

UTJECAJ TOPLINSKE OBRADJE NA MIKROSTRUKTURNE PROMJENE SREBRO-PALADIJEVE LEGURE

Jasenka Živko-Babić

Zavod za fiksnu protetiku Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Primljeno: 20. 5. 1989.

Sažetak

U pravilu dentalne legure, pa čak ni one plemenite, nisu homogene u lijevanom stanju. Da bi se osigurao dobar odljev trebalo je pronaći optimalnu temperaturu lijevanja i dodatnu toplinsku obradu koja će omogućiti da se odljevak homogenizira te tako pređe u stanje kemijske inernosti u biološkom mediju.

Nizom pokusa lijevanja, homogeniziranja i precipitiranja postigao se optimalni režim dovođenja Ag-Pd legure na razinu tvrdoće cakline prirodnog zuba (HV 0,1 = 330) a koji se sastoji od slijedećih parametara: lijevanje sa 1100—1150°C, homogenizacije pri 850° tijekom 20 minuta i gašenje u vodi i precipitacije pri 350°C kroz 20 minuta.

Ključne riječi: srebro-paladijeva legura, lijevanje, homogenizacija

UVOD

Napretkom stomatologije i razvojem dentalne industrije sve su veće i izraženije mogućnosti fiksne protetike kao rekonstruktivne discipline. Ekonomska kriza i skupoća zlata uzrokovali su nastanak tzv. alternativnih legura sa smanjenim udjelom zlata, koje proizvođači deklariraju kao punovrijednu zamjenu plemenitim legurama.

Međutim, nagla i nekritična primjena novih, masovno reklamiranih legura (a danas ih se spominje preko četiri stotine različitih sistema), nosi sa sobom i niz neriješenih pitanja i problema u pogledu nekontrolirane primjene u biološkom mediju.

Naime, dentalna industrija više ili manje navodi osnovni sastav i samo neka od svojstava svojih proizvoda, što nikako ne osigurava neutralnost u ustima, jer i mali dio neimenovanih, a najčešće i neplemenitih komponenata ima odlučuuću ulogu u ponašanju legure u ljudskom organizmu.

Jednaku važnost za kvalitetu legure ima i laboratorijska obrada. Gasser je rekao da su »u ustima postojane samo one legure koje nisu pokvarene nesavjesnom obradom« (cit. po E. Eichneru. 1). Događa se da namjenski načinjena legura biva često izložena nepotpunim i neadekvatno kontroliranim laboratorijskim postupcima predgrijavanja, taljenja, lijevanja i hlađenja.

Termičkom dezintegracijom pri laboratorijskoj obradi sasvim se narušava izvorno stanje legure i dobiva se odljev novog strukturnog oblika, a time i novih karakteristika. Sve ove promjene najčešće su bile nepoznanica i za tehničara i za terapeuta, a eventualne negativne reakcije rezultirale su tek u ustima nakon definitivne inkorporacije protetskog rada. Danas su, naprotiv, zanimanje i mogućnosti upoznavanja mikrostrukturnih promjena a time i svojstava dentalnih legura sve veće i opravdanije, jer upoznati njihovu »dušu« znači znati zadržati, dati ili povratiti optimalna svojstva, koja su jednoznačna funkcija strukture.

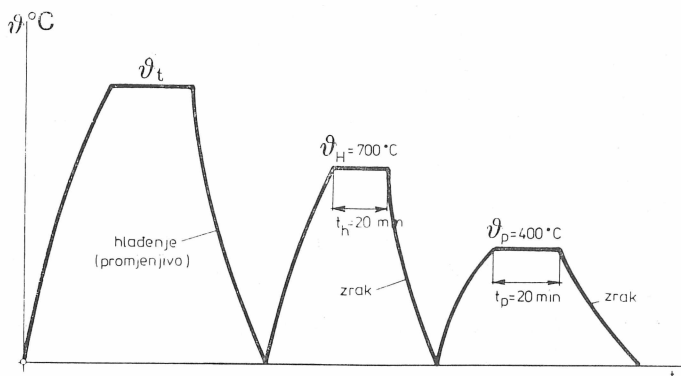
Srebro-paladijeve legure pripadaju skupini poludragocjenih legura i obzirom na svoj sastav vrlo su osjetljive na laboratorijsku obradu. Kako ove legure danas predstavljaju osnovni konstrukcijski materijal u fiksnoj protetici, bilo je zanimljivo pobliže saznati što se događa s ovom legurom u pojedinim fazama laboratorijske, toplinske obrade: pri kojoj temperaturi dolazi do potpunog rastaljenja, u kojoj mjeri i pod kojim se uvjetima promjene temperature, vremena i načina hlađenja mijenja njezina struktura, čime i kako se može izbjeći i/ili ispraviti učinjene propuste i osigurati homogenu, antikorozivnu, optimalno tvrdu leguru, odnosno fiksno-protetsku konstrukciju.

MATERIJAL I METODA RADA

Eksperimentalno je ispitivana Ag-Pd legura jednog domaćeg proizvođača, koja ima slijedeći sastav: 51,5⁰% Ag, 18,9⁰% Pd, 9,3⁰% Au, 18,8⁰% Cu, 1,8⁰% Zn, te primjesa Cr, Mg, Pt, Si, Fe, Mo, Ni i Cd. Ovaj sastav kvalitativno je identificiran spektrografski te kvantitativno dokazan spektroskopijom karakterističnih X-zraka. Scanning elektronskim mikroskopom potvrđena je prisutnost navedenih elemenata u leguri.

Na nizu uzoraka ove legure isporučene od proizvođača u obliku kocica za lijevanje, a na kojima je mikrografski vidljiva usmjerena tekstura hladno deformiranog (valjanog) materijala gdje su uočljive barem dvije odvojene faze (sl. 2), ispitivani su oblici strukture i vrijednosti tvrdoće nakon:

- 1) taljenja, uz promjenu temperature, vremena i načina hlađenja
- 2) taljenja i homogenizacije, uz promjenu temperature, vremena i načina hlađenja
- 3) taljenja, homogenizacije i precipitacije, uz promjenu temperature, vremena i načina hlađenja.



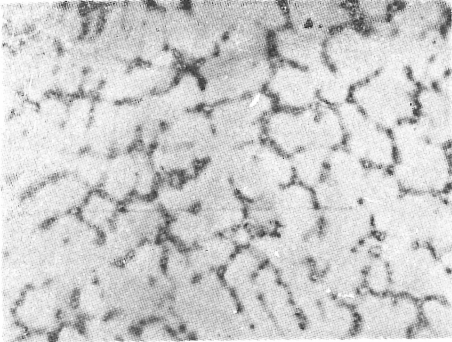
Slika 1. Dijagram laboratorijskog postupka

Slika 2. Izbrusak uzdužnog presjeka originalnog uzorka Ag-Pd legure (HV_{0,05} = 196; 800 : 1)

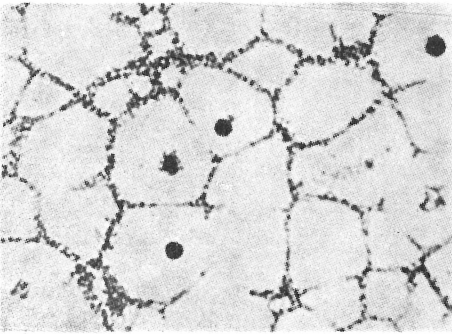
Ispitivana legura taljena je u elektrootpornoj peći na azbestnoj ploči ili u grafitnom lončiću u nereguliranoj atmosferi peći. Provedena je mikrografska analiza svih navedenih uzoraka, nagriženih u otopinama amonijeva persulfata i kalijeva cijanida, i mjerena tvrdoća metodom po Vickersu opterećenjem $0,1 \times 9,81 \text{ N}$, odnosno $0,05 \times 9,81 \text{ N}$ (mikrometoda).

REZULTATI

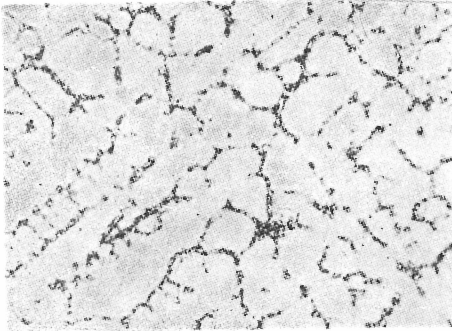
Ad 1) Nizom režima taljenja i lijevanja htjelo se saznati što se u stvari događa s legurom u temperaturnom intervalu od $930 - 1200^\circ\text{C}$, a u kojem se većina Ag-Pd legura prema navodima proizvođača i tali, te istodobno utvrditi pri kojoj je temperaturi legura potpuno rastaljena. Uzroci su pri zadanim temperaturama držani vrlo kratko i zatim hlađeni različitim intenzitetom: vrlo sporo (u peći), normalno (na zraku) odnosno vrlo brzo (u vodi).



Slika 3. $\vartheta_L = 930^\circ\text{C}$
 hlađenje: voda
 HV 0,1 = 181
 150 : 1

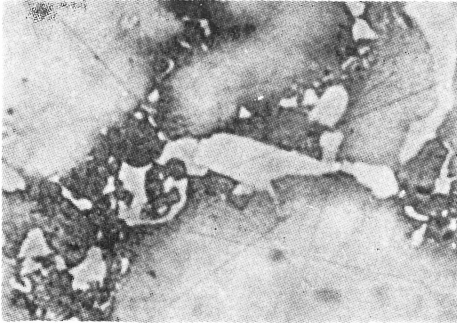


Slika 4. $\vartheta_L = 1000^\circ\text{C}$
 hlađenje: zrak
 HV 0,05 = 179
 150 : 1



Slika 5. $\vartheta_L = 1100^\circ\text{C}$
 hlađenje: peć
 HV 0,1 = 187
 150:1

Snimke uzoraka 3, 4 i 5 pokazuju da je tijekom grijanja, držanja i ohlađivanja s temperature 930, 1000 i 1100°C došlo do nepotpunog rastaljenja, pri čemu sporo hlađeni uzorci kristaliziraju tim grublje što je viša temperatura ugrijanja i što je sporije hlađenje. Prema ovim snimkama se čini da je po granicama rekristalizirajućeg zrna došlo do rastaljivanja niže taljive komponente (možda čak i eutektika onih primjesa koje su sposobne formirati ga), no da je potpunu integraciju rekristalizirajućeg zrna spriječila prisutnost sitnih čestica nerastaljenog i nedisociranog intermetalnog spoja (sl. 6).

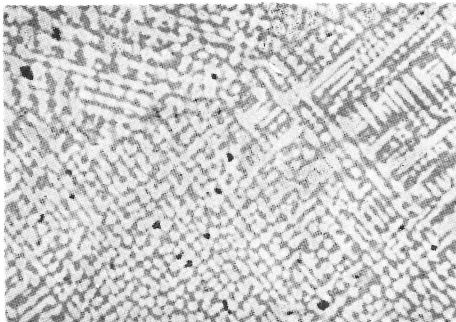


Slika 6. $\vartheta_L = 930^\circ\text{C}$
hlađenje: peć
800 : 1

Promatrajući snimke prema redosljedu intenziteta hlađenja zaključuje se, da će na veličinu rekristalizirajućeg zrna znatnije utjecati spornost hlađenja nego li visina temperature ugrijanja, naravno uz pretpostavku da nije došlo do (potpunog) rastaljenja višetaljive komponente. Uz ovo može se tvrditi, uz određenu ogradu samo s obzirom na male dimenzije uzoraka, da je barem u nekim uzorcima grijanjem do 980°C (i više) došlo do rastaljivanja nižetaljive mase i njezinog koncentriranja po granicama rekristalizirajućih primarnih zrna (faze bogate na paladiju).

Pri sporom hlađenju rekristalizirano je zrno i dalje intenzivno raslo do časa skrućivanja rastaljene faze. Čak bi bilo moguće, da rekristalizirano zrno rastvori dio rastaljene mase, pa da prividno dođe i do ponovnog smanjenja nerastaljenog rekristaliziranog zrna. No, ipak je vjerojatnije da povišenjem temperature (npr. na 1100°C) dolazi do intenzivnijeg rastaljivanja i trankristalično, pa jednom pogrubjelo zrno biva »rascijepljeno« tim transkristaličnim rastaljenjem (sl. 4).

Pojavu dendritičnog izgleda rekristalizirane strukture treba pripisati činjenici da je istraživana legura vrlo sklona formiranju dendritičnih segregacija, što je inače karakteristično za legure kojima komponente imaju velike razlike u talištima (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13). Ovako se tumači i činjenica da je pojava dendritičnosti vidljiva već i nakon ugrijanja do 930 i 980°C . Tek rastaljivanjem pri 115°C stvorila se klasično-granasta dendritična struktura višetaljive »bijeleg« mase (sl. 7). Naime, ohlađivanjem na zraku ili u vodi nije se dopustilo niti približno difuzijsko



Slika 7. $\vartheta_L = 1150^\circ\text{C}$
hlađenje: zrak
HV 0,05 = 187
100 : 1

izjednačenje sastava, pa je nužna posljedica toga formiranje dendritične strukture.

Stoga se može zaključno reći da je optimalna temperatura taljenja ispitane legure 1150°C. Ovo je vrlo važno imati na umu, jer svako rastaljivanje pri temperaturi nižoj od optimalne dovodi do krhkosti odljeva i prisutnosti heterogenih faza, a rastaljivanje pri temperaturi višoj od optimalne daje grubo ljevačko zrno, tj. i (vjerojatno) veliku krhkost, ali i smanjenu mogućnost homogenizacije (raspored atoma po vrsti u masi).

Ad 2) Nehomogen, dendritičan odljevak ne ispunjava zahtjeve za primjenu u biološkoj sredini. Naknadnom toplinskom obradom željelo se utvrditi da li se odljev može homogenizirati i kojim temeljnim mehanizmom, od moguća četiri, očvrnuti da bi se postigla i antikoroziivnost i optimalna tvrdoća, što će zadovoljiti korozivne i frikcijske uvjete u ustima.

Kao prvo uzet je niz odlivenih uzoraka koji su nakon lijevanja podvignuti:

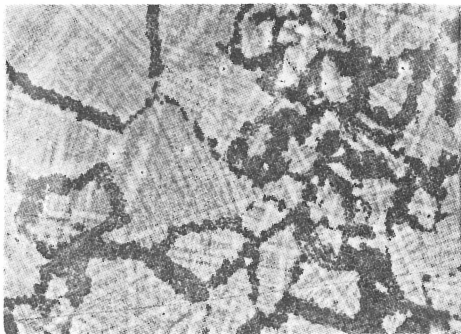
— homogenizaciji sa 700°C tijekom 20 minuta i hlađenjem u vodi i precipitacijskom žarenju pri 400°C kroz 20 minuta s hlađenjem u peći a u cilju utvrđivanja da li su navedeni uvjeti zaista i optimalni režimi toplinske obrade koji daju zadovoljavajuće rezultate, kako to navodi većina proizvođača, pa i autora.

Mikrografske snimke su pokazale da pri 700° nije došlo do homogenizacije strukture. Ovo navodi na zaključak da navedena temperatura nije dovoljno visoka da homogenizira prethodno rekristaliziranu strukturu.

Pokušaj provociranja precipitacije dao je izvjestan, iako relativno skroman porast tvrdoće (tbl. 1), što ukazuje da je u interdendritičnoj masi ipak došlo do parcijalne homogenizacije, odnosno precipitacije pri grijanju na 400°C.

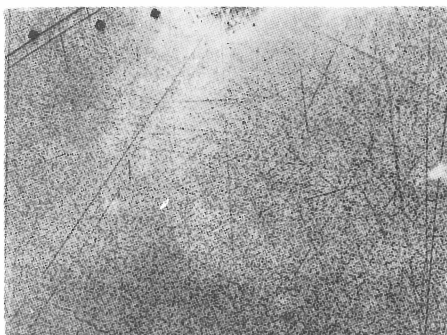
Stoga su se koristile više temperature homogenizacije i različite temperature precipitacije u cilju pronalaženja optimalnog odnosa t_H i t_p za ispitivanu leguru.

Snimke uzoraka homogeniziranih pri 750 i 800°C pokazuju da homogenizacija još uvijek nije potpuna, što potvrđuje dobro vidljiva dendritična struktura (sl. 8) No, ipak dolazi do precipitacije i u ovim uzorcima.



Slika 8. $t_H = 750^\circ/20 \text{ min}$
 $t_p = 400^\circ\text{C}/20 \text{ min}$
 HV 0,1 = 265
 80 : 1

Homogena struktura postignuta je pri temperaturi od 850°C (sl. 9) tako da se može reći da je upravo to tražena temperatura homogenizacije za ispitanu Ag-Pd leguru.



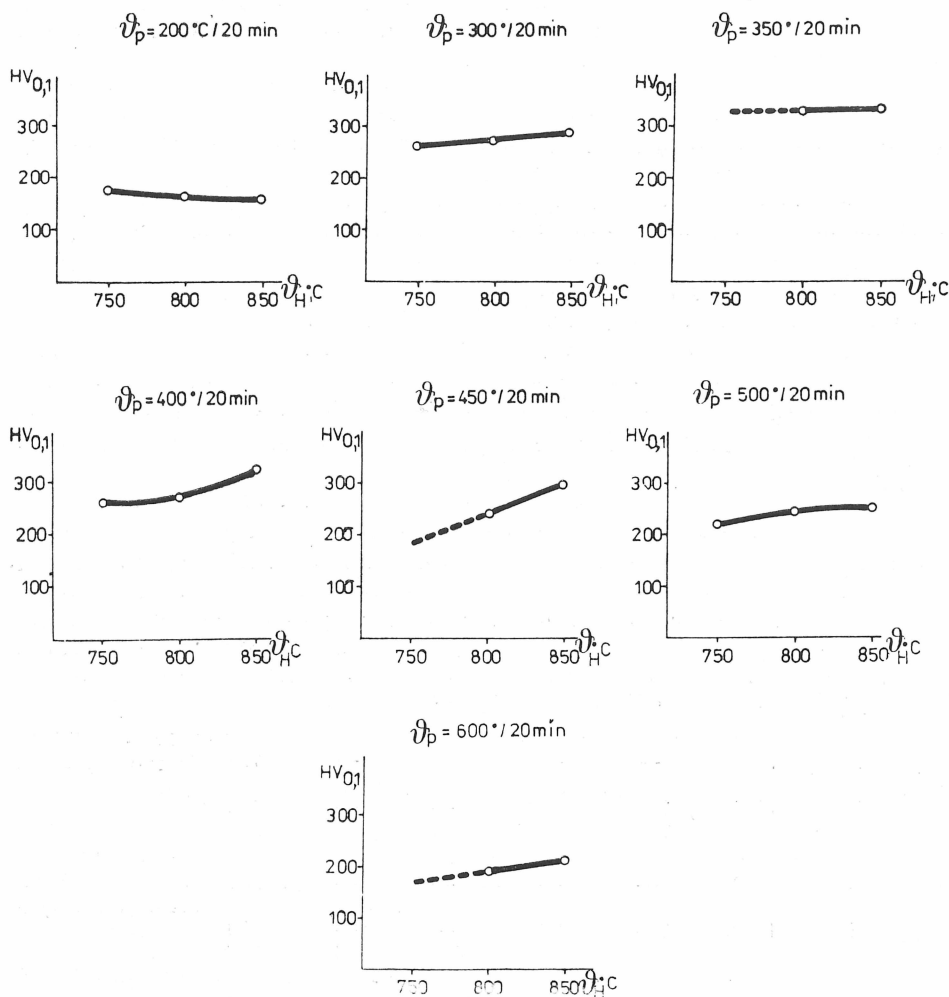
Slika 9. $\vartheta_H = 850^\circ/20 \text{ min}$
 $\vartheta_p = 20^\circ$
 HV 0,1 = 176
 80 : 1

Legura u homogeniziranom stanju ima najnižu tvrdoću. Istodobno se uvidjelo da sam postupak hlađenja nakon homogenizacije kao i temperatura homogenizacije neznatno utječu na razlike u tvrdoći legure (tbl. 1).

Tablica 1. Toplinska obrada Ag-Pd legure

| uzorak br. | ϑ_t °C | ϑ_H °C | t_H min | ϑ_n °C | t_p min | HV 0,1 | napomena |
|---------------|---------------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|--------|-------------------|
| A | 1150 | — | — | — | — | 175 | nakon taljenja |
| D | 1150 | 700 | 20 | — | — | 172 | hlađeno u vodi |
| G | 1150 | 700 | 20 | 400 | 20 | 220 | |
| B | 1150 | — | — | — | — | 200 | nakon taljenja |
| E | 1150 | 700 | 20 | — | — | 180 | hlađeno |
| H | 1150 | 700 | 20 | 400 | 20 | 230 | na zraku |
| C | 1150 | — | — | — | — | 204 | nakon taljenja |
| F | 1150 | 700 | 20 | — | — | 177 | hlađeno |
| I | 1150 | 700 | 20 | 400 | 20 | 262 | u peći |

Najveći utjecaj na porast vrijednosti tvrdoće legure ima temperatura precipitacije. Maksimalne vrijednosti tvrdoće postignute su pri temperaturi precipitacijske obrade od 350°, dok su niske vrijednosti očitane nakon precipitacijske obrade pri 200°, pokazale da se u stvari još ništa nije dogodilo. Iznad 500°C dolazi dopa da tvrdoće, jer je došlo do pre-starenja same legure (sl. 10).



Slika 10. Zavisnost postignutih tvrdoća o različitim parametrima toplinske obrade ispitivane legure

DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

Kako danas raspolažemo velikim brojem Ag-Pd legura raznih proizvođača i različitog sastava, više no ikad su potrebne znanstvene i praktične informacije o prikladnosti primjene i ponašanju tih legura u biološkoj sredini, tj. mora se prevladati uobičajeno ponašanje prema iskustvu i naknadnoj kliničkoj slici.

Laboratorijskom obradom znatno se mijenjaju strukture legura a time i njihova svojstva. Dokazano je da naglo hlađenje ima za posljedicu neterogene kristale. Heterogenost legure može se naknadno ukloniti postupkom homogenizacije, tj. dodatnom difuzijom atoma pri povišenoj temperaturi koja je karakteristična za svaku leguru posebice, te postizanjem uravnoteženog stanja, tj. stanja najnižeg nivoa slobodne energije (4, 5, 6, 7, 8, 9, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22).

Poznavajući temeljne mehanizme očvrnuća, za lijevane fiksne konstrukcije realno dolaze u obzir slijedeći mehanizmi: očvrnuće legiranjem, usitnjenjem zrna (eventualno) te precipitacijom.

Očvrnuće mješancima, odnosno legiranjem postiže se dodatkom određenih komponenata, npr. platine, u cilju usitnjenja zrna.

Kako protetske legure nemaju mogućnost usitnjenja zrna toplinskom obradom jer nemaju alotropskih modifikacija, to preostaje jedina mogućnost postignuća sitnog zrna pri lijevanju sa što niže temperature, bez gubljenog držanja pri temperaturi taljenja kako se ne bi rastvorile klice kristalizacije i time smanjio broj mjesta inicijacije kristalizacije zrna.

I konačno, nužan uvjet za precipitacijsko otvrdnuće je povećana rastvorljivost jedne dodatne komponente u osnovnom metalu pri povišenoj temperaturi. Naime, umjereno zagrijavanje (znatno niže nego ono u cilju homogenizacije) izazvat će ograničenu migraciju stranih atoma, što će, zahvaljujući kemijskom afinitetu, stvarati vrlo fine estice intermetalnih spojeva, koje su uzrok povećanja tvrdoće. Ova temperatura je karakteristična za svaku leguru i mora se utvrditi nizom pokusa (10, 13, 14, 16, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33).

Upravo spomenutim mehanizmom očvrnuća postignuta je maksimalna vrijednost tvrdoće Ag-Pd legure ($HV_{0,1} = 330$), tvrdoće koja približno odgovara tvrdoći cakline prirodnog zuba i s tog stanovišta zadovoljava u pogledu abrazijskog trošenja.

Može se zaključiti da će se osigurati potpuni odljev taljenjem i lijevanjem pri 1150°C , a svako eventualno pregrijavanje (preko 1200°C) dovelo bi do suviše izražene heterogenosti, još jače anizotropije svojstava te grubljeg zrna.

U cilju lakšeg i potpunijeg homogeniziranja, odljev treba po mogućnosti brzo hladiti s ϑ_H . Optimalna temperatura homogenizacije iznosi 850°C tijekom 20 minuta, a precipitacije 350°C tijekom 20 minuta.

Ovakvo stanje odljevaka, postignuto naknadnom toplinskom obradom, kako je rečeno, zadovoljava u pogledu mehaničkih i antikorozijskih svojstava te osigurava, sa znatno većom vjerojatnošću, da neće doći do neželjenih reakcija biološke sredine kroz dulji vremenski period.

Upravo postignuti uvjeti primjene opravdavaju ovakav postupak laboratorijske obrade, što više, ona čak postaje i obaveza u svakodnevnoj laboratorijskoj obradi srebro-paladijevih legura.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE SILVER-PALLADIUM ALLOY MICROSTRUCTURE

Summary

Cast dental alloys, even those made of precious metals, are not homogeneous. In order to ensure a high-quality cast, it was necessary to determine optimal casting temperature and additional heat treatment to allow for homogenization of the cast in the microarea of the dendritic structure to occur which, in turn, implies chemical inertia of the metal construction to the organic medium of the mouth.

A number of melting, homogenizing and aging tests showed the optimal regimen for bringing an Ag-Pd alloy to the level of hardness of the tooth enamel (about 330 HV 0.1) to consist of a technological treatment involving the following procedures: casting at 1100—1150°C, homogenization at 850°C, quenching in water and 20-min precipitation at 350°C.

Key words: Silver-palladium alloy, casting, homogenization.

Literatura

- EICHNER E. Klinische Beurteilung dentaler Legierungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 1985; 40:266—72.
- ŽIVKO-BABIĆ J. Ispitivanje promjena mikrostrukture i svojstava fiksno-protetskih legura uvjetovanih termičkom laboratorijskom obradom. Zagreb, disertacija, 1987.
- HUGET F, CIVJAN S. Status report on palladium-silver-based crown and bridge alloys. J Am Dent Assoc 1974; 89:383—5.
- PAYAN J, MOYA G E, MEYER J M, MOYA F. Changes in physical and chemical properties of a dental palladium-silver alloy during metal-porcelain bonding. J. Oral Rehabil 1986; 13: 329—38.
- SYVERUD M, HERØ H. Ductility of a dental Ag-Pd-Cu alloy. Acta Odontol Scand 1984; 42:47—52.
- LENZ E. Untersuchungen über den Einfluss von Gussbedingungen und Wärmebehandlung auf Mikrostruktur und Härte Silber-Palladium-Gusslegierung. Zahn Mund Kieferheilkd 1982; 70:355—63.
- LENZ E, MANN E. Metallographische und elektrochemische Untersuchungen zur werkstoffgerechten Verarbeitung von Silber-Palladium-Gusslegierung. Stomatol DDR 1983; 33:393—41.
- VUJOŠEVIĆ LJ, TRIFUNOVIĆ D. Utjecaj termičke obrade na mehanička svojstva odlivaka uradenih iz Ag-Pd legura. Stomat Protetika 1981; 2:10—6.
- Association reports. Status report on low-gold-content alloys for fixed prostheses. J Am Dent Assoc 1980; 100: 237—40.
- VUJOŠEVIĆ LJ. Topljenje i livenje dentalnih legura i termička obrada odlivaka. Stomatol Protetika 1981; 1: 16—23.
- SIMOV G, MICOVSKI J, KOSTIĆ L, PETKOVSKI P. Promeni vo mikrostrukturata kaj palador vo zavisnost od načinot na topenjetto. Maked Stomatol Pregled 1981; 5:17—21.
- ODEN A, HERØ H. The relationship between hardness and structure of Pd-Cu-Ga alloys. J Dent Res 1966; 65:75—9.
- VUJOŠEVIĆ LJ. Problematika primene metala i legura u stomatologiji. U: Suvin M, Branovački D i sur. Dostignuća u stomatološkoj protetici 1. Zagreb: Liber, 1977.
- NIEMI L, HERØ H. Structure, corrosion and tarnishing of Ag-Pd-Cu alloys. J Dent Res 1985; 64:1163—70.

15. OHTA M, SHIRAISHI T, HISATSUNE K, YAMANA M. Age-hardening of dental Ag-Pd-Cu-Au alloys. *J Dent Res* 1980; 59:1966—71.
16. BEGANOVIĆ M, DRAKULIĆ B. Komparativna ispitivanja metalnih legura auropala i legura X i Y u odnosu na vrstu aparata za livenje i uložnu masu. *Stomatol Vjesn* 1981; 10:9—12.
17. BRAUNER H, HOFMANN M. Korrosionsuntersuchungen an Stiftaufbauten. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40:1132—6.
18. SEDEJ R, KULIŠ M. Livnost nekaterih dentalnih zlitin v odvisnosti od temperature livne forme. *Zobozdrav Vestn* 1981; 36:51—7.
19. IVANOVIĆ L. O metalima i njihovoj obradi. *Zobozdrav Vestn* 1950; 3:164—70.
20. HEISE D, GÖPFERT U. Fehlerhafte Verarbeitung von Silber-Palladium-Legierungen und ihre Folgen auf mechanische Eigenschaften und Mundbeständigkeit. *Zahntechnik* 1983; 24: 201—7.
21. JOVANOVIĆ M, LUKIĆ B N, MANCE A J, TRIFUNOVIĆ D. Utjecaj termičke obrade na mehaničke osobine i korozijsko ponašanje nekih nižekaratnih zubarskih legura. *Zaštita materijala* 1984; 25:12—4.
22. ØILO G, GJERDET N R. Dental casting alloys with low content of noble metals: physical properties. *Acta Odontol Scand* 1983; 41:111—6.
23. WAGNER E. AUSHÄRTUNG (Vergütung). *Dtsch Zahnärztl Z* 1960; 15: 834—7.
24. WAGNER E. EDELMETALLE U, EICHNER K. *Zahnärztl Werkstoffe und ihre Verarbeitung*. Heidelberg: Hüthling, 1973.
25. KAUZOR E. *Metalle unter dem Mikroskop*. Berlin: Springer, 1960.
26. BOHN L, HORNBOGEN E, NIXDORF J, STANIEK G. *Hochfeste Werkstoffe*. Düsseldorf: Stahleisen mbH, 1972.
27. ROGERS B A. *Priroda merala*. Zagreb: Tehnička knjiga, 1962.
28. SUONINEN E, HERØ H, SYVERUD M. Phase equilibrium in Ag-Pd-Cu dental alloys. *Acta Odontol Scand* 1983; 41: 363—8.
29. GLAZOV V M, VIGDOROVIĆ V N. *Mikrotverdost metallov*. Moskva: Metallurgia, 1969.
30. TABOR D. *The hardness of metaly*. Oxford: Claredon Press, 1951.
31. SEDEJ R, BRESKVAR B, BENEDIKT A. Učiti preizkušanci za trdnost in raztezak z vidika poroznosti in mikrostrukture. *Zubozdravstv Vestn* 1980; 35:19—24.
32. LEINFEELDER K F, O'BRIEN W J, TAYLOR D F. Hardening of dental gold-copper alloys. *J Det Res* 1972; 51: 900—6.
33. HERØ H, JØRGENSEN R, SØRBRØ DEN E, SUONINEN E. Precipitations in a dental Ag-Pd-Cu-Au alloy. *J Dent*