

# 不锈钢根管锉镀覆 TiN、ZrN 膜的 沉积工艺与性能研究

阎鑫, 张钧, 于亚男

(沈阳大学 机械工程学院, 沈阳 110044)

**摘要:** **目的** 通过在不锈钢根管锉表面镀覆 TiN、ZrN 薄膜, 以提高其切削性能。**方法** 采用磁控溅射技术, 调整沉积时间、基片偏压、占空比等工艺参数在不锈钢根管锉上分别沉积 TiN、ZrN 薄膜。对 TiN、ZrN 膜层进行 SEM 断面分析、XRD 相组成分析、表面硬度测试、膜层附着力测试, 考查了 TiN、ZrN 薄膜的厚度、相组成、硬度以及附着力。通过对镀膜后的根管锉进行电化学腐蚀试验、模拟临床切削试验, 分析了镀膜后根管锉的耐腐蚀性和切削性能。**结果** 随着工艺参数的变化, TiN、ZrN 薄膜的厚度、相结构以及硬度均显示了规律性的变化。镀覆 TiN、ZrN 薄膜的不锈钢根管锉的自腐蚀电流密度相对于未镀膜的根管锉均明显降低。确定了 TiN 膜层和 ZrN 膜层的优化沉积工艺分别为沉积时间 1 h、负偏压 100 V、占空比 60%和沉积时间 1 h、负偏压 150 V、占空比 60%。优化工艺下镀膜的不锈钢根管锉的切削数量和切削效率显著提高。**结论** 和未镀膜不锈钢根管锉相比, 镀覆 TiN、ZrN 薄膜的不锈钢根管锉的表面硬度、耐腐蚀性能均有显著提高。最优工艺下制备的镀覆 TiN、ZrN 薄膜的不锈钢根管锉兼具切削数量、切削效率以及切削稳定性等方面的综合优势, 和未镀膜不锈钢根管锉相比, 切削效率提高 60%~75%, 切削树脂模拟根管数量达到 1.7~2 倍, 实现了切削性能的显著提升。

**关键词:** 磁控溅射; 不锈钢根管锉; TiN; ZrN; 耐腐蚀性; 切削性能

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0294-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.041

## Deposition Process and Properties of TiN and ZrN Films Coated on Stainless Steel Root Canal Files

YAN Xin, ZHANG Jun, YU Ya-nan

(School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve cutting performance of stainless steel root files by coating TiN and ZrN films on the surface. TiN and ZrN thin films were deposited on stainless steel root canal files by magnetron sputtering with adjusting deposition time, substrate bias and duty cycle. The thickness, phase composition, hardness and adhesion of the TiN and ZrN films were examined by SEM, XRD and surface hardness and adhesion tests. The corrosion resistance and the cutting performance of the coated root canal files were analyzed by the electrochemical corrosion test and the simulated clinical cutting test. The thickness, phase structure and hardness of the TiN and ZrN films changed with the deposition process parameters. The corrosion current

收稿日期: 2018-10-03; 修订日期: 2018-12-11

Received: 2018-10-03; Revised: 2018-12-11

作者简介: 阎鑫 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面改性。

**Biography:** YAN Xin (1992—), Male, Master, Research focus: surface modification of materials.

通讯作者: 张钧 (1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面改性。邮箱: zhjun88@126.com

**Corresponding author:** ZHANG Jun (1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface modification of materials. E-mail: zhjun88@126.com

density of stainless steel root canal files coated with TiN and ZrN films decreased significantly compared with that of the uncoated ones. The optimized deposition processes of TiN and ZrN films were determined to be: deposition time of 1 h, negative bias of 100 V and duty cycle of 60% and 1 h, negative bias of 150 V and duty cycle of 60% respectively. The cutting quantity and efficiency of stainless steel root canal files coated with the optimized process were significantly improved. Compared with the uncoated ones, the stainless steel root canal files coated with TiN and ZrN films improve significantly the surface hardness and corrosion resistance. The stainless steel root canal files optimally coated with TiN and ZrN thin films exhibit the multiple advantages of cutting quantity, cutting efficiency and cutting stability. The cutting efficiency is increased by 60%~75%, and the number of the cut resin root canals is 1.7~2 times in comparison with the uncoated stainless steel root canal files. The remarkable improvements in cutting performance are achieved.

**KEY WORDS:** magnetron sputtering; stainless steel root file; TiN; ZrN; corrosion resistance; cutting performance

根管治疗通常是治疗牙髓病和根尖周病的有效手段。作为根管治疗的重要环节,根管预备具备清除根管内的病变牙髓和感染的牙本质,并对根管进行扩大、修整和消毒的作用。根管预备过程中使用的主要工具是根管锉,而根管锉的切削性能是影响根管预备质量的关键之一。

随着根管治疗相关知识和技术的不断发展完善,根管治疗器械在不断创新与进步,NiTi 根管锉因其良好的韧性、弹性等机械性能和临床表现,在临床治疗中得到越来越多的应用<sup>[1-3]</sup>。然而,在实际临床治疗中,由于根管形态的多样性,根管治疗的过程往往需要不同性能的器械。不锈钢根管锉在探查根管或者疏通钙化根管等方面,仍具有明显的优越性。同时,国内外研究普遍认为,不锈钢根管锉的器械分离率要低于 NiTi 根管锉,且不锈钢根管锉的损伤更容易被临床发现,从而有利于减少和避免临床上发生的器械分离现象<sup>[4-7]</sup>。此外,不锈钢根管锉还具有成本低、易加工的特点,因此不锈钢根管锉在根管治疗中仍然是不可或缺的。

近年来的研究表明,通过在 NiTi 根管锉表面镀覆硬化涂层可以有效地提升其耐磨与耐蚀性<sup>[8-12]</sup>,也有学者通过在医用不锈钢表面镀覆涂层来提高医用不锈钢的耐蚀、耐磨性能<sup>[13-18]</sup>。迄今为止,关于不锈钢根管锉表面镀膜强化的研究却鲜有报道。

本研究利用磁控溅射技术,通过改变沉积工艺参数(偏压、沉积时间、占空比)在不锈钢根管锉表面分别镀覆 TiN、ZrN 膜层,详细分析讨论了膜层的断面组织、表面硬度、相结构以及镀膜后根管锉的耐蚀性能和切削性能,以期获得对不锈钢根管锉表面镀膜强化的认识,提高不锈钢根管锉的临床使用性能。

## 1 实验及检测

### 1.1 膜层的制备

本实验选取 25# 机用不锈钢根管锉作为试验基材,利用 TRX-3(A)磁控溅射镀膜机在其表面通过直流反应磁控溅射方法分别镀制 TiN、ZrN 薄膜。溅射

靶材分别为钛靶和锆靶,其纯度均为 99.99%。溅射气体为 99.999% 的高纯氩气,反应气体为 99.999% 的高纯氮气。

使用金属洗涤剂分两次对根管锉进行刷洗,然后用流动清水充分冲洗,再使用丙酮和无水乙醇分别进行 20 min 的超声波清洗。由于不锈钢根管锉形状细小,具有一定的韧性,其镀膜后难以制备冲击断面。为此,准备 20 mm×15 mm×3 mm 的高速钢片,将其表面打磨成准镜面,并与不锈钢根管锉进行相同的清洗过程。将处理合格的不锈钢根管锉和高速钢片同炉镀膜,镀膜后,用高速钢片制备冲击断面,以代替不锈钢根管锉进行膜层断面观察。

在真空室的本底真空为  $3.3 \times 10^{-3}$  Pa、温度为 200 °C 时,开始通入氩气,氩气流量为 32 mL/min,此时镀膜室气压为  $2.0 \times 10^{-1}$  Pa,进行溅射清洗 20 min,溅射电流为 2.5 A,基片偏压为 -600 V;然后将偏压调至工作偏压(见表 1),制备过渡层,过渡层沉积时间为 20 min,其中,前 10 min 进行纯钛或纯锆的沉积,后 10 min 通入少量氮气(流量为 4 mL/min);最后阶段调整氮气流量为 7 mL/min,同时改变沉积时间、偏压和占空比进行 TiN、ZrN 薄膜的沉积,如表 1 所示。

表 1 TiN、ZrN 薄膜的沉积工艺参数  
Tab.1 Deposition process parameters of TiN and ZrN films

No.	Target	Deposition time/h	Bias voltage/V	Duty cycle/%
T1	Ti	1.0	-100	60
T2	Ti	1.0	-150	60
T3	Ti	1.0	-150	90
T4	Ti	1.5	-100	60
T5	Ti	1.5	-150	60
T6	Ti	1.5	-150	90
Z1	Zr	1.0	-100	60
Z2	Zr	1.0	-150	60
Z3	Zr	1.0	-150	90
Z4	Zr	1.5	-100	60
Z5	Zr	1.5	-150	60
Z6	Zr	1.5	-150	90

### 1.2 膜层的检测

采用日立 S-4800 扫描电镜对膜层的表面形貌以及断面进行显微组织观察。利用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪, 采用掠入射 X 射线衍射法进行膜层相组成分析, 辐射源为 Cu 靶 ( $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ), 电流 40 mA, 电压 40 kV, 扫描范围为  $10^\circ\sim 90^\circ$ , 步长为  $0.05^\circ$ 。采用 402MVD 型维氏硬度计对高速钢基片表面的膜层进行硬度测试, 荷载为 0.1 N, 保持时间为 10 s。采用 WS-2005 膜层附着力自动划痕仪对膜层的附着力进行检测, 试验载荷为 200 N, 加载速率为 100 N/min, 划痕长度为 4 mm, 划痕速率为 2 mm/min。采用三电极体系 (CS350 电化学工作站) 动电位扫描法进行电化学腐蚀测试, 扫描范围为相对开路电位  $-0.25\sim 1 \text{ V}$ , 速率为 1 mV/s; 在测试样品的极化曲线之前, 先将试样浸泡在腐蚀液中静置 1 h, 以获得稳定的测试环境;

辅助电极为铂电极, 腐蚀液选用 5.25% 的 NaOCl 溶液, 通过 CorrTest 软件分析讨论测得的极化曲线。选择医院通用的树脂模拟根管来检测根管锉的切削性能, 将不锈钢根管锉安装在 X-SMART 型根管治疗马达上, 转数设定为 300 r/min, 依次切削模拟根管, 每个模拟根管切削 60 s, 然后换新的模拟根管重复操作, 直到根管锉断针或失去切削能力, 以切削前后树脂模拟根管的重量变化衡量切削效率。使用 XS105DU 型电子天平进行称重, 其精度为 0.000 01 g, 每次称重之前将模拟根管用蒸馏水进行超声波清洗并干燥 24 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜层组织

图 1、图 2 分别是将 TiN、ZrN 薄膜的断面放大

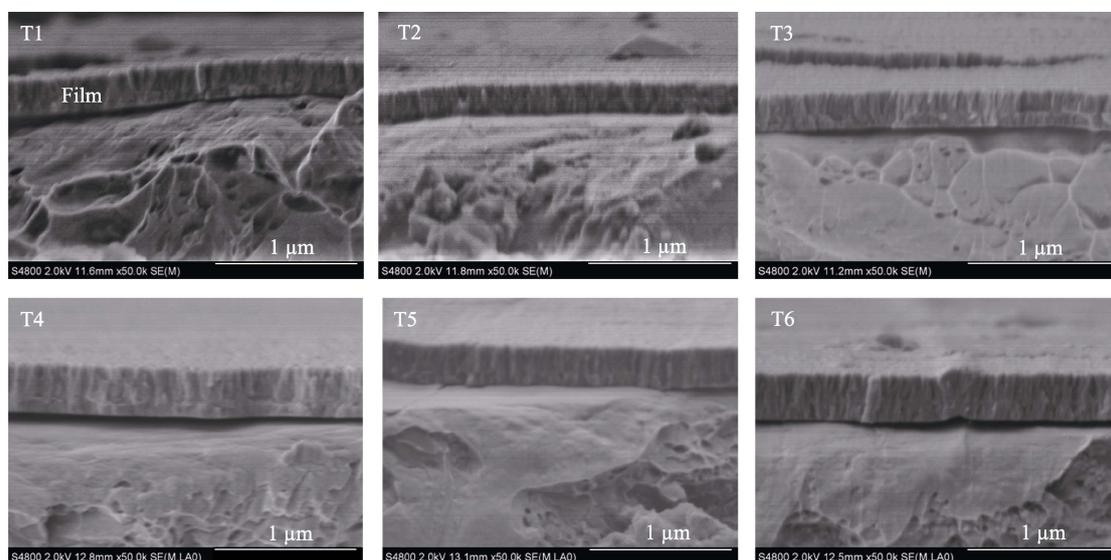


图 1 不同沉积工艺参数下制备的 TiN 膜层断面  
Fig.1 Cross sections of TiN films deposited by different processes

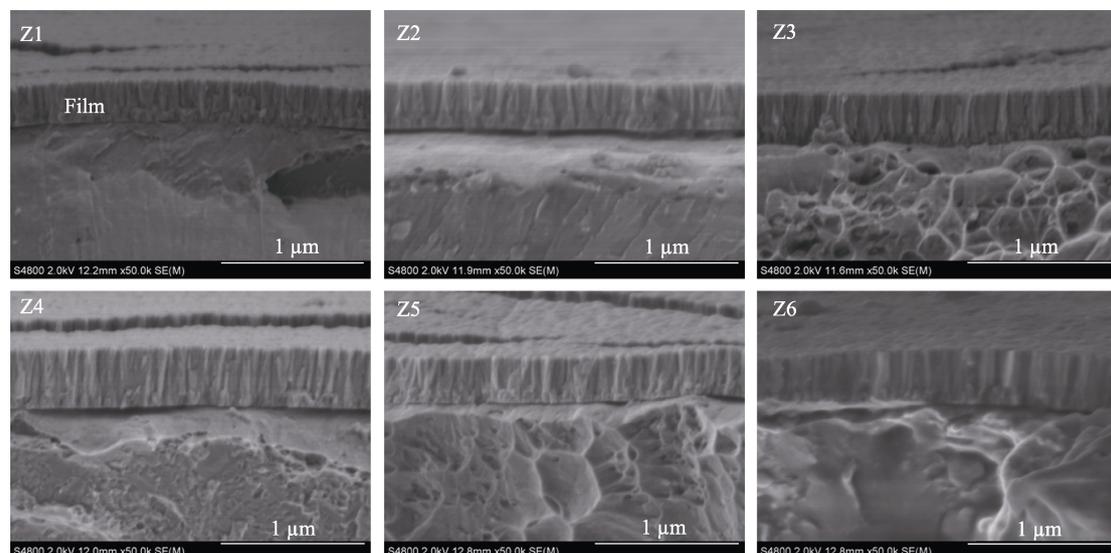


图 2 不同沉积工艺参数下制备的 ZrN 膜层断面  
Fig.2 Cross sections of ZrN films deposited by different processes

50k 倍的 SEM 照片。对于 TiN 薄膜 (见图 1), 随着沉积时间的延长, T4、T5、T6 组的膜层要厚于 T1、T2、T3 组, 这是因为在沉积条件一定的情况下, 膜厚与沉积时间成正比; 当沉积时间和占空比一定时, 随着基片偏压从 -100 V 增加到 -150 V, T2 组和 T5 组膜层相对于 T1 组和 T4 组膜层略为变薄。这是由于基片偏压的增大导致轰击粒子的能量增大, 致使膜层结构趋于致密, 且膜层表面反溅射作用增强, 因此, 膜层的沉积速率有所下降<sup>[19]</sup>。而当沉积时间和基片偏压保持不变, 将占空比从 60% 调节至 90%, T3 组、T6 组相对于 T2 组、T5 组膜层厚度有所增加。这是因为随着占空比增大, 单位时间内到达基体表面的钛离子增多, 容易引起膜厚增加<sup>[20]</sup>。

分析 ZrN 膜层厚度与沉积工艺的对应关系(图 2) 发现, ZrN 膜层与 TiN 膜层具有一致的厚度变化规律。但是, 在相同的沉积工艺条件下, ZrN 膜层均具有比对应的 TiN 膜层更大的沉积速率。这是由于相同能量的氩离子分别轰击钛靶和锆靶时, 锆靶的溅射产额要高于钛靶的溅射产额<sup>[21]</sup>, 导致 ZrN 膜层的沉积速率高于 TiN 膜层。

## 2.2 膜层硬度及附着力

不同工艺参数下镀覆 TiN、ZrN 薄膜的高速钢试样表面硬度测试结果如图 3 所示, 横轴表示试验样品组, 纵轴表示膜层表面的显微硬度测试结果。

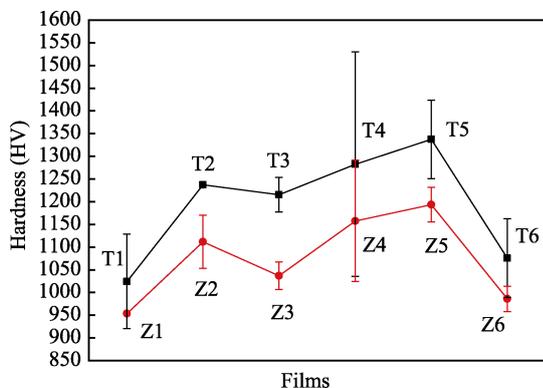


图 3 TiN、ZrN 薄膜硬度 (高速钢基片)

Fig.3 Hardness of TiN and ZrN films (substrate: high speed steel)

对于 TiN 薄膜, 比较在沉积过程中占空比均为 60% 所制备的 T1、T2、T4、T5 组硬度变化, 容易发现, 沉积时间为 1.5 h 的 T4、T5 组的膜层硬度明显高于沉积时间为 1 h 的 T1、T2 组的; 由此表明, 随沉积时间的延长, 膜层变厚, 硬度增大。这可以解释为, 膜层厚度增加, 其内部压应力增大, 导致硬度也随之变大<sup>[22]</sup>。对比沉积时间 (1 h)、占空比 (60%) 相同而基片偏压不同 (分别为 100 V 和 150 V) 的 T1、T2 组可以发现, 基片偏压较大的 T2 组硬度高于基片偏压较低的 T1 组。T4 和 T5 组的硬度比较也显示出一致的结果, 即偏压较大的 T5 组的硬度高于偏压较低的 T4 组。这可以归因于基片偏压的升高会导致轰

击膜层表面的离子能量增加, 在一定范围内会使膜层的组织更加致密, 从而提高膜层硬度<sup>[23]</sup>。T2 和 T3 组的硬度比较反映了占空比对硬度的影响, 在其他条件一致时, 占空比为 90% 的 T3 硬度低于占空比为 60% 的 T2 组硬度; 相同的结果也出现于 T5、T6 组之间硬度的比较。由此可见, 在较高的基片偏压下, 占空比过高容易引起膜层的硬度下降<sup>[24]</sup>。对于 ZrN 膜层, 其硬度随着沉积工艺变化的趋势与 TiN 膜层相同。但是, 值得注意的是, 在相同的沉积工艺条件下, ZrN 膜层的硬度均低于相应的 TiN 膜层。

采用声发射划痕法对 TiN、ZrN 薄膜进行附着力测试发现, TiN、ZrN 两种膜层与基体的结合强度较好, 临界载荷均在 50~60 N 之间。这主要可以归因于膜层较薄、N 梯度的过渡层以及较低的沉积温度。这些因素有效地平衡了膜层与基片之间的膨胀系数, 降低了界面间的残余应力以及膜层内的生长热应力, 从而使得膜层具有较好的附着力。

## 2.3 膜层的相组成

不同工艺参数下沉积的 TiN、ZrN 薄膜的掠入射 ( $0.5^\circ$ ) XRD 衍射图谱如图 4a、b 所示。由图可知, TiN 薄膜由主要的 TiN 相和极少量  $Ti_2N$  相组成; ZrN 薄膜由主要的 ZrN 相和极少量  $Zr_2N$  相组成。对于 TiN 相 (见图 4a), XRD 衍射结果显示了面心立方结构的 (111)、(200)、(220)、(311) 及 (222) 晶面的衍

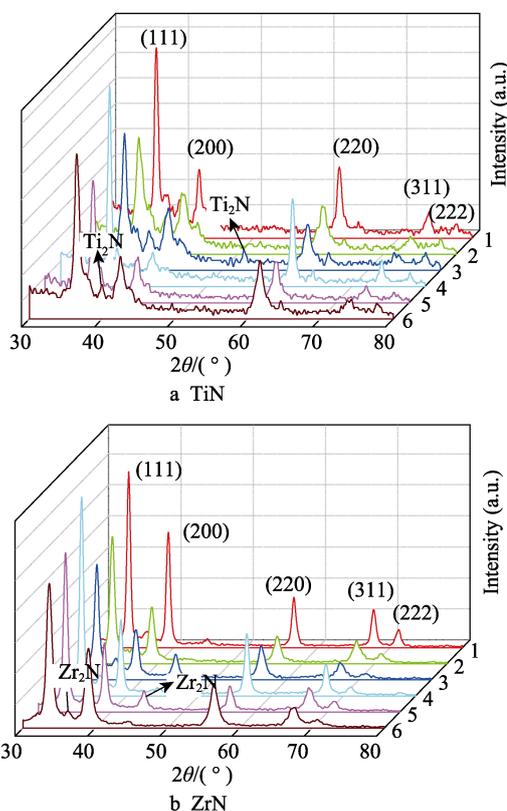


图 4 TiN、ZrN 薄膜的 XRD 衍射图谱

Fig.4 XRD diffraction patterns of TiN and ZrN films

射峰,其中(111)面具有最大的峰值。可以认为, TiN 相为面心立方结构,且具有(111)面择优生长取向<sup>[25]</sup>。同时,(111)面衍射峰强度值以及半峰宽(FWH 值)都遵循 T2、T3 组小于 T1 组, T5、T6 组小于 T4 组的特征,表明与基片偏压的幅值变化(由 100 V 变为 150 V)相关。事实上,基片偏压幅值升高,使得轰击粒子能量变大,表面扩散距离足够远,形核点位增多,从而成膜的晶粒变得更加细小,有助于提高膜层的致密度及膜层硬度。ZrN 相(见图 4b)和对应的 TiN 相的 XRD 衍射图谱具有一致的特征,可以判断为面心立方结构,并且具有(111)面择优生长取向。由于 ZrN 相的晶格常数明显大于 TiN 相的晶格常数,ZrN 相的各个衍射峰的角度与 TiN 相的对应衍射峰的角度相比,均表现为向小角度偏移的特点。此外,ZrN 薄膜和 TiN 薄膜均具有稳定的相组成和择优生长取向。

## 2.4 根管锉耐蚀性

图 5a 和 5b 分别给出了不同工艺参数下镀覆 TiN、ZrN 薄膜的根管锉在质量分数为 5.25% 的 NaOCl 溶液中测得的极化曲线。图 6 为对各极化曲线进行塔菲尔拟合得到的自腐蚀电流密度  $J_0$ , 图中靠上部的横向直线表示未镀膜锉(0#)的腐蚀电流密度。

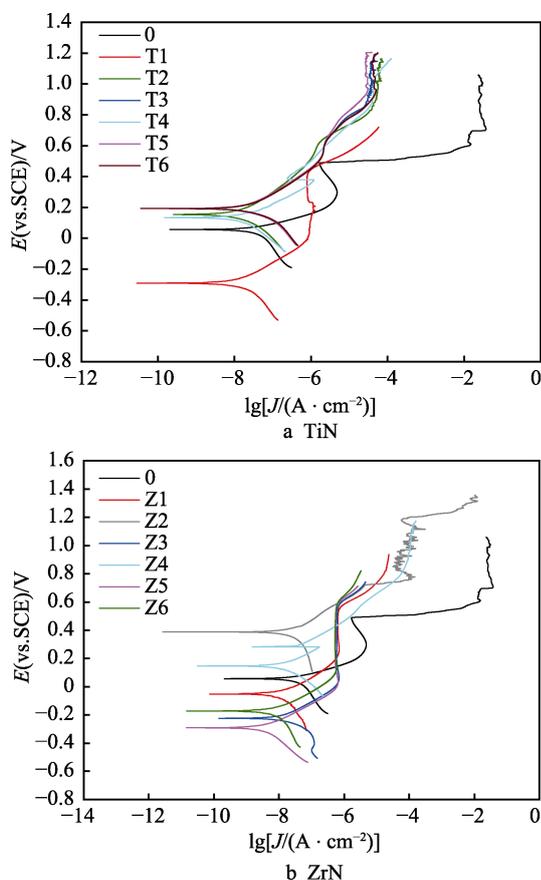


图 5 镀覆 TiN、ZrN 薄膜根管锉的极化曲线  
Fig.5 Polarization curves of the root canal files coated with TiN and ZrN films

由图 5a 可以看出, T2、T3、T4、T5、T6 根管锉的极化曲线比较集中,自腐蚀电位相对于未镀膜的 0#锉有所升高,致钝电流密度有所减小, T1 锉相对于 0#锉自腐蚀电位有所下降,致钝电流密度减小,钝化区间明显变大。而图 5b 的极化曲线的比较分析则表明,镀覆 ZrN 薄膜的根管锉各组极化曲线的自腐蚀电位均有不同,与未镀膜 0#锉相比, Z2、Z4 锉的自腐蚀电位有所升高,其中 Z2 锉自腐蚀电位最高,而 Z1、Z3、Z5、Z6 锉的自腐蚀电位则表现出不同程度的降低。

图 6 中自腐蚀电流密度对比分析表明,镀覆 TiN 及 ZrN 薄膜的根管锉的自腐蚀电流密度相对于 0#锉均有减小,并且各组镀覆 TiN 膜层的根管锉所对应的自腐蚀电流密度具有较好的一致性。镀覆 ZrN 膜层的 Z1、Z2、Z3、Z4 锉的自腐蚀电流密度与 TiN 膜层相近,而 Z5、Z6 锉对应的自腐蚀电流密度则显著降低。事实上,自腐蚀电流密度越小,腐蚀进程越慢,根管锉也就具有更高的耐蚀性<sup>[26]</sup>。总体而言,与未镀膜 0#锉相比,镀覆 TiN 及 ZrN 薄膜的根管锉均具有良好的耐蚀性,并且镀覆 ZrN 薄膜的根管锉的耐蚀性更好<sup>[27]</sup>。

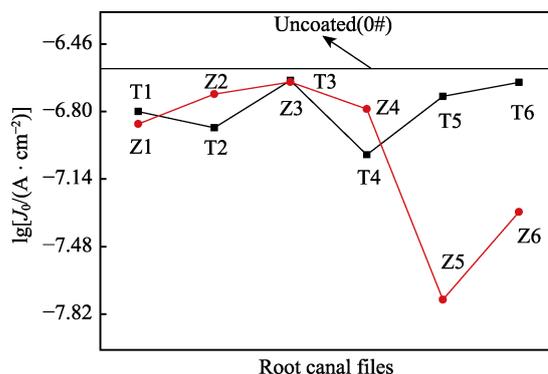


图 6 镀覆 TiN、ZrN 薄膜的根管锉的腐蚀电流密度  
Fig.6 Corrosion current density of root canal files coated with TiN and ZrN films

## 2.5 根管锉的切削性能

采用有效使用状态下的切削树脂质量来表示根管锉的切削性能。图 7a 和 7b 分别给出了镀覆 TiN、ZrN 薄膜的不锈钢根管锉与未镀膜不锈钢根管锉(0#)的切削树脂质量对比结果。纵轴表示每支树脂模拟根管的被切掉质量,横轴表示切削根管锉的数量次序。

从图 7a 中可以看出,未镀膜的 0#根管锉切削了三个树脂模拟根管,且切削能力逐步下降。与未镀膜的 0#锉相比,镀覆 TiN 薄膜的 6 组根管锉大致可以分为两类:一类为切削性能明显升高的 T1、T3、T4、T6 锉;另一类为切削性能接近于未镀膜 0#锉的 T2、T5 锉。其中, T2 锉和未镀膜 0#锉在切削树脂模拟根管的数量和切削效率方面几乎一致。T5 锉的切削能

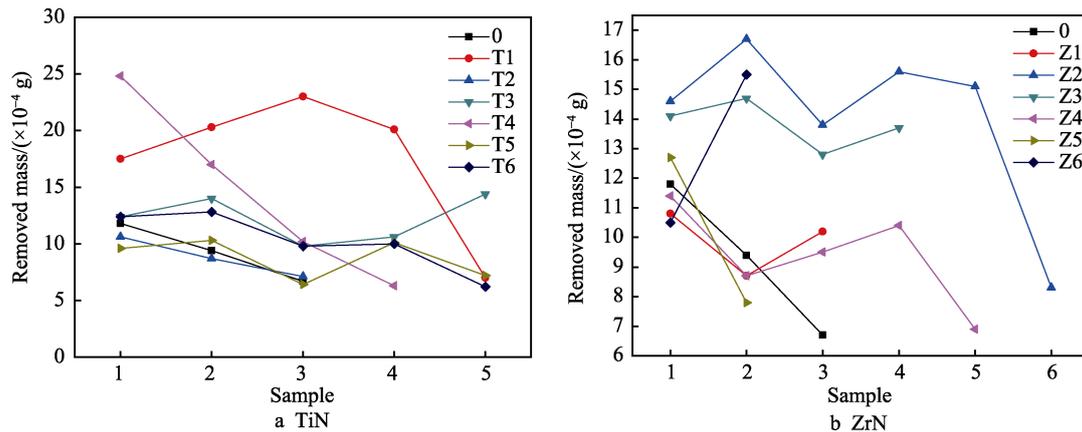


图 7 镀覆 TiN、ZrN 薄膜根管锉的切割性能  
Fig.7 Cutting properties of the root canal files coated with TiN and ZrN films

力要优于 T2 锉和未镀膜 0# 锉。T1、T3、T4、T6 锉切削树脂模拟根管的数量和切削效率均明显优于未镀膜 0# 锉。T4 锉虽然早期的切削效率最大，但是随着切削树脂模拟根管的数量增加，切削效率迅速下降。尽管 T1 锉同 T3、T6 锉的切削数量一样（5 个树脂模拟根管），但是却显示出明显高的切削效率，与未镀膜 0# 锉相比，其平均切削效率提高约 75%（以单支切削质量计）。总体来看，T1 锉兼具了切削数量、切削效率及切削稳定性三个方面的优势。

与未镀膜的 0# 锉相比，镀覆 ZrN 薄膜的 6 组根管锉则可以分为三类：切削性能明显升高的 Z2、Z3 锉；切削性能有所提高的 Z1、Z4 锉以及切削性能明显降低的 Z5、Z6 锉，见图 7b。其中，Z5、Z6 锉的切削数量低于未镀膜的 0# 锉；Z1 锉的切削效率、Z4 锉的切削数量要好于未镀膜的 0# 锉；Z2 和 Z3 锉在切削树脂模拟根管的数量和切削效率方面明显优于

未镀膜 0# 锉，并且，Z2 锉要强于 Z3 锉。与未镀膜的 0# 锉相比，Z2 锉的切削数量达到 2 倍（从 3 支增加到了 6 支），平均切削效率提高约 60%。

比较镀覆 TiN 和 ZrN 膜层的最优根管锉（T1 锉和 Z2 锉）的切削性能，不难发现，两者的切削性能相近，均经历了切削效率稳定和下降阶段；从切削效率方面来看，T1 锉略高于 Z2 锉；从切削数量来看，Z2 锉略高于 T1 锉。

观察镀覆 TiN 和 ZrN 膜层的最优根管锉 T1 锉和 Z2 锉在切削前后的表面形貌发现，T1 锉和 Z2 锉（切削前）表面形貌几乎一致，如图 8a 所示。切削后两者的表面膜层保持了良好的完整性，与未切削之前相比，T1 锉膜层表面出现少许微小坑点（图 8b），Z2 锉膜层表面微坑稍大稍多，切削刃处的膜层稍有变形及磨损（图 8c）。而切削 3 支根管后的未镀膜 0# 锉，表面出现明显的磨损坑，切削刃处显示出较严重的磨损（图 8d）。

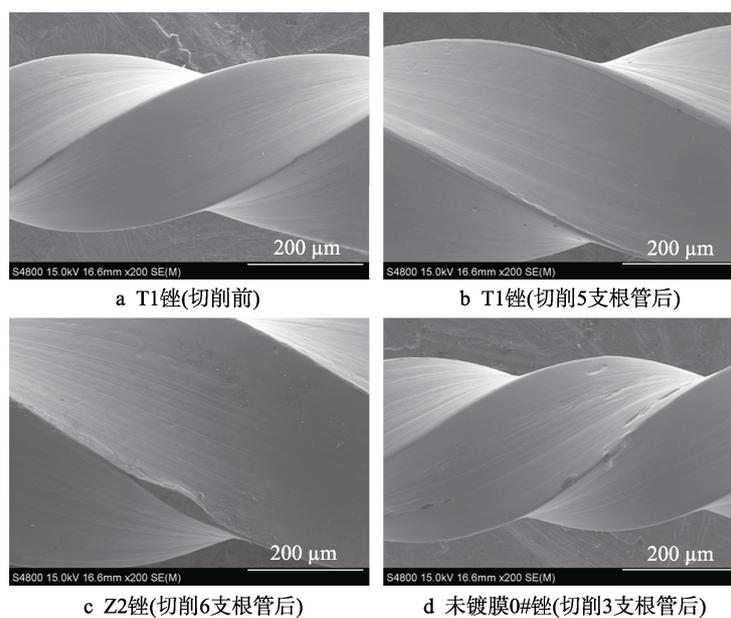


图 8 根管锉切削前后的表面形貌

Fig.8 Surface morphology of root canal files before and after the cutting: a) T1 file, before cutting; b) T1 file, cut 5 root canals; c) Z2 file, cut 6 root canals; d) 0# file, cut 3 root canals

### 3 结论

采用反应磁控溅射方法,在不锈钢根管锉的表面以不同的工艺参数分别镀制了 TiN、ZrN 薄膜,通过试验研究和详细的对比分析,可以得到如下结论:

1) 沉积工艺对 TiN、ZrN 膜层有直接的影响,偏压增大,膜层沉积速率下降,占空比增大,膜层沉积速率增大;在较大的沉积工艺变化范围内, TiN、ZrN 膜层均为面心立方结构,并且具有(111)面择优生长取向。

2) 和未镀膜不锈钢根管锉相比,镀覆 TiN、ZrN 薄膜的不锈钢根管锉的表面硬度、耐蚀性能均有显著提高。

3) 最优工艺下制备的镀覆 TiN、ZrN 薄膜的不锈钢根管锉(T1和Z2)兼具切削数量、切削效率以及切削稳定性方面的综合优势,切削过程均表现为切削效率稳定阶段和下降阶段;和未镀膜不锈钢根管锉相比,切削效率提高了60%~75%,切削树脂模拟根管数量达到1.7~2倍,实现了切削性能的显著提升。

#### 参考文献:

- [1] INAN U, AYDIN C. Comparison of cyclic fatigue resistance of three different rotary nickel-titanium instruments designed for retreatment[J]. *Journal of endodontics*, 2012, 38(1): 108-111.
- [2] TAŞDEMİR T, ER K, YILDIRIM T, et al. Efficacy of three rotary NiTi instruments in removing gutta-percha from root canals[J]. *International endodontic journal*, 2010, 41(3): 191-196.
- [3] BÜRKLEIN S, MATHEY D, SCHÄFER E. Shaping ability of protaper NEXT and BT-RaCe nickel-titanium instruments in severely curved root canals[J]. *International endodontic journal*, 2015, 48(8): 774-781.
- [4] 陈菁, 夏凌云, 陈新梅. 根管治疗术中镍钛器械折断因素的研究进展[J]. *牙体牙髓牙周病学杂志*, 2008, 18(3): 177-180.  
CHEN Jing, XIA Ling-yun, CHEN Xin-mei. Research development of fracture factors of nickel-titanium instruments in root canal therapy[J]. *Chinese journal of conservative dentistry*, 2008, 18(3): 177-180.
- [5] MADARATI A A, HUNTER M J, DUMMER P M. Management of intracanal separated instruments[J]. *J endod*, 2013, 39(5): 569-581.
- [6] PARASHOS P, MESSER H H. Rotary NiTi instrument fracture and its consequences[J]. *Journal of endodontics*, 2006, 32(11): 1031-1043.
- [7] MARTÍN B, ZELADA G, VARELA P, et al. Factors influencing the fracture of nickel-titanium rotary instruments[J]. *International endodontic journal*, 2010, 36(4): 262-266.
- [8] SCHÄFER E. Effect of physical vapor deposition on cutting efficiency of nickel-titanium files[J]. *Journal of endodontics*, 2002, 28(12): 800-802.
- [9] SCHÄFER E. Effect of sterilization on the cutting efficiency of PVD-coated nickel-titanium endodontic instruments[J]. *International endodontic journal*, 2010, 35(10): 867-872.
- [10] AUN D P, PEIXOTO I F, HOUMARD M, et al. Enhancement of NiTi superelastic endodontic instruments by TiO<sub>2</sub> coating[J]. *Materials science & engineering C*, 2016, 68: 675-680.
- [11] 逢爱慧, 李明, 陈美玲, 等. NiTi 根管器械表面耐磨镀层的制备和性能研究[J]. *临床口腔医学杂志*, 2013, 29(10): 582-585.  
PANG Ai-hui, LI Ming, CHEN Mei-ling, et al. The fabrication process and properties of the wearable coating on the surface of NiTi alloy endodon[J]. *Journal of clinical stomatology*, 2013, 29(10): 582-585.
- [12] 钱鑫, 康国鹏, 樊红霞, 等. 镀膜对镍钛器械抗腐蚀性影响临床研究[J]. *中国实用口腔科杂志*, 2016, 9(11): 672-675.  
QIAN Xin, KANG Guo-peng, FAN Hong-xia, et al. Study on the corrosion resistance of coated nickel-titanium endodontic instruments[J]. *Chinese journal of practical stomatology*, 2016, 9(11): 672-675.
- [13] YAMAUCHI N, OKAMOTO A, TUKAHARA H, et al. Friction and wear of DLC films on 304 austenitic stainless steel in corrosive solutions[J]. *Surface & coatings technology*, 2003, 174(3): 465-469.
- [14] WANG L, SU J F, NIE X. Corrosion and tribological properties and impact fatigue behaviors of TiN- and DLC-coated stainless steels in a simulated body fluid environment[J]. *Surface & coatings technology*, 2010, 205(5): 1599-1605.
- [15] STAI A M H, PUCHI-CABRERA E S, IOST A, et al. Sliding wear of  $\alpha$ -C:H coatings against alumina in corrosive media[J]. *Diamond & related materials*, 2013, 38(17): 139-147.
- [16] GISPERT M P, SERRO A P, COLAÇO R, et al. Wear of ceramic coated metal-on-metal bearings used for hip replacement[J]. *Wear*, 2007, 263(7): 1060-1065.
- [17] ROSSI S, FEDRIZZI L, LEONI M, et al. (Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: wear-corrosion behaviour[J]. *Thin solid films*, 1999, 350(1-2): 161-167.
- [18] HOSEINI M, JEDENMALM A, BOLDIZAR A. Tribological investigation of coatings for artificial joints[J]. *Wear*, 2008, 264(11): 958-966.
- [19] 李洪涛, 蒋百灵, 杨波, 等. 电场环境对磁控溅射纯 Cr 薄膜沉积过程的影响[J]. *功能材料*, 2010, 41(11): 2006-2009.  
LI Hong-tao, JIANG Bai-ling, YANG Bo, et al. Effect of electric field environment on the process of depositing pure Cr films by magnetron sputtering[J]. *Journal of func-*

- tional materials, 2010, 41(11): 2006-2009.
- [20] 李洪涛, 蒋百灵, 曹政. 占空比对磁控溅射纯 Cr 镀层微观组织结构的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2010, 30(2): 133-137.  
LI Hong-tao, JIANG Bai-ling, CAO Zheng. Influence of duty cycle on microstructures of magnetron sputtered pure Cr coatings[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2010, 30(2): 133-137.
- [21] 王珍, 杨得全. 一些金属、半导体和化合物的 Ar<sup>+</sup>溅射产额[J]. 真空与低温, 1990(3): 51-56.  
WANG Zhen, YANG De-quan. Ar<sup>+</sup> sputtering yields of some metals, semiconductors and compounds[J]. Vacuum and cryogenics, 1990(3): 51-56.
- [22] 赵升升, 周晟昊, 余红雅, 等. 厚度对 TiN 薄膜力学性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(3): 291-295.  
ZHAO Sheng-sheng, ZHOU Sheng-hao, YU Hong-ya, et al. Effect of TiN film thickness on mechanical properties of stainless steel[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2016, 36(3): 291-295.
- [23] 袁琳, 高原, 张维, 等. 负偏压对多弧离子镀 TiN 薄膜的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 20-26.  
YUAN Lin, GAO Yuan, ZHANG Wei, et al. Effect of negative bias voltage on TiN coating deposited by MAIP[J]. Surface technology, 2012, 41(1): 20-26.
- [24] 魏永强, 张艳霞, 文振华, 等. 脉冲偏压占空比对 TiN/TiAlN 多层薄膜微观结构和硬度的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 1-6.  
WEI Yong-qiang, ZHANG Yan-xia, WEN Zhen-hua, et al. Effect of different pulse bias duty cycle on the microstructure and hardness of TiN/TiAlN multilayer coatings[J]. Surface technology, 2014, 43(1): 1-6.
- [25] WOKULSKI Z. Mechanical properties of TiN whiskers[J]. Physica status solidi, 2010, 120(1): 175-184.
- [26] 李成明, 孙晓军, 张增毅, 等. ZrN 及其多层膜的性质和耐腐蚀性能[J]. 材料热处理学报, 2003, 24(4): 55-58.  
LI Cheng-ming, SUN Xiao-jun, ZHANG Zeng-yi, et al. Properties and corrosion resistant of ZrN and ZrN/TiN multilayer films[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2003, 24(4): 55-58.
- [27] 余存焯. 锆与钛耐蚀性比较及应用互补性[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(5): 223-226.  
YU Cun-ye. Comparison of corrosion resistance of zirconium and titanium and their complementarity in applications[J]. Corrosion & protection, 2007, 28(5): 223-226.