

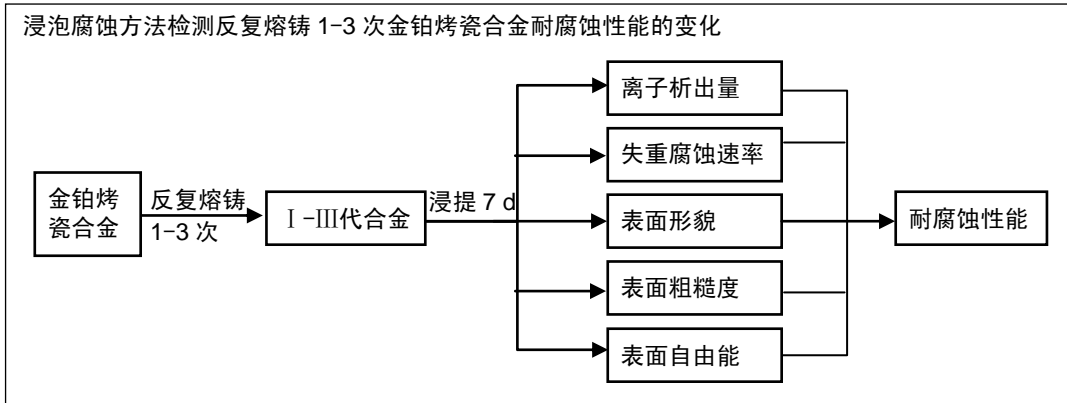
反复熔铸金铂烤瓷合金耐腐蚀性能的变化

陈熙^{1,2}, 施巧蕊^{1,2}, 郑明^{1,2}, 程辉^{1,2} (¹福建医科大学附属口腔医院, 福建省福州市 350002; ²福建医科大学口腔生物力学及美学研究中心, 福建省福州市 350002)

DOI:10.3969/j.issn.2095-4344.1569

ORCID: 0000-0002-5061-6386(陈熙)

文章快速阅读:



陈熙, 男, 1980 年生, 福建省福清市人, 汉族, 2007 年福建医科大学毕业, 硕士, 主治医师, 主要从事美学修复研究。

通讯作者: 程辉, 教授, 福建医科大学附属口腔医院修复科, 福建省福州市 350002

文献标识码:A

稿件接受: 2018-10-25



文题释义:

表面粗糙度: 体现金属表面微观的几何形状误差, 在发生一定晶间腐蚀的情况下, 在一定程度上反映合金的抗腐蚀能力。表面粗糙度对口腔内微生物的黏附与定殖有显著影响, 表面粗糙度对菌斑聚集黏附影响的临界值为 $0.2 \mu\text{m}$, 即当材料粗糙度 R_a 大于此值时, 合金表面粗糙度增加, 细菌黏附明显增加, 当材料粗糙度 $R_a < 0.2 \mu\text{m}$ 时, 随着 R_a 值的减小, 细菌黏附数量减少不明显。

表面自由能: 指物质表面所具有的内能, 不论液体还是固体, 从无表面生成一个表面, 必然依靠环境对其做功, 该功即转变为表面自由能。表面自由能本质上源自于分子间的相互作用, 分子间作用力可分为色散力和极性力, 因此表面自由能包括色散分量 γ^D 和极性分量 γ^P , 即 $\gamma^D + \gamma^P = \gamma^S$ 。

摘要

背景: 课题组前期研究发现, 金铂烤瓷合金经过反复熔铸后化学成分、力学性能等均未发生改变。

目的: 进一步研究反复熔铸对金铂烤瓷合金耐腐蚀性能的影响。

方法: 取金铂烤瓷合金(原代合金), 进行第 1 次熔铸, 熔铸环境为真空加氩气, 以此获得 I 代合金(底座、铸道等废旧合金), 将 I 代合金进行重铸前处理, 以此获得 II 代合金(底座、铸道等废旧合金), 依此类推, 获得 III 代合金(底座、铸道等废旧合金)。将 3 代合金浸泡于 $\text{pH}=2.35$ 的电解液中, 7 d 后, 检测浸泡液中各金属离子的种类及水平, 计算浸泡后合金的失重腐蚀速率, 观察浸泡后合金的表面形貌变化, 测量表面粗糙度和表面自由能变化。

结果与结论: ①各代金铂合金浸泡后都仅检测到铜、锡、铁 3 种元素, 其中铜元素析出量较多, 但各代合金间各类金属离子析出量及析出总量比较均无差异 ($P > 0.05$); ②3 代合金间失重腐蚀速率比较无差异 ($P > 0.05$); ③扫描电镜显示, 浸泡前, 3 代合金表面均可见均匀的划痕, 浸泡后可见明显腐蚀痕迹; ④浸泡后, 3 代合金表面粗糙度均增加, II、III 代合金表面粗糙度与 I 代合金相比无差异 ($P > 0.05$); ⑤浸泡后, 3 代合金表面自由能均有所增加, 但各代合金之间表面自由能比较无差异 ($P > 0.05$); ⑥结果表明, 经反复熔铸 1-3 次后, 金铂烤瓷合金的耐腐蚀性能无明显变化。

关键词:

口腔材料; 反复熔铸; 金铂烤瓷合金; 耐腐蚀性能; 金铂烤瓷合金浸泡

主题词:

金属烤瓷合金; 腐蚀; 组织工程

中图分类号: R459.9; R318.08

基金资助:

福建省科技攻关重点资助项目(2007Y0061), 项目负责人: 程辉; 福建省科技计划重点资助项目(2010Y0024), 项目负责人: 程辉; 福建省社会发展重大科技资助项目(2011Y4001), 项目负责人: 程辉; 福建医科大学附属口腔医院优先发展学科建设资助项目([2008]39 号), 项目负责人: 程辉

Chen Xi, Master, Attending physician, School and Hospital of Stomatology, Fujian Medical University, Fuzhou 350002, Fujian Province, China; Oral Biomechanics and Aesthetics Research Center, Fujian Medical University, Fuzhou 350002, Fujian Province, China

Corresponding author: Cheng Hui, Professor, School and Hospital of Stomatology, Fujian Medical University, Fuzhou 350002, Fujian Province, China; Oral Biomechanics and Aesthetics Research Center, Fujian Medical University, Fuzhou 350002, Fujian Province, China

Corrosion resistance of gold-platinum ceramic alloys after repeated casting

Chen Xi^{1,2}, Shi Qiaorui^{1,2}, Zheng Ming^{1,2}, Cheng Hui^{1,2} (¹School and Hospital of Stomatology, Fujian Medical University, Fuzhou 350002, Fujian Province, China; ²Oral Biomechanics and Aesthetics Research Center, Fujian Medical University, Fuzhou 350002, Fujian Province, China)

Abstract

BACKGROUND: Our previous findings indicate that the chemical composition and mechanical properties of gold-platinum (Au-Pt) ceramic alloy have no changes after repeated casting.

OBJECTIVE: To investigate the influences of repeated casting on the corrosion resistance of Au-Pt ceramic alloy.

METHODS: The Au-Pt ceramic alloy (primary alloy) was taken to carry out the first casting, and the generation I alloy (the scrap alloy such as the base and the casting channel) was obtained under the molten casting environment which was vacuum-added argon gas. The first-generation alloy was treated before recasting, in order to obtain the generation II alloy (base, cast iron and other scrap alloys), and then to obtain the generation III alloy (base, cast steel and other scrap alloys). The alloys at I-III generations were immersed in the electrolyte (pH=2.35) for 7 days. The type and concentration of metal ions in the leaching liquor were determined to calculate the corrosion rate of the immersed alloys using the weight loss method. The surface topography of the immersed alloys was observed, and in addition, the surface roughness and surface free energy of each specimen were tested.

RESULTS AND CONCLUSION: (1) After the immersion of Au-Pt ceramic alloys at different generations, only three kinds of elements including indium, tin, iron were detected. The amount of indium deposited was the highest among the three kinds of elements, but there was no difference in the amount of metal ions deposited at each generation and the total amount of metal ions deposited at I-III generations among the various alloys ($P > 0.05$). (2) There was no difference in the corrosion rate between the generation III alloys ($P > 0.05$). (3) Under the scanning electron microscope, the surface of the alloys at I-III generations showed uniform scratches before immersion, and obvious corrosion marks were observed after immersion. (4) After immersion, the surface roughness of the alloys at I-III generations was increased, and the surface roughness of the generation II and III alloys showed no difference from that of the generation I alloys ($P > 0.05$). (5) After immersion, the surface free energy of the alloys at I-III generations was increased, but there was no difference between different generations of the alloys ($P > 0.05$). Overall, the corrosion resistance of Au-Pt ceramic alloy has no significant change after casting 1-3 times.

Subject headings: Metal Ceramic Alloys; Corrosion; Tissue Engineering

Funding: the Fujian Provincial Science and Technology Key Project, No. 2007Y0061 (to CH); Fujian Provincial Science and Technology Funding Project, No. 2010Y0024 (CH); Major Science and Technology Funding Project for Social Development in Fujian Province, No. 2011Y4001 (to CH); the Funding Project for the Construction of Preferentially Developed Discipline in the School and Hospital of Stomatology of Fujian Medical University, No. [2008]39 (to CH)

0 引言 Introduction

虽然3D打印技术和计算机辅助设计与制造等技术制作的牙科合金已被广泛应用于口腔临床,但关于其在贵金属和高贵金属中的应用却较少见报道,目前依旧采用传统失蜡铸造法制作贵金属和高贵金属基底金瓷修复体。按照传统失蜡铸造法的铸造工艺要求,在铸造过程中不可避免的地会产生大量铸道、底座等合金废料,可对其回收利用以节约资源。虽然已有不少学者对烤瓷合金的反复熔铸进行了相关研究,但目前尚缺乏统一标准^[1]。课题组前期研究发现,金铂烤瓷合金经过反复熔铸后化学成分^[2]、力学性能等均未发生改变^[3],为了进一步探讨金铂烤瓷合金反复熔铸后能否应用于临床,有必要研究反复熔铸对金铂烤瓷合金耐腐蚀性能的影响。

1 材料和方法 Materials and methods

1.1 设计 医学材料学体外观察实验。

1.2 时间及地点 实验于2010年8至12月在福建医科大学附属口腔医院技工室、福建医科大学口腔生物力学及美学研究中心完成。

1.3 材料 金铂烤瓷合金(AlfaCeramic 90, Allidental, 瑞典,其组成为:含Au质量分数为89.5%,含Pt质量分数为5.8%,含Pd质量分数为1.6%,含Ag质量分数为1.2%);真空铸造机(Argoncaster-AE, Shofu, 日本);牙科金属磷酸盐包埋材料(Vesto-Fix, DFS-DIAMON公司, 德国);表面

粗糙度形状测量仪(TR300, 时代集团公司, 中国);电感耦合等离子原子发射光谱仪(ICP-AES, ULTIMA2, Jobin-Yvon, 法国);视频光学接触角测量仪(OCA20, 北京东方德菲仪器有限公司, 德国);场发射扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 230, FEI, 美国)。

1.4 实验方法

1.4.1 试件制备 采用滴蜡法用不锈钢模具制作30个尺寸为15 mm×10 mm×1.5 mm的蜡型^[4],进行常规包埋,按金属烤瓷修复体的制作要求进行第1次熔铸,原料为金铂烤瓷合金(原代合金),熔铸环境为真空加氩气,以此获得I代试件及I代合金(底座、铸道等废旧合金),根据课题组的前期研究方法^[5],将I代合金进行重铸前处理,以此获得II代试件和II代合金,依此类推,获得III代合金与III代试件,流程见图1所示。共得I-III代金铂烤瓷合金,每代合金10个,共30个试件。

将所得试件用240-1 200 #碳化硅砂纸依次逐号抛光,并将试件于体积分数95%乙醇溶液中超声荡洗2 min,随后将试件用超纯水漂洗并使用无水无油压缩空气吹干试件,测量试件的表面积并精确至0.01 cm²,置于试管中备用。

1.4.2 浸泡试件 将所有合金试件分装于试管中,每管1片试件,加入参照ISO10271:2011标准配制的pH为2.35的浸泡液^[4](称取10 g 90% C₃H₆O₃和5.85 g NaCl溶于300 mL超纯水,稀释至1 000 mL,测得溶液 pH值为2.35)。按照试件表面积与浸泡液体积比为1 cm²:1 mL,精确到

0.01 mL, 将所有试件均能完全浸没在浸泡液中, 试管密封后保存于(37±1) °C恒温箱中, 7 d±1 h后取出试样, 蒸馏水冲洗干燥。

1.5 主要观察指标

1.5.1 浸泡前检测 ①试件于电子分析天平称质量; ②扫描电镜观察试件表面形貌; ③采用表面粗糙度测量仪测定试件表面粗糙度(轮廓算术平均偏差), 随机测量3点, 取均值; ④采用视频光学接触角测量仪测量试件表面自由能, 测量环境于相对湿度40%, 温度25 °C条件下, 并以蒸馏水、二碘甲烷作为测试液, 液滴量为2 μL, 随机测量3点并取均值。

1.5.2 浸泡后检测 采用ICP-AES检测 I-III代金铂烤瓷合金浸泡液中金属离子的析出量, 其余检测同浸泡前。

1.6 统计学分析 采用SPSS 17.0软件进行One-way ANOVA及Dunnett-t 检验(P=0.05)。

2 结果 Results

2.1 各代合金浸泡后的离子析出量 表1为 I-III代金铂烤瓷合金在浸泡液中浸泡7 d后的离子析出结果。可发现, 各代金铂合金浸泡后, 都仅检测到铟(In)、锡(Sn)、铁(Fe)3种元素, 其中铟(In)元素析出量较多, 但各代之间各类金属离子的析出量及其析出总量比较差异均无显著性意义(P > 0.05)。

表1 浸泡7 d后各代金铂烤瓷合金离子析出结果 ($\bar{x}\pm s, \mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Table 1 Ion release from Au-Pt ceramic alloys at different generations after immersed for 7 days

金铂烤瓷合金	锡	铁	铟	析出离子总量
I代	0.25±0.06	0.58±0.09	4.06±0.23	4.89±0.35
II代	0.19±0.04	0.59±0.17	3.42±0.92	4.21±1.06
III代	0.22±0.02	0.68±0.14	4.54±0.98	5.43±0.74

表注: 取金铂烤瓷合金(原代合金), 进行第1次熔铸, 熔铸环境为真空加氩气, 以此获得I代合金(底座、铸道等废旧合金), 将I代合金进行重铸前处理, 以此获得II代合金(底座、铸道等废旧合金), 依此类推, 获得III代合金(底座、铸道等废旧合金)。各代之间各类金属离子的析出量及析出总量比较差异均无显著性意义(P > 0.05)。

2.2 各代合金浸泡后的失重腐蚀速率 表2为 I-III代金铂烤瓷合金浸泡前后质量及失重腐蚀速率结果。可见各代金铂合金浸泡后质量均降低, 但 I-III代合金之间失重腐蚀速率比较差异均无显著性意义(P > 0.05)。

表4 各代金铂烤瓷合金浸泡前后的表面自由能检测结果

Table 4 Surface free energy of Au-Pt ceramic alloys at different generations before and after immersion

金铂烤瓷合金	浸泡前			浸泡7 d后		
	γ^D	γ^P	合计	γ^D	γ^P	合计
I代	32.48±1.47	11.64±0.22	44.33±1.23	29.88±4.42	19.55±3.11	49.32±0.10
II代	29.36±0.33 ^a	16.07±2.17	45.55±2.43	31.17±1.35	17.19±2.10	46.69±2.13
III代	24.42±1.10 ^a	21.37±2.41 ^a	45.85±1.47	28.37±0.60	17.34±3.25	45.65±2.18
P值	0	0.003	0.646	0.516	0.423	0.136

表注: γ^D 为色散分量, γ^P 为极性分量; 取金铂烤瓷合金(原代合金), 进行第1次熔铸, 熔铸环境为真空加氩气, 以此获得I代合金(底座、铸道等废旧合金), 将I代合金进行重铸前处理, 以此获得II代合金(底座、铸道等废旧合金), 依此类推, 获得III代合金(底座、铸道等废旧合金); 与I代试样相比, ^aP < 0.05。

表2 浸泡前后各代金铂烤瓷合金的质量 ($\bar{x}\pm s$)

Table 2 Weight of Au-Pt ceramic alloys at different generations before and after immersion

金铂烤瓷合金	浸泡前质量(mg)	浸泡后质量(mg)	失重腐蚀速率 [g/(m ² ·h)]
I代	4.1035±0.1271	3.9686±0.2357	0.0105±0.0010
II代	4.1382±0.2457	4.1376±0.2546	0.0099±0.0022
III代	4.2326±0.1540	4.2318±0.1538	0.0127±0.0020
P值	0.693	0.491	0.340

表注: 取金铂烤瓷合金(原代合金), 进行第1次熔铸, 熔铸环境为真空加氩气, 以此获得I代合金(底座、铸道等废旧合金), 将I代合金进行重铸前处理, 以此获得II代合金(底座、铸道等废旧合金), 依此类推, 获得III代合金(底座、铸道等废旧合金)。

2.3 各代合金浸泡后的表面形貌 浸泡前, 采用扫描电镜观察合金, 可见表面有均匀的划痕, 见图2所示; 浸泡后, 采用扫描电镜观察合金, 未发现合金试件表面有明显腐蚀痕迹, 各代合金试件间均无差异, 见图3所示。

2.4 各代合金浸泡后的表面粗糙度 浸泡后 I-III代金铂合金试件表面粗糙度变化结果, 见表3。可见各代合金试件浸泡后表面粗糙度均增加, 但 II、III代试件粗糙度与 I代试件相比差异无显著性意义(P > 0.05)。

表3 各代金铂烤瓷合金浸泡前后表面粗糙度结果 ($\bar{x}\pm s, \mu\text{m}$)

Table 3 Surface roughness of Au-Pt ceramic alloys at different generations before and after immersion

金铂烤瓷合金	浸泡前	浸泡7 d后
I代	0.183±0.002	0.237±0.009
II代	0.182±0.005	0.236±0.004
III代	0.181±0.004	0.234±0.004
P值	0.748	0.875

表注: 取金铂烤瓷合金(原代合金), 进行第1次熔铸, 熔铸环境为真空加氩气, 以此获得I代合金(底座、铸道等废旧合金), 将I代合金进行重铸前处理, 以此获得II代合金(底座、铸道等废旧合金), 依此类推, 获得III代合金(底座、铸道等废旧合金)。

2.5 各代合金浸泡后的表面自由能 I-III代金铂烤瓷合金试件浸泡后的表面自由能变化结果, 见表4。可见各代合金试件表面自由能浸泡后均有所增加, 但各代反复熔铸金铂烤瓷合金之间表面自由能比较差异均无显著性意义(P > 0.05)。

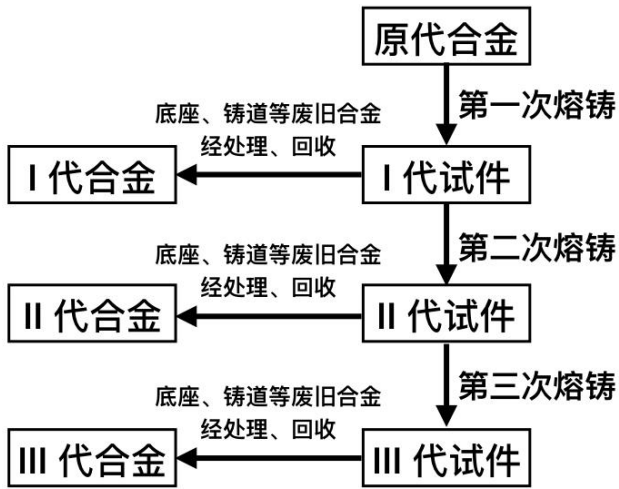


图1 金铂合金反复熔铸流程图

Figure 1 Schematic representation of recasting Au-Pt ceramic alloys

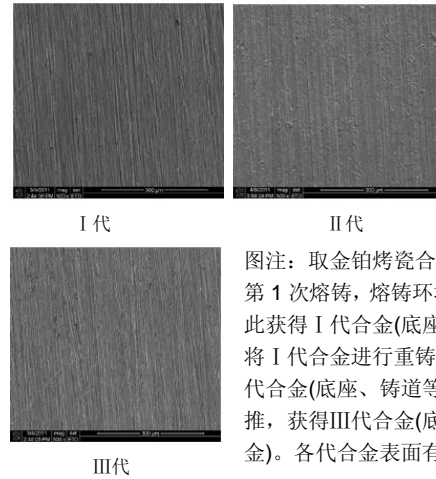


图2 扫描电镜观察各代金铂烤瓷合金试件浸泡前的表面形貌($\times 500$)
Figure 2 Surface topography of Au-Pt ceramic alloys at different generations under scanning electron microscope before immersion ($\times 500$)

图注: 取金铂烤瓷合金(原代合金), 进行第1次熔铸, 熔铸环境为真空加氩气, 以此获得I代合金(底座、铸道等废旧合金), 将I代合金进行重铸前处理, 以此获得II代合金(底座、铸道等废旧合金), 依此类推, 获得III代合金(底座、铸道等废旧合金)。各代合金表面有均匀的划痕。

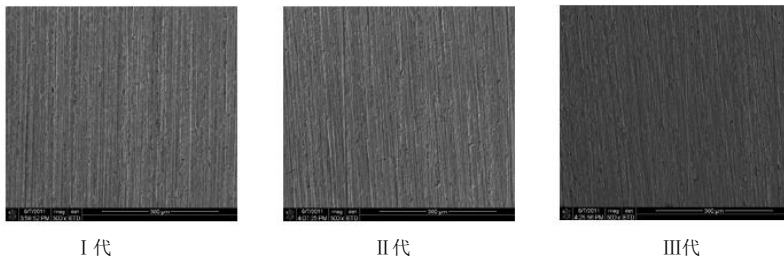


图3 扫描电镜观察各代金铂烤瓷合金试件浸泡7 d后的表面形貌($\times 500$)

Figure 3 Surface topography of Au-Pt ceramic alloys at different generations under scanning electron microscope after immersion for 7 days ($\times 500$)

图注: 取金铂烤瓷合金(原代合金), 进行第1次熔铸, 熔铸环境为真空加氩气, 以此获得I代合金(底座、铸道等废旧合金), 将I代合金进行重铸前处理, 以此获得II代合金(底座、铸道等废旧合金), 依此类推, 获得III代合金(底座、铸道等废旧合金)。各代合金试件表面无明显腐蚀痕迹, 各代合金试件间均无差异。

3 讨论 Discussion

据文献报道, 在口腔湿润的环境、适宜的温度、复杂多变的pH值及口腔微生物作用下^[6], 金瓷修复体会发生腐蚀, 镍铬合金最易于发生腐蚀, 钴铬合金次之, 纯钛耐腐蚀性能最优^[7]。一方面, 腐蚀会造成铸件表面局部缺陷, 导致应力集中和断裂; 更重要的是, 腐蚀导致释放的金属元素在长期接触组织后, 会引起细胞毒性、炎症反应和过敏反应等不良反应^[8]。因此, 耐腐蚀性是决定烤瓷合金能否应用于临床的重要性能指标之一。课题组前期研究已发现, 金铂烤瓷合金经过3次反复铸造后, 1-3代金铂烤瓷合金的化学成分^[2]、拉伸强度、0.2%屈服强度、延伸率及维氏硬度值等力学性能指标均未发生变化^[3]。

实验旨在研究金铂烤瓷合金反复熔铸后耐腐蚀性能的变化, 根据ISO10271:2011标准中牙科金属材料腐蚀实验方法^[4], 采用了配制的腐蚀溶液作为浸泡液, 主要成分为氯化钠和乳酸, 这同时也是唾液的主要成分, pH值为2.35是为了模拟龈沟中的局部酸性环境, 对合金为一更苛刻的环境。合金与介质接触时间的长短, 是影响合金元素析出的重要因素, 实验采取7 d是ISO10271:2011标准中牙科金属材料腐蚀实验方法中对静态浸泡实验所规定的时间^[4], 以模拟合金的短期抗腐蚀性能, 为金铂烤瓷合金的重新回收利用提供参考依据。

3.1 反复熔铸对金铂烤瓷合金离子析出结果的影响 此次实验中, 金铂烤瓷合金在pH值为2.35的浸泡液中浸泡7 d后, 有Fe、In和 Sn金属离子析出, 其中In的析出量占绝大部分, 而合金中Au、Pt、Pd、Ag、Ir等高含量贵金属元素均未检测到, 与Johnson等^[9]、Baucić等^[10]的研究一致。此次实验未检测到贵金属离子, 可能是因为贵金属较稳定, 离子释放量很小, 低于实验仪器的检测范围; 而In、Sn和Fe元素较不稳定, 容易发生腐蚀析出金属离子, 因此能检测到。同时也说明从贵金属合金中释放的元素与合金组成并不呈比例, 与Elshahawy等^[11]的研究结论一致。此次实验中, 各代金铂烤瓷合金之间的离子析出结果比较差异均无显著性意义。这是因为实验采用的是真空加氩气保护下的压力铸造方法, 在一定程度上避免了在空气环境中离心铸造条件下 O、N、C等杂质元素混入、显微缩孔的增加, 使得反复熔铸过程对金铂烤瓷合金的显微结构影响较小; 同时, 在反复熔铸过程中, 对金铂烤瓷合金耐腐蚀性起关键作用的Au、Pt、Pd等贵金属元素没有发生明显变化, 说明金铂烤瓷合金铸造性能较稳定。

3.2 反复熔铸对金铂烤瓷合金失重腐蚀速率的影响 大多数学者采用金属质量变化或者溶液中离子的浓度变化作为浸泡腐蚀方法的测量指标^[12-13]。此次实验选择合金质量变化作为检测指标, 失重法是检测合金腐蚀速率的基础,

较为可靠。此次实验研究结果表明, 金铂烤瓷合金经反复熔铸1-3次后, 其失重腐蚀速率无显著变化, 与离子析出结果一致。

3.3 反复熔铸对金铂烤瓷合金表面形貌、表面粗糙度的影响 牙科合金发生腐蚀后会形成粗糙的表面, 可用粗糙度Ra值反映合金的耐腐蚀性。有学者指出合金表面粗糙度会影响合金的耐腐蚀性能, 表面粗糙的金属会增加与体液接触的表面积, 增加细菌黏附, 促进金属元素的溶解, 降低金属的耐腐蚀性能^[14]。此次实验在浸泡前对所有试件进行打磨抛光, 以保证试件的表面粗糙度尽可能达到一致。I-III代金铂烤瓷合金浸泡在pH值为2.35的浸泡液中7 d后, 表面粗糙度均有增加, 然而各代合金之间的表面粗糙度比较差异无显著性意义($P > 0.05$), 即金铂烤瓷合金的反复熔铸对其粗糙度没有显著影响。Bollen等^[15]认为合金表面粗糙度会影响口腔内微生物的黏附与定植, 而表面粗糙度对细菌黏附和聚集影响的临界值是 $0.2 \mu\text{m}$ 。此次实验中, 各代金铂合金浸泡前后表面粗糙度值均小于 $0.2 \mu\text{m}$, 可以认为反复熔铸1-3次后金铂烤瓷合金熔铸的表面粗糙度仍可被临床接受, 并且对菌斑黏附影响较小。

3.4 反复熔铸对金铂烤瓷合金表面自由能的影响 Knorr等^[16]的研究表明, 合金中贵金属与非贵金属成分含量影响其表面自由能。有研究认为基质的表面自由能影响微生物与材料的最初黏附, 表面自由能低的微生物优先黏附在表面自由能低的基质上, 而表面自由能高的微生物易在表面自由能高的基质上黏附^[17]; 也有研究表明, 表面自由能越高材料的润湿性也越强, 从而能加速细胞的黏附^[18]。此次实验中, 在浸泡之前, 3代合金之间的表面自由能有显著差异, II代和III代合金的表面自由能比I代合金增高($P < 0.05$), 这可能是由于反复熔铸导致金铂烤瓷合金中的非贵金属含量下降, 使II代和III代合金的表面自由能发生改变。浸泡7 d后, 3代金铂烤瓷合金的表面自由能较浸泡前均增加, 但3代合金之间的表面自由能比较差异无显著性意义($P > 0.05$), 则表明与浸泡前的金铂烤瓷合金相比, 微生物更易黏附于浸泡后的表面, 但微生物的黏附还与材料表面粗糙度相关。此次实验合金表面粗糙度均属于可被临床接受的范围, 对微生物黏附影响较小。

综上所述, 此次实验表明, 经过重复熔铸1-3次并在pH值为2.35的浸泡液中浸泡7 d后, 3代金铂合金的离子析出及失重腐蚀速率未有显著增加, 表面形貌及粗糙度未有显著改变, 3代合金间的表面自由能亦无显著差异。经反复熔铸3次后, 金铂烤瓷合金的耐腐蚀性能没有明显变化, 这对金铂烤瓷合金重新回收利用于临床提供了参考依据。但此次实验依旧存在局限性, 参照ISO10271:2011中的标准^[4], 即牙科金属材料腐蚀研究中静态浸泡实验规定的7 d, 而口腔修复体在口内的时间往往持续数年至数十年, 短期实验结果并不能反映合金在口腔内的长期抗腐蚀性能, 关于合金中长期抗腐蚀性能的模拟, 目前课题组正在进一步研究。

致谢: 感谢福建医科大学附属口腔医院和福建医科大学口腔生物力学及美学研究中心各位老师同学的帮助。

作者贡献: 文章成文由陈熙完成, 实验设计和实验实施由施巧蕊完成, 实验方法的指导、审核、修改由郑明完成, 审核、批准由程辉完成。

经费支持: 该文章接受了“福建省科技攻关重点资助项目(2007Y0061)、福建省科技计划重点资助项目(2010Y0024)、福建省社会发展重大科技资助项目(2011Y4001)、福建医科大学附属口腔医院优先发展学科建设资助项目([2008]39号)”的资助。所有作者声明, 经费支持没有影响文章观点和对研究数据客观结果的统计分析及其报道。

利益冲突: 文章的全部作者声明, 在课题研究和文章撰写过程中不存在利益冲突。

写作指南: 该研究遵守国际医学期刊编辑委员会《学术研究实验与报告和医学期刊编辑与发表的推荐规范》。

文章查重: 文章出版前已经过专业反剽窃文献检测系统进行3次查重。

文章外审: 文章经小同行外审专家双盲外审, 同行评议认为文章符合期刊发稿宗旨。

生物统计学声明: 该文统计学方法已经福建医科大学生物统计学专家审核。

文章版权: 文章出版前杂志已与全体作者授权人签署了版权相关协议。

开放获取声明: 这是一篇开放获取文章, 根据《知识共享许可协议》“署名-非商业性使用-相同方式共享4.0”条款, 在合理引用的情况下, 允许他人以非商业性目的基于原文内容编辑、调整和扩展, 同时允许任何用户阅读、下载、拷贝、传递、打印、检索、超级链接该文献, 并为之建立索引, 用作软件的输入数据或其它任何合法用途。

4 参考文献 References

- [1] Vaillantcorroy AS, Corne P, De MP, et al. Influence of recasting on the quality of dental alloys: A systematic review. *J Prosthet Dent.* 2015; 114(2):205-211.
- [2] 王颖卉, 邱芬芳, 吴维青, 等. 真空充氮反复熔铸对烤瓷合金化学成分的影响[J]. *华西口腔医学杂志*, 2018, 36(2):174-177.
- [3] 程辉, 杨松, 李秀容, 等. 反复熔铸对金铂烤瓷合金力学性能影响的研究[J]. *华西口腔医学杂志*, 2013, 31(4): 412-414.
- [4] ISO10271:2011 Dentistry-Corrosion test methods for metallic materials [S]. BS Institution, 2011.
- [5] Lin H, Zhang H, Li X, et al. Treatment of multiple ceramic alloys before recasting. *J Prosthet Dent.* 2013; 110(1):29-40.
- [6] 杨智, 顾浩, 傅远飞. 可摘局部义齿支架用钴铬合金的腐蚀相关因素[J]. *口腔颌面修复学杂志*, 2017, 18(6):359-362.
- [7] 刘毓嘉, 余文珺. 有关牙科合金腐蚀的研究现状[J]. *口腔材料器械杂志*, 2017, 26(4):210-213.
- [8] Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *J Prosthet Dent.* 2000; 83(2):223-234.
- [9] Johnson A, Shiraiishi T, Al-Salehi SK. Ion release from experimental Au-Pt-based metal-ceramic alloys. *Dent Mater.* 2010; 26(7):682-687.
- [10] Baucić M, Celebić A, Stipetić J, et al. In vitro release of metal ions from a gold-platinum alloy in saliva-simulated conditions. *Coll Antropol.* 2003; 27 Suppl 2:91-98.
- [11] Elshahawy W, Watanabe I, Koike M. Elemental ion release from four different fixed prosthodontic materials. *Dent Mater.* 2009; 25(8):976-981.
- [12] 曾强, 李玉玲. 五种烤瓷合金在人工唾液中的离子析出研究[J]. *现代口腔医学杂志*, 2008, 22(6):621-623.
- [13] Peraire M, Martinez-Gomis J, Anglada JM, et al. Effects of re-casting on the chemical composition, microstructure, microhardness, and ion release of 3 dental casting alloys and titanium. *Int J Prosthodont.* 2007; 20(3):286-288.
- [14] Zhang S, Qiu J, Ren Y, et al. Reciprocal interaction between dental alloy biocorrosion and *Streptococcus mutans* virulent gene expression. *J Mater Sci Mater Med.* 2016; 27(4):78.
- [15] Bollen CM, Lambrechts P, Quirynen M. Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: a review of the literature. *Dent Mater.* 1997; 13(4):258-269.
- [16] Knorr SD, Combe EC, Wolff LF, et al. The surface free energy of dental gold-based materials. *Dent Mater.* 2005; 21(3):272-277.
- [17] Quirynen M, Marechal M, Busscher HJ, et al. The influence of surface free energy and surface roughness on early plaque formation. *An in vivo study in man.* *J Clin Periodontol.* 1990; 17(3):138-144.
- [18] Nakamura M, Hori N, Ando H, et al. Surface free energy predominates in cell adhesion to hydroxyapatite through wettability. *Mater Sci Eng C.* 2016; 62:283-292.