한 다음 도재를 소성하면 산화막을 그대로 두고 도재를 소성한 것보다 금속표면의 산화물이 결핍되어 금속 도재간 결합력이 감소된다고 하였다(Carter 등

1979).

degassing의 목적은 주조 후 주조체가 냉각되는 과정에서 유발되는 내부응력을 없애 소둔 효과를 얻고 유기물질과 금속 내부의 gas를 방출시켜 도재 내 잠재적인 기포와 균열을 방지하며 도재와의 결합에 도움을 주는 산화막을 형성하기 위한 것이다(Dent 등 1982). 이처럼 도재 소성 전에 합금의 적절한 열처리는 금속 도재간 결합력에 매우 중요한 역할을 한다.

본 연구는 Ni-Cr계 합금 중 Aloyphaloy를 사용하여 degassing처리 유무, 고온에서의 계류시간과 진공여부 조건을 달리하여 100개의 시편을 제작하였다. 금속표면에 형성된 산화물형상을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하고, 금속 산화물과 불투명 도재 층 사이의 반응을 EDX line profile 방법으로 관찰하였다. 또한 금속표면 위에 도재를 축성, 소성하여 금속-도재간 전단결합강도를 측정, 비교 분석해 보았다.

열처리에 따른 합금표면의 산화막을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과 열처리를 하지 않은 A1시편의 금속표면은 매끄럽지만 열처리를 시행한 A2에서부터 금속기저위에 둥근 모양의 금속산화물 입자들이 나타나기 시작하여 A3, A4, A5까지 계류시간이 증가할수록 금속기저에 금속산화물의 확산이 더욱 활발하게 나타났다. 합금을 열처리 하면 산소와의 친화력이 크고 확산속도가 빠른

원소들이 표면으로 이동하여 산화물을 형성하게 되는데, Ni-Cr 합금은 주성분인 nickel과 chrome이 산화되기 쉬운 성질에 의해 외층에는 NiO가 빠르게 생성되고 내층에서 Cr₂O₃이, 그 사이에는 두 산화물의 반응으로 NiCr₂O₄가 형성된 것으로 사료된다. 또한 대기 상태에서 열처리한 A2, A5가 진공상태에서 열처리한 A3, A4보다 거칠음이 관찰되었는데 진공상태보다 대기상태에서 산소 분압이 높아 산화물 확산이 더욱 활발하게 일어났을 거라 사료된다.

도재-금속간 결합 형태와 산화층 확산의 관찰을 위해 대기와 진공상태에서 980℃에서 열처리 한 합금에 도재를 용착시킨 시편을 EDX line profile로 관찰한 결과 모든 시편의 금속표면 산화막에서 산소농도가 급격히 증가된 것은 금속표면에 산화물이 형성되었다는 것이고, 금속표면위에 도재를 축성하고 소성하면 가열에 의해 금속표면의 산화물들이 도재 쪽으로 확산 거동하여 도재와 화학적 결합을 하게 된다(Malhorta ML 과 Maickel LB, 1980). Opaque 분말의 구성성분은 SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, TiO₂, ZrO₂, SnO₂로 되어 있어서 이러한 산화물이 도재용착 시 금속의 산화물과 전자구조로 연결하게 되고 도재와 금속의 결합을 이루게 된다(Bruggers 등 1986; Hinman 등 1983).

A1군은 도재가 녹기 전에 금속표면에 산화물이 형성되어 도재와 금속 산화물과 결합하고 있음을 관찰되었는데, 열처리를 하지 않고 도재를 소성하더라도 도재가 녹기 전에 금속표면에 산화물이 형성되어 도재가 금속에 직접 접촉하기 보다는 금속산화물과 도재가 결합된 것으로 사료된다. A2군에서 A5군까지 계류시간이 증가됨에 따라 산화막이 더욱 두껍게 형성되었고 Ni 산화물은 금속표면으로 갈수록 서서히 감소하고 Cr의 산화물은 산화층에서 현저히 증가되었다. Ni-Cr합금의 표면에 형성되는 corundum type의 Cr₂O₃와 spinel type의 NiCr₂O₄ 산화물이 도재 분말의 구성 성분인 Si와 Al 산화물이 금속 쪽으로 확산하여 결합된 것으로 사료된다.

금속-도재간의 결합강도를 비교하는데 임상적 실패를 이상적으로 반영하는 적절한 결합강도 실험방법은 없다 (Anusavice 등 1980). 3점 및 4중굽힘 만곡 시험은 도재의 굴곡이 일어나기 전에 금속판의 굴곡이 일어나야 함으

로 금속판의 탄성률이 결합강도에 많은 영향을 주게 되므로(DeHoff 등 1982) 본 연구는 금속의 탄성을 최소화한 전단결합강도 방법을 선택하여 측정하였다.

합금과 도재간의 전단결합강도를 분석한 결과 대기하에 10분간 계류한 A5군이 가장 높은 결합력(55.23MPa)을 보였고, 진공하에서 10분간 계류한 A4군(54.83MPa), 진공하에서 5분 계류한 A3군(49.62MPa), 대기하에서 가열 후 계류하지 않은 A2군(42.37MPa), 열처리하지 않은 A1군(24.38MPa)순으로 평균 결합강도를 나타내었으며, 통계학적으로 유의한 차이를 나타냈다(p<0.05). 열처리를 하지 않은 1군보다 열처리를 시행한 2군, 3군, 4군, 5군 모두 결합력이 높게 나타났으며, 고온계류하지 않은 2군보다 고온계류를 시행한 3군, 4군, 5군이 높은 결합력을 나타내었다.

금속산화물의 양은 열처리 온도, 계류시간, 진공여부에 따라 달라지며 도재와의 화학적 결합은 물론 금속표면의 미세구조를 변화시켜 기계적 결합에도 영향을 줄 수 있다 (Baran, 1983; Birks 와 Meier, 1983). 화학적 결합력은 금속의 열처리 및 도재 소성 시 가열에 의해 금속표면에 생성되는 산화물에 영향을 받게 되는데(Lee 등 2011), 열처리를 하지 않은 군보다 열처리를 시행한 군이 높은 결합력을 나타낸 것은 금속 산화물이 도재와 결합력 향상에 중요한 역할을 했다고 사료된다. 산화피막 형성은 표면 조도가 증가되고 도재의 젖음성이 향상되어 기계적인 결합력이 높아질 뿐만 아니라, 도재와 금속이 반응 할 수 있는 면적이 증가되어 화학적인 결합력도 증가(Kim 등 1989, Kim과 Nam, 1997) 되었으리라 사료된다.

본 실험을 통해 Ni-Cr 합금으로 도재용착주조관 제작 시 적절한 열처리를 통한 금속표면의 산화막이 금속-도재간의 결합강도에 중요한 역할을 한다는 것을 확인하였으며, 산화물의 두께와 원소의 확산정도가 결합력 크기와 상관관계를 규명하기 위해서는 더 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

본 연구는 Ni-Cr계 합금 중 Aloy를 사용하여 열

처리 온도와 열처리 조건을 달리하여 형성된 금속표면 산화물형상을 관찰하고 금속산화물과 불투명 도재 층 사이의 성분변화를 관찰하였으며 금속-도재간 전단결합강도를 측정, 비교 분석해 보았다.

그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 열처리 계류시간이 증가할수록 금속산화물의 확산이 증가하였고 진공하에서 보다 대기하에서 열처리한 금속표면이 거칠었다.

2. 금속 산화물은 주로 Ni과 Cr의 산화물이었고 도재 분말의 Si와 Al 산화물이 금속 쪽으로 확산하여 결합하였다.

3. 전단 결합강도는 대기하에서 10분간 계류한 A5의 결합강도가 가장 높게 나타났고 열처리하지 않은 A1군에서 가장 낮은 결합강도를 나타냈으며, 통계학적으로 유의하였다($p < 0.05$).

REFERENCES

Anusavice KJ, DeHoff PH, Fairhurst CW. Comparative evaluation of ceramic-metal bond tests using finite element stress analysis. *J Dent Res*, 59(3), 603-613, 1980.

Baran GR. Auger chemical analysis of oxides on Ni-Cr alloys. *J Dent Res*, 63(1), 76-80, 1984.

Baran GR. Oxide compounds on Ni-Cr alloys. *J Dent Res*, 63(11), 1332-1334, 1984.

Baran GR. The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent*, 50(5), 639-650, 1983.

Birks N, Meier GM. Introduction to high temperature of metals. Edward Arnold Ltd, 107-110, 1983.

Bruggers K, Corcoran C, Jeanson EE, and Sarkar NK. Role of manganese in alloy-porcelain bonding. *J Prosthet Dent*, 55(4), 453-456, 1986.

Carter JM, Al-Mudafar J, Sorensen SE. Adherence of a nickel-chromium alloy and porcelain. *J Prosthet Dent*, 41(2), 167-172, 1979.

Dent RJ, Preston JD, Moffa JP, Caputo A. Effect of oxidation on ceramometal bond strength. *J Prosthet Dent*, 47(1), 59-62, 1982.

DeHoff PH, Anusavice KJ, Hathcock PW. An evaluation of the four point flexural test for metal-ceramic bond strength. *J Dent Res*, 61(9), 1066-1069, 1982.

Hinman, RW, Widera, GEO, Holmes, AD, and Cassel, JM. Effects of porcelain/alloy interfacial diffusion zones on thermo-mechanical strain. *J Dent Res*, 62(5), 585-589, 1983.

Kim CY, Kim YG, Cho HS. The effect of preheat treatment on ceramic to metal bond strength. *J Kor Aca Den Tech*, 24(1), 33-41, 2002.

Kim YH, Lee SH, Yang JH, Jung HY. Metal surface change by heat treatment of Ni-Cr alloys. *J Korean Acad Prosthodont*, 27(2), 219-248, 1989.

Kim CY, Nam SY. The effect of oxidation heat treatment on porcelain to metal bond strength. *J Kor Aca Den Tech*, 19(1), 37-42, 1997.

Lee KH, Cho YB, Chung CH, Kin HJ. Bond-strength of several metal-ceramic alloys and veneered-porcelain. *J Korean Acad Prosthodont*, 49(3), 191-196, 2011.

McLean JW. The metal ceramic restoration. *Dent Clin North Am* 27(1), 747-761, 1983.

Malhorta ML, Maickel LB. Shear bond strength in porcelain-metal restorations. *J Prosthet Dent*, 43(4), 397-400, 1980.

Shell JS, Nielsen JP. Study of the bond between gold alloys and porcelain. *J Dent Res*, 41(1),

4124-4137, 1962.

Vickery RC, Badinell LA. Nature of attachment forces in porcelain-gold systems. *J Dent Res*, 47(5), 683-688, 1968.

Wagner WC, Asger K, Bigelow WC, Flinn RA. Effect of interfacial variables on metal-porcelain bonding. *J Biomed Mater Res*, 27(4), 531-537, 1993.