

# 脉冲偏压对镍钛牙弓丝相变点温度的影响

童丽萍<sup>1,2</sup> 傅劲裕<sup>1</sup> 罗哲民<sup>1</sup> 胡楠<sup>2</sup> 王怀雨<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(深圳市中科摩方科技有限公司 深圳 518114)

<sup>2</sup>(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

**摘要** 错牙合畸形是世界各国均呈较高发病率的口腔疾病,表现为牙列、颌骨和颅面的畸形,口腔正畸是目前最有效的治疗方法。正畸牙弓丝是正畸治疗中的关键部件,而镍钛牙弓丝因具有形状记忆和超弹性性能在牙齿正畸中得到广泛使用。随着临床应用对牙弓丝提出新的性能需求,新型表面涂层也不断涌现。在镍钛牙弓丝表面引入氮化钛涂层可降低表面摩擦系数和摩擦力、提高耐磨性与生物安全性。物理气相沉积是工业上常用的氮化钛制备技术,但镍钛丝的相变点温度对周围环境温度变化敏感。为避免物理气相沉积过程中升温造成镍钛牙弓丝形状记忆效应和超弹性性能丢失,该研究将传统靶台上加载的直流偏压替换为脉冲式负偏压,可降低离子的注入沉积能量,为保留镍钛牙弓丝的优异力学性能创造条件。通过调整靶台加载负偏压的频率和占空比制备得到不同氮化钛涂层的镍钛牙弓丝,并比较其宏观和微观形貌、相变点温度发现,低频、低占空比处理条件制备的氮化钛涂层-镍钛牙弓丝更适合于临床应用。

**关键词** 口腔正畸; 镍钛牙弓丝; 脉冲负偏压; 氮化钛涂层

中图分类号 TG 156 文献标志码 A

## The Influence of Pulse Bias Frequency on the Transformation Temperature of Nickel Titanium Dental Arch Wire

TONG Liping<sup>1,2</sup> FU Jinyu<sup>1</sup> LUO Zhemin<sup>1</sup> HU Nan<sup>2</sup> WANG Huaiyu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(China Morefound Technology Ltd., Shenzhen 518114, China)

<sup>2</sup>(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

**Abstract** Patho-occlusion, which is characterized by the abnormalities of denture, jaw and craniofacial region, is an oral disease with high incidence in all countries. Orthodontics has been widely employed for the treatment of patho-occlusion, during which the nickel-titanium (NiTi) arch wires with shape memory and superelastic properties play a vital role. With the great development of manufacture technology and clinical applications, surface coatings such as titanium nitride (TiN) have been introduced onto the NiTi arch wires for lower frictional coefficient, better wear resistance and greater biocompatibility. In particular, physical vapor deposition (PVD) is the most common method for TiN coating, but the transformation temperature of target

收稿日期: 2018-04-07 修回日期: 2018-05-20

基金项目: 深圳市海外高层次人才孔雀团队项目(KQTD2016030111500545); 中国博士后科学基金资助项目(2017LH039)

作者简介: 童丽萍(通讯作者), 博士, 副研究员, 硕士研究生导师, 研究方向为医用材料表面功能化, E-mail: lp.tong@siat.ac.cn; 傅劲裕, 博士, 研究方向为等离子体设备研制与等离子体技术应用; 罗哲民, 工程师, 研究方向为金属材料表面处理; 胡楠, 博士后, 研究方向为冶金与金属材料制备; 王怀雨, 博士, 研究员, 博士研究生导师, 研究方向为智能医用材料研发。

NiTi wires will be greatly affected during the conventional PVD process. Here in this study, the direct current bias of conventional PVD process was changed to pulsed negative bias for fabricating TiN coating, which could retain the shape memory and superelastic properties of target NiTi wires by avoiding temperature rise. Different TiN coated NiTi arch wires were prepared by adjusting the frequency and duty cycle of negative bias, and the morphology and transformation temperature of various samples were systematically investigated. The results reveal that the PVD process with lower frequency and duty cycle is more suitable for the preparation of TiN coated NiTi arch wires and better clinical applications can be anticipated.

**Keywords** orthodontics; nickel-titanium arch wire; pulse negative bias; titanium nitride coating

## 1 引 言

错牙合畸形是世界各国均呈较高发病率的口腔疾病。这种发育畸形是在儿童的生长发育过程中,由先天的遗传因素或后天的环境因素,如疾病、口腔不良习惯和替牙障碍等导致的牙列、颌骨和颅面的畸形。它不但影响面部美观,也影响颌颌功能。随着人们生活水平的提高,不仅是少儿,越来越多的成年人也在进行正畸治疗。

在口腔正畸治疗中,正畸牙弓丝是矫治器中产生力量的关键部件,对达到尽可能好的牙合关系、保持愈后稳定以及增加面部美观这三大矫治目标起着决定性的作用。镍钛(Nickel-Titanium, NiTi)正畸牙弓丝因具有形状记忆和超弹性性能,并且能在较长一段时间内持续保有力学特性而在牙齿正畸中得到广泛使用<sup>[1,2]</sup>。很长一段时间内,对 NiTi 牙弓丝的研究多集中在其临床应用中遇到的口腔学问题开展,但随着临床应用对牙弓丝提出新的性能需求,新型 NiTi 牙弓丝的探索工作,如镍钛基合金材料的制造<sup>[3-6]</sup>、表面新型涂层和制备技术的发展<sup>[7-10]</sup>也不断涌现。

氮离子注入沉积 NiTi 合金表面并形成氮化钛(Titanium Nitride, TiN)涂层是一种受到广泛关注的表面处理<sup>[11]</sup>。在 NiTi 合金表面引入 TiN 涂层是为了降低表面硬度、表面摩擦系数和摩擦力,提高磨损/耐磨性,增加耐腐蚀性以及提高

生物相容性。这些特性对于正畸牙弓丝而言,具有重要的临床应用价值。例如,降低牙弓丝与托槽间的摩擦系数和摩擦力,可为待矫形牙齿提供足够的移动和重排<sup>[7]</sup>;氮化后的表面能增加镍钛基材的耐腐蚀性<sup>[12]</sup>、提高使用过程中的生物安全性<sup>[13]</sup>等。

口腔金属材料表面的氮化方法有多种,如物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)、化学处理和热处理等。其中,PVD 因其可采用技术的多样性、高效性和清洁性,是当前工业应用最多的方法。多种 PVD 技术,如离子镀<sup>[14,15]</sup>、阴极电弧<sup>[16,17]</sup>、磁控溅射<sup>[18,19]</sup>、电弧离子镀<sup>[20,21]</sup>、等离子体浸没离子注入<sup>[22,23]</sup>和离子注入<sup>[24,25]</sup>等均被用于医用金属材料的表面 TiN 涂层制备。

然而, NiTi 合金独特的形状记忆效应(Shape Memory Effect)和超弹性(Superelastic Effect)形成机理限制了很多 TiN 涂层制备方法在其上的应用。顾名思义, NiTi 合金是由镍(Ni)和钛(Ti)组成的二元合金,该合金在受到温度和机械压力的影响时存在 3 种不同的晶体结构相,即奥氏体相、R 相和马氏体相。其中,马氏体相是温度相对较低(低于马氏体相结束温度  $M_s$ )或加载外力时的状态,具有较好的延展性和超弹性,但形状不太稳定;而奥氏体相则相反,是温度较高(高于奥氏体相开始温度  $A_f$ )或去载荷时的状态,该

相因失去超弹性, 故形状稳定。一方面, 马氏体相的可逆转变是 NiTi 合金具有形状记忆效应和超弹性的结构基础<sup>[26]</sup>。另一方面, NiTi 合金的相变点温度  $A_f$  和  $M_s$  受环境温度影响非常大, 如退火处理可使相变点温度显著提高<sup>[27]</sup>。在 PVD 处理, 尤其是离子注入、离子镀等处理过程中, 离子会被加速并轰击待处理 NiTi 合金, 并因能量沉积引起 NiTi 合金基材温度的急速升高<sup>[28]</sup>, 结果会导致涂层制备后的 NiTi 合金相变点温度升高, 在口腔温度下转变为奥氏体, 失去形状记忆效应和超弹性。如何在 PVD 处理过程中保持较低处理温度, 不影响 NiTi 牙弓丝的形状记忆效应和超弹性, 同时又能在表面获得结合力较高的 TiN 涂层, 是本研究的研究重点。

本研究以多弧离子镀作为 NiTi 正畸牙弓丝表面 TiN 涂层的制备方法。与已有研究不同的是, 本文在靶台上加载脉冲式负偏压代替传统的直流电源偏压, 可降低处理过程中离子的注入和沉积能量, 为保留 TiN-NiTi 牙弓丝的优异力学性能和超弹性创造条件。此外, 本研究还分析了不同脉冲加载条件下 TiN-NiTi 牙弓丝的相变点温度, 探讨影响涂层制备过程中 NiTi 基材相变点温度发生改变的可能原因, 为新型 NiTi 牙弓丝的开发提供技术参考和理论依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 涂层制备前准备

超弹性 NiTi 正畸牙弓丝 (埃蒙迪 A-W-SE022001, 镍钛卵圆型超弹圆丝, 直径 0.51 mm) 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗 10 min, 氩气吹干备用。由于离子镀多采用视距的线性注入方式, 而牙弓丝具有多面性, 为保证对卵圆丝处理的均匀性, 本研究设计了一组可旋转固定支架: 将准备好的样品放置于可旋转靶台上并固定在该支架上。处理过程中, 样品随靶台

公转的同时还可实现自转, 从而保证处理过程中牙弓丝的各面均能受到均匀处理。

### 2.2 TiN 涂层制备工艺

本文以多弧离子镀作为 NiTi 正畸牙弓丝表面 TiN 涂层的制备方法。处理中涉及到的等离子体源包括钛离子、氩等离子体和氮气等离子体。处理装置如图 1 所示, 处理开始时真空室抽真空至  $1 \times 10^{-2}$  Pa, 以 20 sccm 的流量通入氩气, 加直流负偏压到 -500 V 进行溅射清洗 10 min; 随后以 60 A 的弧源电流启动钛弧, 处理 15 min 后缓慢通入氮气。其中, 氮气的流量以 5 sccm/min 的速度逐渐加大, 最终达到 20 sccm。加载于靶台上的脉冲偏压分别为 2 kHz 和 6 kHz, 通过控制脉冲的持续时间分别调整占空比至 20% 和 40% 处理样品, 总处理时间统一为 40 min, 靶台旋转速度为 60 rpm。处理参数和实验分组情况如表 1 所示。

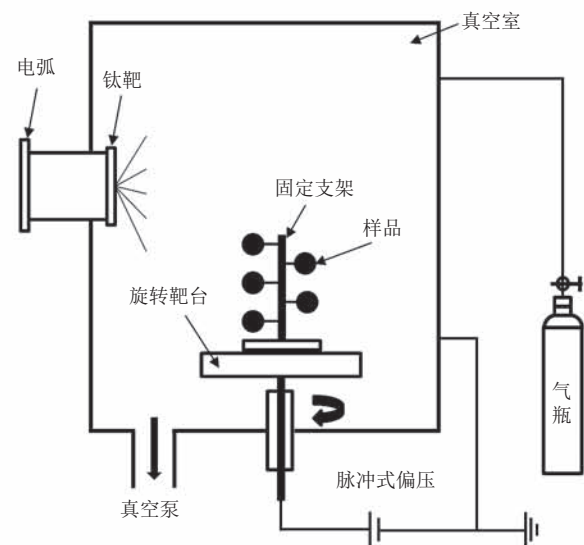


图 1 电弧离子镀处理设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of arc ion plating equipment employed in this study

### 2.3 材料表征

处理前后的 NiTi 正畸牙弓丝通过拍照比较其外观 (NIKON D5200)。光学显微镜 (Olympus BX53M) 放大 100 倍用于观察牙弓丝表面的微

表 1 电弧离子镀处理镍钛牙弓丝参数与实验组命名

Table 1 The arc ion plating parameters used in present work and naming

实验分组	真空度 (Pa)	钛弧电流 (A)	靶台偏压 (V)	靶台频率 (kHz)	占空比 (%)	处理时间 (min)
NiTi 牙弓丝	$1 \times 10^{-2}$	0	0	0	0	40
TiN-NiTi-1	$1 \times 10^{-2}$	60	-100	2	20	40
TiN-NiTi-2	$1 \times 10^{-2}$	60	-100	6	40	40

结构和涂层的覆盖情况。电镜照片由扫描电子显微镜 (SEM, NOVA NANOSEM 430) 拍摄, 具体条件为: In Lens 模式, 加速电压 8 kV, 放大倍数 1 000 倍。其中, 电镜扫描前样品需做喷金处理。扫描电子显微镜附带的能谱仪 (Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive Spectrometer, SEM/EDS) 被用来检测不同样品表面的元素组成和含量。每组样品表面取 6~7 个点做点分析, 并取平均值。

各组不同处理的 NiTi 牙弓丝相变点温度通过差示扫描量热仪 (DSC, 美国 TA, Q20) 来检测。以氮气氛围作保护, 通入氮气的流速为 50 mL/min。升温 and 降温速度均为 10°C/min, 具体过程为: 首先, 以 10°C/min 降温至 -80°C 或 -60°C, 保温 1 min; 然后, 以 10°C/min 升温至 80°C 或 100°C, 保温 1 min; 最后, 再以 10°C/min 降温至 -80°C 或 -60°C。实验过程使用差示扫描量热仪测定并记录热流量值。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同处理后镍钛牙弓丝的外观

不同组 NiTi 牙弓丝外观如图 2 所示, 左侧 NiTi 牙弓丝为抛光后的钛合金金属原色, 具有金属光泽。TiN 涂层涂覆后 (TiN-NiTi-1、TiN-NiTi-2) 外观则变为浅金色和暗金黄色。其中, 高频率脉冲组 TiN-NiTi-2 呈现出暗金黄色, 并失去 NiTi 牙弓丝原有的金属光泽; 而低频组 TiN-NiTi-1 颜色介于两者之间, 呈浅金色, 并保有金属光泽。表明靶台上频率的增加以及占空比的提

高, 可提高注入沉积过程中总的注入量, 最终所制备 TiN 涂层厚度有所增加。外观即体现为牙弓丝表面颜色加深, 逐渐失去金属光泽 (TiN-NiTi-2)。

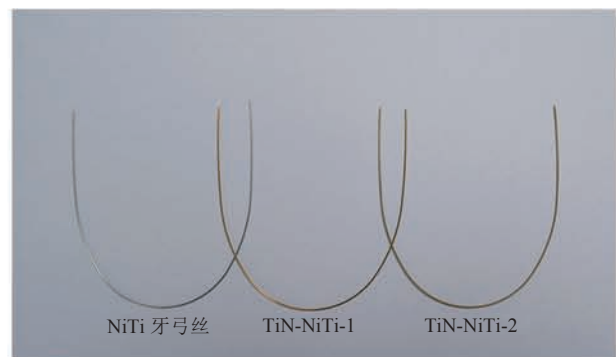


图 2 不同电弧离子镀处理前、后镍钛牙弓丝外观比较

Fig. 2 Comparison of the macroscopic observation for different NiTi dental arch wires before and after arc ion plating

#### 3.2 TiN-NiTi 牙弓丝表面涂层的覆盖情况和均匀度

通过光学显微镜对 TiN 涂层涂覆前、后的牙弓丝表面涂层覆盖情况和均匀度进行初步判断。从图 3 可知, 所制备涂层的均匀性都很好, 表面无颗粒聚集引起的凹凸不平或因处理不完全、涂层厚度不够引起的基材裸露。NiTi 牙弓丝 (图 3(a)) 表面有条状沟壑, 这种结构特点与 NiTi 丝材的拉制工艺及牙弓丝成型后的抛光工艺有关。而 TiN 涂层覆盖后 (图 3(b、c)) 丝材表面的沟壑数量减少、深度减小, 随着涂层厚度的增加表面粗糙度进一步降低。推测在 TiN 涂层制备过程中 TiN 优先注入和沉积在沟壑位置, 可降低原基材表面的粗糙度。

### 3.3 不同牙弓丝表面的微观形貌和组成分析

进一步借助扫描电镜观察 TiN 涂层涂覆前、后样品表面的微观形貌并做表面化学组成分析, 结果如图 4 和表 2 所示。与光学显微镜观察的结果一致, 未处理的 NiTi 牙弓丝(图 4(a))表面粗糙度较大, 呈平行沟壑结构, 而随着 TiN 涂层的涂覆以及涂层厚度的增加(图 4(b、c)), 表面粗糙度逐渐降低, 尤其是沟壑状缝隙被逐渐填满, 直至表面较平整。原 NiTi 牙弓丝表面沟壑的存在会增加丝材与托槽间的摩擦力, 而 TiN 涂覆后更为光滑的表面可降低表面的摩擦系数、减少正畸过程中牙弓丝和托槽的摩擦力, 提高矫治效果<sup>[29]</sup>。

通过 SEM/EDS 的元素组成分析来表征牙弓丝表面所制备的 TiN 涂层的含量, 结果如表 2 所示。随着靶台加载偏压频率和占空比的提高, 表面钛(Ti)和镍(Ni)元素的质量百分比逐渐下降,

同时氮(N)的含量逐渐增加。这也间接证明在原 NiTi 丝表面有含氮涂层的形成。结合钛元素和镍元素质量百分比变化的幅度来看, TiN 涂层处理后钛元素的百分含量有所增加, 这与 TiN 的制备工艺有关。目标基材上 Ti 离子与 N 离子共同注入沉积, 在引入 N 离子的同时也额外增加了 Ti 离子的含量。以上数据均表明, 经过注入沉积处理后, 在 NiTi 牙弓丝表面有 TiN 涂层形成, 并且随着靶台频率的增加和占空比的提高, TiN 涂层在表面所占比例也有所增加。

### 3.4 脉冲频率对镍钛牙弓丝相变点温度的影响

NiTi 合金的相变点温度对其超弹性和形状记忆性的发挥具有决定性的作用。无论何种处理方式, 对相变点温度的影响都是必须检验的参数。对于牙弓丝产品而言, 奥氏体相变结束温度( $A_f$ )尤为重要。NiTi 牙弓丝的  $A_f$  点是否接近口腔温

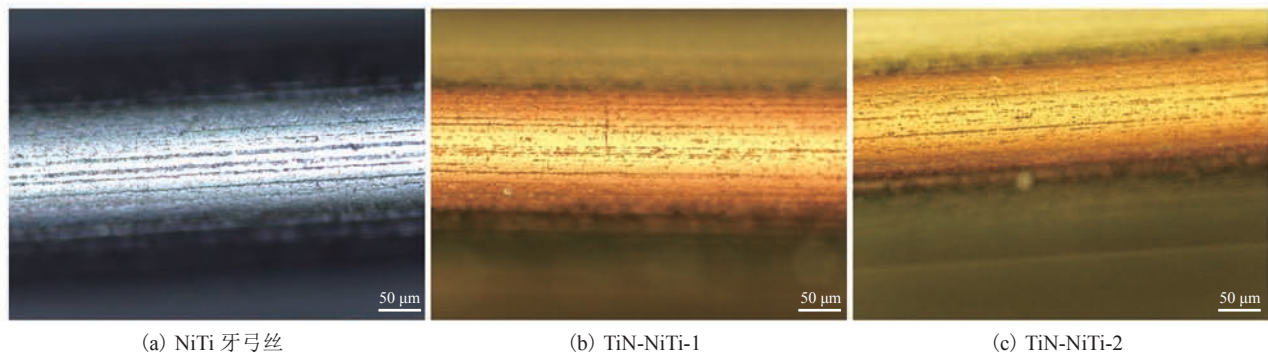


图 3 光镜下观察氮化钛涂层在镍钛牙弓丝表面的覆盖情况和均匀性

Fig. 3 The coverage and uniformity of TiN coatings on the surface of NiTi arch wires observed by optical microscope

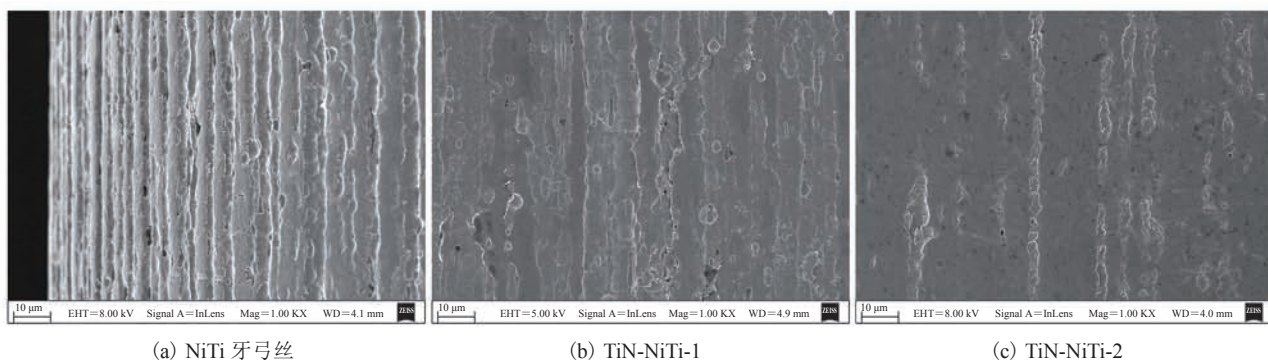


图 4 扫描电镜观察镍钛牙弓丝及氮化钛涂层覆盖后表面的微观形貌

Fig. 4 The microstructure of untreated and TiN coated NiTi arch wires

表 2 不同处理镍钛牙弓丝表面的元素组成分析

Table 2 Surface element compositions of different NiTi arch wires

实验分组	Ti		Ni		O		N	
	At (%)	Wt (%)	At (%)	Wt (%)	At (%)	Wt (%)	At (%)	Wt (%)
NiTi 牙弓丝	45.81	43.18	40.13	51.90	14.06	4.92	0	0
TiN-NiTi-1	40.06	47.05	35.74	49.24	3.27	1.55	20.93	2.16
TiN-NiTi-2	36.26	45.03	27.33	41.61	2.12	0.90	34.29	12.46

注: At(%)为原子百分比; Wt(%)为质量百分比

度决定了其在口腔正畸时是否具有优良的矫治效果。

利用差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimetry)测定处理前后 NiTi 牙弓丝的  $A_f$  点温度,结果如图 5 所示。图 5(a)显示,未经任何处理的 NiTi 牙弓丝  $A_f$  点温度为  $(15.0 \pm 5.0)^\circ\text{C}$ 。经过 TiN 涂层处理后,  $A_f$  点温度均有所升高,特别是在高频脉冲组中,  $A_f$  点温度为  $(40.0 \pm 6.5)^\circ\text{C}$ (图 5(c)),低频脉冲组的  $A_f$  点温度则处在前两者之间,为  $(21.0 \pm 4.3)^\circ\text{C}$ (图 5(b))。

TiN 涂层以及处理条件对 NiTi 牙弓丝相变点温度的影响可能源自处理过程中基体材料的升温 and TiN 涂层的作用。目前普遍认为,当 Ni 元素含量一定时, NiTi 合金处理过程中温度的变化对相变点温度影响最为显著。Gherghescu 等<sup>[30]</sup>采用不同温度对 NiTi 合金进行退火发现,在较低温度( $450 \sim 550^\circ\text{C}$ )时, NiTi 合金的  $A_f$  点温度随

退火温度的增加而增加。这是因为在此温度区间内, NiTi 合金内部有  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  化合物的析出,并在晶界处沉积从而导致基体 Ni 含量的降低,最终体现出  $A_f$  点温度的升高;若继续升高退火温度至  $550^\circ\text{C}$  及以上,  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  化合物会发生溶解、扩散,溶解后的 Ni 原子扩散至晶体内部使 Ni 原子含量增加,即表现为相变温度的降低。

此外,材料表面 TiN 涂层的涂覆也是一个不可忽略的因素。Wu 等<sup>[31,32]</sup>在研究 NiTi 合金渗氮过程中发现,马氏体、奥氏体峰值温度并没有随氮化处理温度的升高而降低,而是出现了先减少再增加现象。他们认为 TiN 涂层与基材间存在内应力,抑制了马氏体相的形成;另外,氮元素或其他杂质渗透到 NiTi 基材中形成填隙原子也可能抑制 NiTi 合金的相转变。

在 TiN 涂层注入沉积过程中,离子受靶台上偏压电场的作用,会加速轰击基材表面,导致材

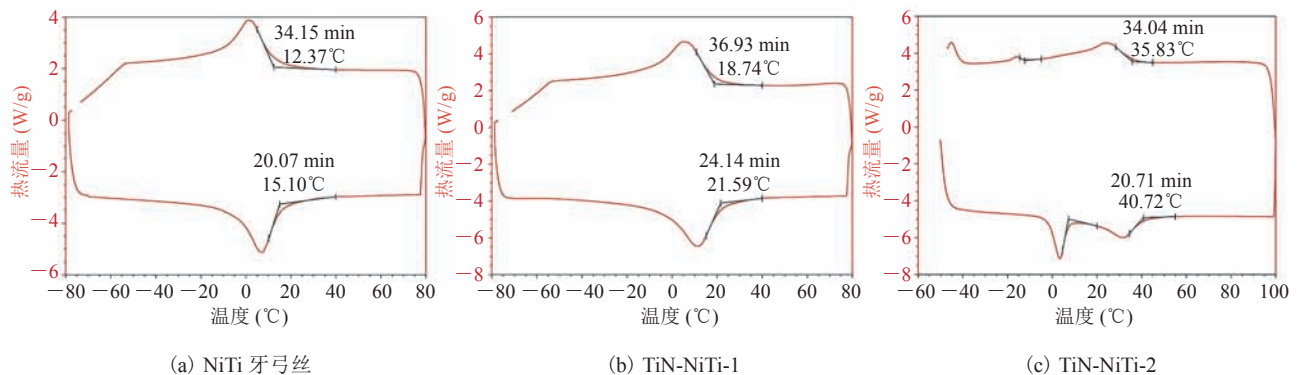


图 5 不同处理镍钛牙弓丝的差示扫描量热仪曲线

Fig. 5 Differential scanning calorimetry curve of different NiTi arch wires

料表面升温, 尤其对于直径不到 1 mm 的丝材来说, 升温之后无法快速散热, 可导致基材温度的持续升高。对于加载在靶台上的脉冲偏压, 频率和占空比是向离子引入能量的重要调控方式。尤其是脉冲频率和占空比两个因素共同作用, 直接决定了注入沉积过程中向基材引入的能量: 频率和占空比越高, 则离子注入过程中引入和沉积至基材的能量也就越高。在本研究中, 研究人员在高频率和高占空比的处理条件下观察到 NiTi 牙弓丝表面因热量累积出现了发红的现象, 最终测得的 TiN-NiTi-2 组  $A_f$  点温度高于 TiN-NiTi-1 和 NiTi 牙弓丝。这也侧面证实, 本研究中 NiTi 牙弓丝相转变温度的变化可能是由注入过程中基材温度升高所引起。

#### 4 与国内外相似研究的对比分析

镍钛 (NiTi) 合金本身是一种能将自身的塑性变形在某一特定温度下自动恢复为原始形状的形状记忆合金, 具有良好的可塑性。可以满足各类医学的应用需求, 是一种非常优秀的功能材料。自 1971 年 Andreasen 和 Hilleman<sup>[33]</sup>首次将镍钛弓丝用于正畸临床至今, 镍钛正畸产品一直在正畸治疗过程中扮演着重要角色。目前临床使用的 NiTi 牙弓丝多为未经过任何处理的原丝, 鉴于镍离子对人体可能具有潜在的长期危害, 对原丝进行涂层处理已获得共识。如对 NiTi 丝进行表面氮化, 获得氮化钛涂层。最稳定和常用的氮化方式为高温氮化<sup>[31,32]</sup>, 此方法的优点是实验操作简单, 体系稳定性好; 但有效的氮化处理需要升温至 700℃ 及以上, 对基体各方面性能均会产生很大影响。Kucharski 等<sup>[34]</sup>采用的方法与本文有相似之处, 通过 55 keV 的离子能量向镍钛丝表面进行氮离子注入, 控制处理过程中的温度不超过 250℃, 同时通过调节离子的注入量来观察离子注入后镍钛丝的相变点温度及机械性能的变化。

结果发现, 仅在较低注入量 ( $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) 时能将基材相变点温度增加控制在 10℃ 以内, 超出此范围基材的相变点温度则快速增加 ( $A_f$  超过 40℃)。但 Kucharski 等<sup>[34]</sup>采用的线性离子注入方法, 是通过在等离子体源位置加载偏压引出离子, 而非在样品所置靶台上加载偏压。受线性离子注入方法的局限, 样品的处理效率低, 不适合大规模工业生产应用。

本论文的表面处理方法, 以适用于工业批量生产为前提。与类似的专利或技术, 如与发明专利<sup>[35]</sup>“镍钛合金制医疗器械表面涂层的制备方法”相比, 本论文的特点在于以“镍钛合金-钛过渡层-梯度氮化钛涂层(由内至外氮含量逐渐升高)”结构设计组成代替原有的“钛-氮化钛-钛-氮化钛”往复交替涂层构成。另外, 靶台上加载偏压的方式不同: 前述专利使用的是直流电源加载负偏压, 处理过程中偏压一直存在, 并持续对离子进行加速; 本论文以脉冲负偏压替代了直流偏压, 偏压仅在脉冲出现、脉冲电场存在时才会对离子进行加速, 可有效缓解离子对基材的持续加热, 有效控制基底材料的整体温度, 保证相变点温度不受影响。

#### 5 结 论

本研究利用多弧离子镀在 NiTi 正畸牙弓丝表面制备 TiN 涂层, 通过调整靶台上加载脉冲式负偏压的频率和占空比, 获得不同 TiN 涂覆的 NiTi 牙弓丝实验组; 同时比较了不同实验组牙弓丝的宏观、微观形貌, 表面元素组成及相变点温度的变化, 并阐述了 TiN 涂层制备过程对 NiTi 牙弓丝相变点温度影响的潜在机制。综合比较和分析后, 研究人员认为低频、低占空比的处理条件能更有效地保持 NiTi 牙弓丝的超弹性和形状记忆效应, 也更适合临床使用牙弓丝表面涂层的制备。

## 参 考 文 献

- [1] Miura F, Mogi M, Ohura Y, et al. The super-elastic property of the Japanese niti alloy wire for use in orthodontics [J]. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 1986, 90(1): 1-10.
- [2] Kusy RP. A review of contemporary archwires: their properties and characteristics [J]. *The Angle Orthodontist*, 1997, 67(3): 197-207.
- [3] Mullins WS, Bagby MD, Norman TL. Mechanical behavior of thermo-responsive orthodontic archwires [J]. *Dental Materials*, 1996, 12(5-6): 308-314.
- [4] Lombardo L, Marafioti M, Stefanoni F, et al. Load deflection characteristics and force level of nickel titanium initial archwires [J]. *The Angle Orthodontist*, 2012, 82(3): 507-521.
- [5] Pun DK, Berzins DW. Corrosion behavior of shape memory, superelastic, and nonsuperelastic nickel-titanium-based orthodontic wires at various temperatures [J]. *Dental Materials*, 2008, 24(2): 221-227.
- [6] Upadhyay D, Panchal MA, Dubey RS, et al. Corrosion of alloys used in dentistry: a review [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 432(1-2): 1-11.
- [7] Asiry MA, AlShahrani I, Almoammar S, et al. Influence of epoxy, polytetrafluoroethylene (PTFE) and rhodium surface coatings on surface roughness, nano-mechanical properties and biofilm adhesion of nickel titanium (Ni-Ti) archwires [J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(2): 026511.
- [8] Liu JX, Yang DZ, Shi F, et al. Sol-gel deposited TiO<sub>2</sub> film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 429(1-2): 225-230.
- [9] Boccaccini AR, Peters C, Roether JA, et al. Electrophoretic deposition of polyetheretherketone (PEEK) and PEEK/Bioglass (R) coatings on NiTi shape memory alloy wires [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(24): 8152-8159.
- [10] 郭自勇, 周琦, 李玉海, 等. 金属表面电泳法制备陶瓷涂层的研究进展 [J]. *电镀与精饰*, 2014, 36(2): 17-22.
- [11] K k M, Ateş G. The effect of addition of various elements on properties of NiTi-based shape memory alloys for biomedical application [J]. *The European Physical Journal Plus*, 2017, 132(4): 185.
- [12] Yan ZW, Yuan XJ, Tan ZJ, et al. Effect of in situ ion nitridetreatment on the corrosion behavior of titanium [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13(1): 353-361.
- [13] Kao WH, Su YL, Hsieh YT. Effects of duplex nitriding and TiN coating treatment on wear resistance, corrosion resistance and biocompatibility of Ti6Al<sub>4</sub>V alloy [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26(8): 3686-3697.
- [14] Kao CT, Guo JU, Huang TH. Comparison of friction force between corroded and noncorroded titanium nitride plating of metal brackets [J]. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 2011, 139(5): 594-600.
- [15] Greene JE. Review article: tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: from the 1800s to 2017 [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2017, 35(5): 05C204.
- [16] Schäfer E. Effect of physical vapor deposition on cutting efficiency of nickel-titanium files [J]. *Journal of Endodontics*, 2002, 28(12): 800-802.
- [17] Annunziata M, Oliva A, Basile MA, et al. The effects of titanium nitride-coating on the topographic and biological features of TPS implant surfaces [J]. *Journal of Dentistry*, 2011, 39(11): 720-728.
- [18] Ibrahim K, Taha H, Rahman MM, et al. Solar selective performance of metal nitride/oxynitride based magnetron sputtered thin film coatings: a comprehensive review [J]. *Journal of Optics*, 2018, 20(3): 033001.
- [19] Zhong L, Long YJ. Study progress of high ionization rate physical vapor deposition coatings [J]. *Surface Technology*, 2017, 46(6): 96-101.
- [20] Lim HP, Kim JH, Lee KM, et al. Fracture load of titanium crowns coated with gold or titanium nitride



- and bonded to low-fusing porcelain [J]. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2011, 105(3): 164-170.
- [21] Tripi TR, Bonaccorso A, Rapisarda E, et al. Depositions of nitrogen on NiTi instruments [J]. *Journal of Endodontics*, 2002, 28(7): 497-500.
- [22] Vasyliiev VV, Luchaninov AA, Reshetnyak EN, et al. Structure and properties of TiN coatings deposited by filtered vacuum-arc plasma in the gas mixture  $N_2$  with Ar [C] // *International Conference on Nanomaterials: Application & Properties*, 2016.
- [23] Alves-Claro APR, Claro FAE, Uzumaki ET. Wear resistance of nickel-titanium endodontic files after surface treatment [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2008, 19(10): 3273-3277.
- [24] Gavini G, Pessoa OF, Barletta FB, et al. Cyclic fatigue resistance of rotary nickel-titanium instruments submitted to nitrogen ion implantation [J]. *Journal of Endodontics*, 2010, 36(7): 1183-1186.
- [25] Wolle CFB, Vasconcellos MAZ, Hinrichs R, et al. The effect of argon and nitrogen ion implantation on nickel-titanium rotary instruments [J]. *Journal of Endodontics*, 2009, 35(11): 1558-1562.
- [26] Chen X, Liu T, Li R, et al. Molecular dynamics simulation on the shape memory effect and superelasticity in NiTi shape memory alloy [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 146: 61-69.
- [27] Jiang SY, Zhang YQ, Zhao YN, et al. Influence of  $Ni_4Ti_3$  precipitates on phase transformation of NiTi shape memory alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(12): 4063-4071.
- [28] Hirvonen JK. *Ion Implantation, Treatise on Materials Science and Technology* [M]. New York: Academic Press, 1980.
- [29] Alobeid A, El-Bialy T, Khawatmi S, et al. Comparison of the force levels among labial and lingual self-ligating and conventional brackets in simulated misaligned teeth [J]. *European Journal of Orthodontics*, 2017, 39(4): 419-425.
- [30] Gherghescu IA, Tarcolea M, Jicmon GL, et al. Heat treatment influence upon precipitates chemical composition and transformation temperatures of a NiTi shape memory alloy [J]. *Revista De Chimie*, 2013, 64(4): 407-413.
- [31] Wu SK, Chu CL, Lin HC. Ion nitriding of TiNi shape memory alloys I. nitriding parameters and microstructure characterization [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 92(3): 197-205.
- [32] Wu SK, Lin HC, Lee CY. Gas nitriding of an equiatomic TiNi shape memory alloy II. hardness, wear and shape memory ability [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 113(1-2): 13-16.
- [33] Andreasen GF, Hilleman TB. An evaluation of 55 cobalt substituted nitinol wire for use in orthodontics [J]. *The Journal of the American Dental Association*, 1971, 82(6): 1373-1375.
- [34] Kucharski S, Levintant-Zayonts N, Luckner J. Mechanical response of nitrogen ion implanted NiTi shape memory alloy [J]. *Materials and Design*, 2014, 56: 671-679.
- [35] 张德元, 谢粤辉. 镍钛合金制医疗器械表面涂层的制备方法: 中国, CN200680054491.1 [P]. 2009-05-20.