

磁控溅射技术制备 Ag/Ti6Al4V 在正畸牙齿托槽中的性能研究

张倨裴¹, 潘敬科¹, 程丽佳², 归艳华³, 王羽¹, 董志红^{1*}

¹成都大学机械工程学院 四川成都

²成都大学附属医院 四川成都

³四川亿诺森生物科技有限公司 四川成都

【摘要】采用磁控溅射技术在 Ti6Al4V 合金表面制备了具有抗菌性能的 Ag 涂层。通过扫描电子显微镜 (SEM), X 射线衍射仪 (XRD), 表面粗糙度仪、划痕试验仪, 显微硬度仪, 抗菌实验、生物相容性实验测试分析后, 评估了薄膜的微观结构、厚度、显微硬度、涂层结合力、抑菌性、生物相容性等, 其结果表明: Ag 粒子能均匀地沉积在钛合金基体表面, 粒径大小均一, 尺寸范围在 0.1-0.5 μ m, 涂层表面光洁, 粗糙度 Ra 为 0.032 \pm 0.005。涂层显微硬度为 255 \pm 4Hv, 微观下可观察到涂层和基体结合良好。当施加力进行划痕测试时, 45-50N 时涂层开始出现裂痕, 随着划痕仪施加力的增加, 涂层开始大面积脱落。在抗菌实验中, Ag 涂层在 48 小时, 抑菌范围在 0.4cm。该实验结果表明: 钛合金基 Ag 涂层通过磁控溅射技术制备, 可应用于加工正畸牙套, 同时能避免牙菌斑的产生。

【关键词】磁控溅射; 银涂层; 性能; Ti6Al4V

【基金项目】成都市科技局技术创新研发项目 (2021-YF0501871-SN); 成都市卫健委医学科研项目 (2021059)

Study on the Properties of Ag Coating based on Titanium Alloy by Magnetron Sputtering Technology for Orthodontic Teeth

Jupe Zhang¹, Jingke Pan¹, Lijia Cheng², Yanhua Gui³, Yu Wang¹, Zhihong Dong^{1*}

¹School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu

²School of Preclinical Medicine, Chengdu University, Chengdu

³Sichuan Innovation Biotechnology Co. Ltd, Chengdu

【Abstract】 Ag coating with antibacterial properties was prepared on Ti6Al4V alloy by magnetron sputtering technique. In the characterization process, the microstructure, thickness, microhardness, coating bonding force, surface roughness and antibacterial properties of the film were evaluated by SEM, XRD, surface roughness meter, scratch tester, microhardness tester, antibacteria test. The results showed that the Ag particles can be uniformly deposited on the surface of the titanium alloy matrix, and particle size was in the range of 0.1-0.5 μ m, surface roughness Ra was 0.032 \pm 0.005, microhardness value was 255 \pm 4Hv. The coating was bonded well with the substrate. Under the scratch force, in the range of 45-50N, the layer begins to crack. As the force applied increases, coating began to peel off. In the antibacterial test, the size of the inhibition zone was 0.4cm after 48 hours. These results indicated that titanium alloy based Ag coating was prepared by magnetron sputtering technology, which can be used in the processing of orthodontic braces, and also can avoid the dental plaque.

【Keywords】 Magnetron Sputtering; Silver Coating; Properties; Ti6Al4V

前言

正畸牙齿托槽往往是医用不锈钢, Cr-Ni 合金、

及钛合金等, 和其他材料相比, 钛合金因其较好的生物相容性、耐腐蚀性等优点在生物医学领域得到

了广泛的应用, 比如 Ti6Al4V^[1-4]。而口腔是一个菌群非常复杂的微环境, 在牙齿正畸过程中, 为了提高钛合金的抗菌性, 避免牙菌斑的产生, 采用合适的表面处理技术, 在不影响钛合金正常使用的情况下, 提高其抗菌性, 是临床上亟待解决的问题之一。

磁控溅射表面处理技术是一种新型的高速溅射方法, 具有制备温度低、附着力强、薄膜结构均匀致密等优点^[5-7]。其原理是将靶材置于高真空环境下, 利用离子源产生的离子束轰击靶材, 使得靶材中的原子和轰击后的小官能团溅射出来, 沉积到基体的方法。入射离子轰击靶表面会引发电子发射, 进而电子经阳极加速进入负辉光区, 产生辉光放电。

而银作为一种抗菌材料, 在 19 世纪就确定了抗菌活性, 到了 20 世纪, 被美国 FDA 认可。研究人员从不同价态到不同的粒径尺寸, 对银的理化特性、抗菌特性、生物安全性等进行详细的研究, 在医学、生物学、环境保护等领域得到了广泛的应用, 尤其是在烧伤外科、妇科、口腔等临床医疗中^[8-10], 越来越多的银基医用产品在使用和开发。但是由于其价态和粒径尺寸, 影响着材料的生物安全性, 高价的银离子抗菌性远大于低价态, 纳米银抗菌性远大于常规粒径尺寸的银, 但是, 前者的毒性也远大于后者, 现在较多的研究者对纳米银进行研究, 证实其较大的比表面积, 杀菌性远大于常规的银粒子, 但较小的粒径尺寸, 容易进入人体的细胞, 对人体造成伤害, 这些对于银的使用, 均带来诸多问题^[11,12]。本研究基于 Ag 的抗菌特性和生物相容性, 采用磁控溅射技术, 制备钛合金银基涂层, 用于医疗中的牙齿矫正及相关的牙套开发。其原理是将银原子激发, 直接溅射在钛合金基体上, 获得银基涂层^[6]。通过评估涂层和基体的结合、成分、显微结构和抗菌性分析, 探讨其银基钛合金涂层的特性, 以期用于口腔牙科领域。

1 材料和方法

1.1 薄膜的制备

使用 Ti6Al4V 作为基体进行薄膜沉积。方法是将样品切割、打磨、抛光 (尺寸: 16*16*2mm)、丙酮和乙醇中分别超声清洗 10min, 在 80°真空烘箱中干燥备用。采用 SD-550 超高真空磁控溅射设备, 将样品放在入舱室, 烘干、抽真空至 0.4Pa, 当达到需要的真空度后将磁控溅射基片台升温到 50°C, 保

温 10 分钟后, 再继续升温, 直到温度达到 200°C 保温。对样品进行预溅射, 溅射功率为 80W, 采用直流电压。然后通入高纯 Ar, 采用射频电源, 进行加热溅射, 基台的转速为 30r/min, 功率为 80w, 气压为 0.4Pa, 真空保温, 保持基体和靶材之间的距离为 5cm, 溅射时间为 30min。采用的靶材为纯度为 99.99%Ag 靶材。

1.2 样品性能及表征

用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab9KW)对样品物相结构进行分析, 扫描角度为 10-90°, 扫描速率为 8°/min。采用扫描电子显微镜 (SEM, JSE-6700F) 进行涂层的显微形貌观察; TR200 型表面粗糙度仪测试其表面粗糙度; 5112 型维氏硬度计测试其涂层硬度; 使用 WS2005 自动划痕测量仪测试涂层和基体的结合力, 金刚石压头尖端半径为 0.2mm, 动态载荷加载范围为 0-150N, 加载速率为 10N/min; 采用涂布方式进行抗菌试验测试, 具体的操作流程如下: 按照牛肉膏 3g、蛋白胨 5g、氯化钠 10g、琼脂 10-20g 在 1000ml 的水下配置营养液。称取相应质量的营养成分于烧杯中。在电炉上加热, 将固体融化。调节 pH 在 7.0-7.2 左右。高压蒸汽灭菌。将配置好的培养液倒入锥形瓶中在 121°C 下灭菌 20min。高压蒸汽灭菌后, 将营养液冷却至 50°C 左右, 在紫外和酒精灯下倒平板。用涂布棒在酒精灯旁进行涂布。将 Ti6Al4V 和 Ag/Ti6Al4V 样品放在紫外下灭菌一小时, 分别放入含有金黄色葡萄球菌悬液与涂层表面接触, 在 12h、24h、48h 后分别拍照观察抑菌圈的形成。

2 结果与讨论

2.1 组分和形貌分析

涂层的组分通过 XRD 谱图测试如图 1 所示, 2θ 对应的主要的特征峰分别为 38.2°、44.3°、64.5° 和 77.4° 的位置, 对应的银晶面分别是 (111) (200) (220) (311), 跟 JCPD-4783 银卡片对比, 各个衍射峰均一致, 且各个衍射峰尖锐, 表明银获得了较好的结晶。最强的衍射峰在 38.2°, 表明六方银结构的晶粒沿(111)方向择优生长, 表现为多晶结构^[13]。其涂层的微观结构通过 SEM 如图 2 所示, 可以看出钛合金表面形成一层均匀致密的涂层, 高倍下 (图 2b) 可观察到粒径大小均一, 晶粒均匀的铺展开, 粒径尺寸在 0.1-0.5 μm , 从断口的形貌看, (图 2c)

Ag 均匀的铺展开, 并和基体结合较好, 没有大的缝隙, 粒径均匀铺展, 粒子和粒子之间的碰撞, 结合致密, 表现出层状结构, 粒子之间出现了沟槽, 这种沟槽, 可捕获细菌, 遇到了银的大表面, 从而可抑制细菌生长^[14]。涂层平均厚度为 2.5 μm , 还有微小的凹坑, 这可能由于基体在抛光时有微划痕所致, 影响了银粒子和基体结合。进一步银涂层表面粗糙度的测试, 涂层的 Ra 值平均为 0.032 \pm 0.005, 一定表面的光洁度, 在正畸牙套使用中可减少口腔细菌的黏附。

2.2 力学性能分析

通过显微硬度仪测试涂层的硬度值, 随着力学性能的增加, 当施加 20kg 力时, 表现出最大的力学强度, 其平均值为 255 \pm 4Hv。而涂层和基体之间的结合强度, 采用划痕仪测试技术, 如图 3 所示, 随着施加力的增加, 涂层由暗逐渐变亮, 最后露出钛合金基体。在这个过程中, 当施加力在 45-50N 时, 涂层显示出微裂痕, 当施加力在 100-105N 时, 涂层出现大块剥落, 钛合金基体显现, 且显现的面积随着施加载荷的增加而增大, 当施加的最大临界载荷达到 150N, 此时计算机显示最强的信号。

2.3 抑菌试验

图 4 是未镀银的钛合金和镀银的钛合金放入含有金黄色葡萄球菌悬液与涂层表面接触, 在 12h、24h、

48h 后分别拍照观察抑菌圈, 图中红色圈表示的是镀银的钛合金在细菌培养皿中图示 (a,b,c) 及对应的将样品取走后测试其尺寸大小 (a1,b1,c1)。钛合金样品的尺寸为 1.6cm, 随着时间的推移, 未镀银的钛合金周围均匀布满了菌落, 而镀银的基体, 随着时间延长, 抑菌圈范围逐渐增大, 尺寸从 1.8cm 至 2.0cm, 抑菌范围在 0.2-0.4cm 之间, 涂层表现出良好的抑菌效果。这一结果也说明了物理效应在抑菌效果中起着重要的作用, 银的大粒径尺寸以及晶粒和晶粒之间的沟槽适合捕获微米级的金黄色葡萄球菌, 从而抑菌性增强。银具有较高的生物抗菌活性, 因为价态不同, 抗菌性能也不同, 高价态的银有较强的还原势, 跟氧结合能力也强, 抗菌性能也高, 但是稳定性较差, 而低价态的银, 稳定性好但是抗菌能力弱, 抗菌能力的强弱依次为 Ag(III) > Ag(II) > Ag(I) > Ag(0)。对于银离子 Ag(I), 尽管表现出较好的抗菌性, 但是用量不能超过 1%, 否则会诱发人体的过敏反应等; 而金属银 Ag(0) 是最稳定的抗菌材料^[15]。本研究采用磁控溅射技术, 把金属银在高速状态下, 溅射到钛合金基体表面上, 不但提高了材料的结合性, 银也以金属银 Ag(0) 的形式存在, 粒径尺寸在 0.1-0.5 μm , 在有效的抗菌性同时, 也降低了银的毒性, 同时, 金属银的离子化程度也降低, 安全性也得到了提高。该种技术方法能有效的提高钛合金的抗菌性, 更加有利于在口腔正畸中的应用。

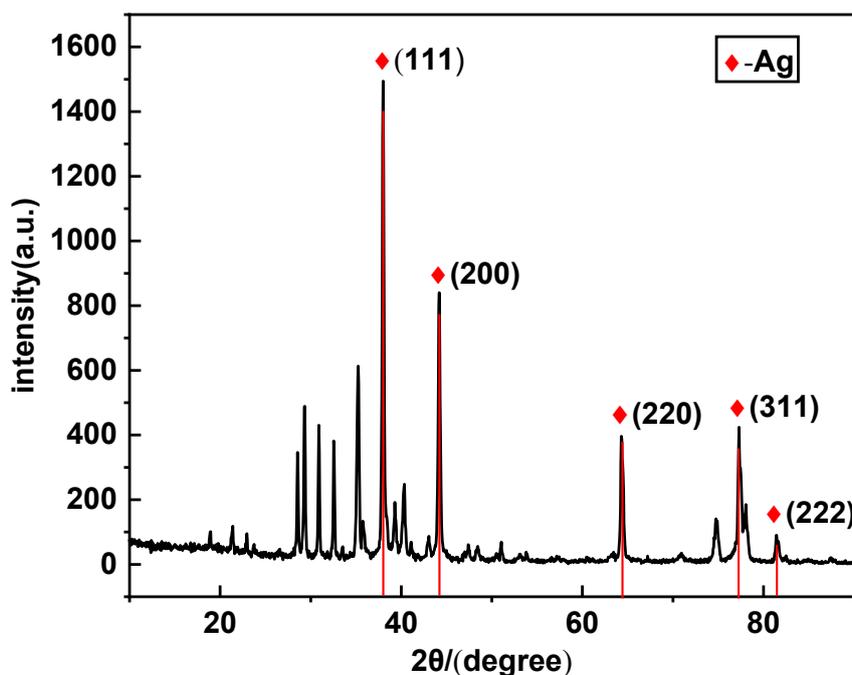


图 1 Ti6Al4V 基体表面沉积的 Ag 涂层的 XRD 图谱

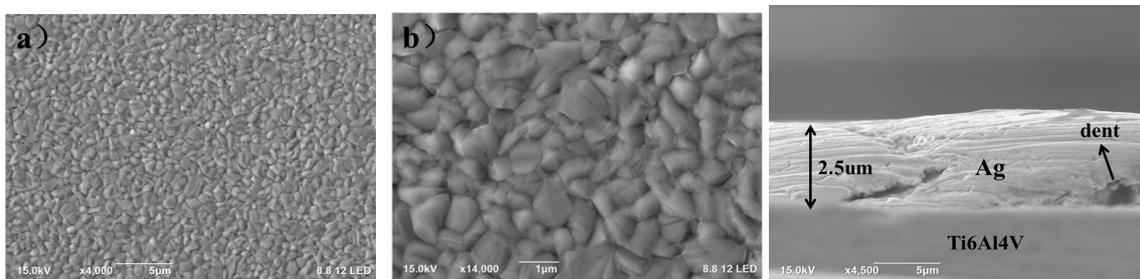


图 2 Ti6Al4V 基体表面沉积的 Ag 涂层(a)及相应的放大图(b)及横断面的 SEM 形貌(c)

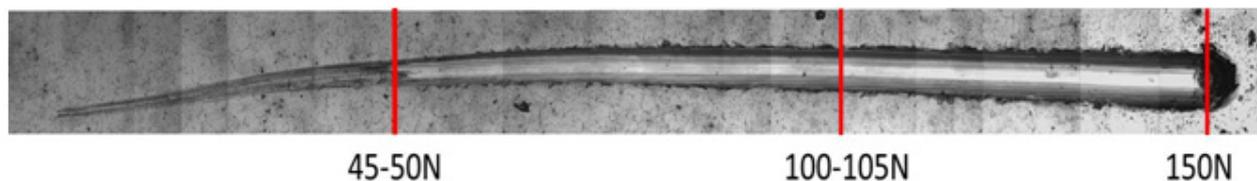


图 3 Ti6Al4V 基体表面沉积的 Ag 涂层显微力学硬度及划痕的显微图

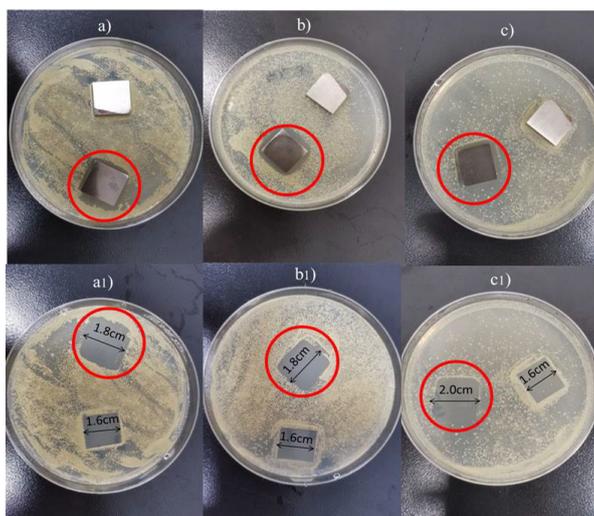


图 4 不同时间内 Ag/Ti6Al4V 涂层(画圈)的抑菌图 a)12h、b)24h、c)48h

4 结论

(1) 通过磁控溅射技术获得的 Ag 基钛合金涂层, 粒径尺寸在 0.1-0.5 μm , 且粒径大小均一, 表面光洁, 涂层和基体结合良好;

(2) 涂层的显微硬度值较高, 结合力在 45-50 N 之间, 基体和涂层的结合力满足临床上的需要;

(3) 和没有镀银的钛合金相比, 银涂层有较好的抑菌性, 在正畸牙套中, 可有效的抑制牙菌斑的产生。

参考文献

[1] PERETTI V, FERRARIS S, GAUTIER G, et al. Surface treatments for boriding of Ti6Al4V alloy in view of a

pplications as a biomaterial[J]. Tribology International, 2018,126:21-28.

[2] LUO J S, GUO S, LU Y J, et al. Cytocompatibility of Cu-bearing Ti6Al4V alloys manufactured by selective laser melting[J]. Materials Characterization, 2018,143:127-136.

[3] SIMSEK I, OZYUREK D. An investigation of the effect of high-energy milling time of Ti6Al4V biomaterial on the wear performance in the simulated body fluid environment[J]. Powder Metallurgy, 2017,60(5):384-392.

[4] CUADRADO A, YANEZA, MARTEL O, et al. Influence of load orientation and of types of loads on the mech

- anical properties of porous Ti6Al4V biomaterials[J]. *Materials & Design*,2017,135: 309-318.
- [5] GUDMUNDSSON J T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges[J]. *Plasma Sources Science and Technology* ,2020,29(11):113001.
- [6] STEPHEN M R. Magnetron sputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*,2020,38(6):060805.
- [7] STAGON S P, HUANG H. Syntheses and applications of small metallic nanorods from solution and physical vapor deposition[J].*NanotechnologyReviews*. 2013,2(3):259-267.
- [8] SIKDER P, BHADURIS B, OOG J L, et al. Silver (Ag) doped magnesium phosphate microplatelets as next-generation antibacterial orthopedic biomaterials[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*,2019,108(3):976-989.
- [9] KUMAR S S D, RAJENDRAN N K, HOURELD N N, et al. Recent advances on silver nanoparticle and biopolymer-based biomaterials for wound healing applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*,2018,115: 165-175.
- [10] BAPAT R A, CHAUBAL T V, JOSHI C P, et al. An overview of application of silver nanoparticles for biomaterials in dentistry[J]. *Materials Science and Engineering: C*,2018,91:881-898.
- [11] XU L, WANG Y Y, HUANG J, et al. Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety [J]. *Theranostics*,2020,10(20): 8996-9031.
- [12] ROHDE M M, SNYDER C M, SLOOP J, et al. The mechanism of cell death induced by silver nanoparticles is distinct from silver cations[J]. *Particle and Fibre Toxicology*, 2021,18(37):1-24.
- [13] HAO H L, LI H H, WANG S, et al. Epitaxial growth of Ag Cu bimetallic nanoparticles via thermal evaporation deposition[J]. *Applied Surface Science*,2020,505,143871.
- [14] UNG J S, KO S J, LEE H B, et al. Hierarchical Ag Nanostructures Fabricated from Silver Coordination Polymers for Antibacterial Surface[J]. *Polymers*,2019,11(1):155-166.
- [15] LANSDOWN A B. Silver I. Its antibacterial properties and mechanism of action. *Journal of Wound Care*, 2002, 11(4), 125-130.

收稿日期: 2022 年 8 月 26 日

出版日期: 2022 年 10 月 13 日

引用本文: 张倨裴, 潘敬科, 程丽佳, 归艳华, 王羽, 董志红, 磁控溅射技术制备 Ag/Ti6Al4V 在正畸牙齿托槽中的性能研究[J]. *国际口腔科学研究*, 2022, 1(3) : 1-5

DOI: 10.12208/j. iosr.20220023

检索信息: RCCSE 权威核心学术期刊数据库、中国知网 (CNKI Scholar)、万方数据 (WANFANG DATA)、Google Scholar 等数据库收录期刊

版权声明: ©2022 作者与开放获取期刊研究中心 (OAJRC) 所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS