

# 316L 不锈钢表面 NbC 涂层的制备与性能评价

裴迪<sup>1a</sup>, 邓鹏远<sup>2</sup>, 刘志军<sup>1b</sup>, 王力<sup>1a</sup>

(1.银川能源学院 a.石油化工学院 b.汽车与机械工程学院, 银川 750105;  
2.中国船舶重工集团公司第 703 研究所, 哈尔滨 150078)

**摘要:** **目的** 探究 NbC 涂层作为惰性涂层在模拟体液中的耐腐蚀性能及血液相容性能, 并为 NbC 涂层作为生物惰性涂层改善 316L 不锈钢心血管支架的表面性能提供参考依据。**方法** 采用物理气相沉积法制备 NbC 涂层, 并通过优化工艺参数改善涂层性能。采用扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM)、X 射线衍射仪 (XRD)、纳米压痕仪和原位纳米划痕仪, 对涂层的微观结构及性能进行研究。采用循环伏安法对涂层的耐腐蚀性能进行表征。采用血小板粘附实验对涂层的血小板粘附行为进行了评价。**结果** 制备的涂层具有结合性能强和致密度高等优点。随着基体温度的升高, NbC 涂层的力学性能、耐腐蚀性能及血小板粘附特性均得到明显改善, 硬度及弹性模量分别由  $(12.5 \pm 0.2)$  GPa 和  $(213 \pm 0.8)$  GPa 上升到  $(24.5 \pm 0.4)$  GPa 和  $(275 \pm 1.1)$  GPa, 自腐蚀速率优化明显, 由  $8.76 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> 降到  $1.98 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>。**结论** NbC 涂层在模拟体液中具备与 316L 不锈钢相当的稳定性, 但其腐蚀速率远低于 316L 不锈钢, 血小板粘附数量及变形较基体 316L 不锈钢得到显著改善, 有望成为改善 316L 不锈钢表面性能的惰性涂层。

**关键词:** NbC 涂层; 316L 不锈钢; 力学性能; 耐腐蚀性能; 血液相容性

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0105-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.015

## Preparation and Property Evaluation of NbC Coating Deposited on 316L Stainless Steel

PEI Di<sup>1a</sup>, DENG Peng-yuan<sup>2</sup>, LIU Zhi-jun<sup>1b</sup>, WANG Li<sup>1a</sup>

(1.a.School of Petrochemical Engineering, b.School of Mechanics and Automotive Engineering, Yinchuan Energy University, Yinchuan 750105, China; 2.No.703 Research Institute of CSIC, Harbin 150078, China)

**ABSTRACT:** The work aims to investigate the corrosion resistance and blood compatibility of NbC as biological inert coatings in simulated body fluids, so as to provide a reference for improving the performance of 316L stainless steel as a cardiac stent. NbC coating was prepared by the physical vapor deposition (PVD) widely used in surface modification area and the coating properties were improved by optimized process to obtain high adhesion force and density. Scanning electron microscope (SEM),

收稿日期: 2018-08-03; 修订日期: 2018-09-17

**Received:** 2018-08-03; **Revised:** 2018-09-17

**基金项目:** 宁夏回族自治区科技重点研发计划 (2018YBZD0756); 宁夏回族自治区高等学校科学研究项目 (NGY2018-250); 银川能源学院本科生创新孵育项目 (2018-KY-C-01); 银川能源学院引进人才启动基金项目 (2018-KY-R-01)

**Fund:** Supported by Key Research and Development Program of Ningxia Hui Autonomous Region (2018YBZD0756), Ningxia Hui Autonomous Region Higher School Scientific Research Project (NGY2018-250), Yinchuan University of Energy Undergraduate Innovation Incubation Project (2018-KY-C-01), Yinchuan University of Energy Talent Introduction Fund Project (2018-KY-R-01)

**作者简介:** 裴迪 (1989—), 女, 硕士, 助教, 主要从事材料腐蚀与防护研究。

**Biography:** PEI Di (1989—), Female, Master, Teaching assistant, Research focus: material corrosion and protection.

**通讯作者:** 王力 (1988—), 男, 博士, 副教授, 主要从事金属材料表面改性研究。邮箱: wl\_880330@126.com

**Corresponding author:** WANG Li (1988—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: material corrosion and protection. E-mail: wl\_880330@126.com

Atomic force microscope (AFM), X-Ray diffraction (XRD), Nano-indentation and Scratch test were used to investigate the microstructure and mechanical properties. The potentiodynamic polarization curve and platelet adhesion test were used to characterize the corrosion resistance and evaluate hemocompatibility of NbC coatings. With the increasing of substrate temperature, the mechanical properties, corrosion resistance and blood compatibility of NbC coatings were significantly improved, and the hardness and elastic modulus of NbC coatings increased from  $(12.5 \pm 0.2)$  GPa and  $(213 \pm 0.8)$  GPa to  $(24.5 \pm 0.4)$  GPa and  $(275 \pm 1.1)$  GPa, respectively. The self-corrosion rate was significantly optimized from  $8.76 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> to  $1.98 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>. In general, the NbC coating has the same stability as 316L stainless steel in simulated body fluids, but the corrosion rate is much lower than that of 316L stainless steel. The platelet adhesion behavior of NbC coating is significantly improved, which is expected to be an inert coating to improve the surface performance of naked 316L stainless steel.

**KEY WORDS:** NbC coating; 316L SS; mechanical properties; corrosion resistance; hemocompatibility

经皮冠状动脉腔内成形术 (PTCA), 是治疗冠状粥样硬化性心脏病的主要手段。传统的球囊扩张成形术在术后 6 个月内发生再狭窄的概率达到 30%~40%, 而金属支架用于植入体内辅助治疗, 有效地解决了血管成形术后血管壁的急性弹性回缩、负性重构等问题, 可使再狭窄率下降十多个百分点<sup>[1-2]</sup>。316L 不锈钢被应用于血管支架材料已经有了很长的历史, 但是其本身的血液相容性和耐蚀性较差<sup>[3]</sup>, 使得支架植入后再狭窄现象依然存在。除了开发新的生物医用材料外, 国际上通常在 316L 不锈钢表面沉积涂层来改善基体性能。

目前, 众多的研究者采用不同的等离子技术在金属表面制备了 DLC 基梯度薄膜<sup>[4]</sup>、TiN<sup>[5-6]</sup>纳米多层薄膜及 TaN<sup>[7]</sup>和 TiC<sup>[8]</sup>薄膜等, 有效地改善了生物材料的表面性能, 使其很好地应用于生物医用领域。作为过渡金属碳化物中的一员, NbC 同样备受关注<sup>[9-13]</sup>, 其优秀的综合性能吸引着研究者的目光。但是, 目前国内外对 NbC 薄膜应用于生物医用材料上的报道较少, 所以探讨其在生物材料上的应用, 尤其是用于廉价植入材料的涂层具有极其重大的意义。

研究发现, 碳化铌薄膜 (64%最佳) 具有良好的耐蚀性, 而且具有良好的生物相容性<sup>[14]</sup>。同时也有研究表明, 过渡金属铌元素的生物毒性在人体的接受范围内<sup>[15]</sup>, 在体外细胞培养试验中, 含铌元素的浸取液对于细胞的影响在预期范围内。所以可将其应用于生物惰性涂层, 在廉价的基体材料上制备良好生物相容性涂层, 以改善廉价材料在临床应用中的尴尬地位。

本文采用射频磁控溅射技术, 以不同的衬底温度, 在 316L 不锈钢表面制备 NbC 涂层, 系统地研究磁控溅射衬底温度对 NbC 涂层的微观结构、表面形貌、力学性能、耐腐蚀性能及血小板粘附行为的影响。

## 1 实验

### 1.1 涂层制备方法

本实验采用沈科仪生产的 JGP450-PECVD200 型高真空磁控溅射与等离子体增强化学气相沉积装置制备 NbC 涂层, 所需实验材料如表 1 所示。

表 1 实验材料

Tab.1 Experimental materials

Experimental materials	Reagent specifications
Nb Target	99.99%, Sample size 60 mm×3 mm
C	99.99%
316LSS	10 mm×10 mm×1 mm
Si	10 mm×10 mm
Ar	99.99%
Acetone	99.99%
Ethyl alcohol	99.99%

将 316L 不锈钢片依次用砂纸进行单面打磨, 打磨后的效果要求无明显的大划痕和凹坑, 且划痕方向一致, 再用金相试样抛光机进行金相抛光。NbC 涂层制备工艺参数如表 2 所示。

表 2 NbC 涂层制备工艺参数

Tab.2 Technological parameters for preparing NbC coatings

Target area ratio Nb:C	Vacuum degree/Pa	Ar flow(sccm)	Sputtering pressure/Pa	Substrate temperature/°C	Sputtering power/W	Bias voltage/V
6.4 : 1	$8.0 \times 10^{-5}$	20	0.35	25、200、400	120	-100

### 1.2 涂层表征

采用扫描电子显微镜 (Quanta 200 FEG) 对涂层的截面形貌及表面形貌进行观察。采用荷兰帕纳科公

司生产的 X'Pert Pro 型多功能 X 射线衍射仪, 对所制备的惰性涂层进行物相分析。采用上海爱建纳米 AJ-III A 型原子力显微镜, 对所制备涂层的表面粗糙度进行测试。采用瑞士 CSM 公司生产的 NHT 型原位

纳米压痕仪,对所制备涂层的硬度及弹性模量进行测试。采用 WS-97 自动加载划痕仪测试所制备涂层的膜/基结合力。采用 UMT-2 型摩擦试验机对所制备涂层的摩擦系数进行测试。采用 CHI660E 型电化学工作站,以循环伏安法,研究了涂层的耐腐蚀性能。采用血小板粘附实验对所制备涂层的血小板粘附特性进行评价。

## 2 结果与分析

### 2.1 NbC 涂层的微观结构分析

采用 XRD 对 316L 不锈钢和不同衬底温度下制备的 NbC 涂层进行测试,所得 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,不同衬底温度下制备的 NbC 涂层,均具有 316L 基体的奥氏体相衍射峰,衬底温度为 25 °C 和 200 °C 时制备的 NbC 涂层,还在 35° 左右出现一个宽的漫散射峰,可知在较低衬底温度下制备的 NbC 涂层为非晶态。随着基体温度上升到 400 °C 后, NbC 涂层在 2 $\theta$  为 35°、41° 和 70° 左右出现 3 个标准布拉格衍射峰,对比标准 PDF 卡片 (JCPDS No: 00-038-1364) 可知,这三个标准布拉格衍射峰分别对应于 NbC 相的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。结合标准 PDF 卡片可知,在衬底温度 400 °C 下制备的 NbC 涂层为面心立方结构。这说明随着衬底温度的升高,

NbC 涂层由非晶态转变为晶态。这主要是较高的衬底温度使得 Nb 和 C 原子获得更高的能量,因而原子能够充分扩散, Nb 原子和 C 原子之间能够相互混杂,更利于 NbC 涂层组织晶粒的形核和生长,使得 NbC 涂层的组织更均匀。

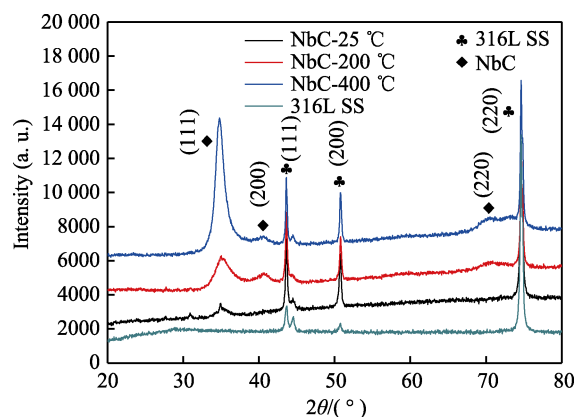


图 1 316L 不锈钢和不同温度下制备的 NbC 涂层的 XRD 衍射图谱

Fig.1 XRD pattern of bare 316L SS and 316L SS with NbC coating deposited at different  $T_s$

### 2.2 NbC 涂层的表面及截面形貌分析

图 2 为不同衬底温度下所得 NbC 涂层的截面扫描图和 400 °C 下所得涂层的表面形貌图。由图 2 可知,

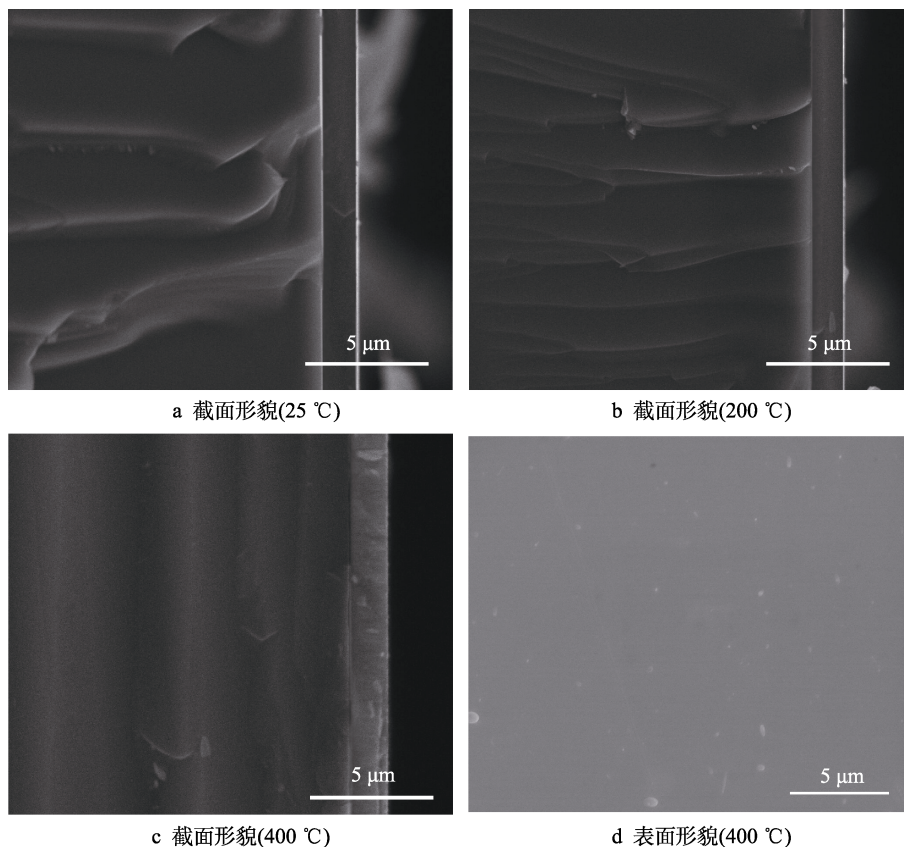


图 2 不同温度下所得 NbC 涂层的截面形貌及 400 °C 下所得 NbC 涂层的表面形貌

Fig.2 SEM image of cross section of NbC coating deposited at different  $T_s$  and surface morphology of NbC coating deposited at 400 °C

溅射 120 min 后, 在基体 316L 不锈钢表面沉积了厚度约为 1.21  $\mu\text{m}$ , 无缺陷及孔洞, 且与基体有良好结合的 NbC 涂层, 其沉积速率约为 10 nm/min。从图 2a、b、c 及表 3 可知, 衬底温度对涂层沉积速率的影响不大, 这一研究结果与 Ding 等<sup>[16]</sup>在研究不同基体上制备的 ZrC 涂层的性能时得到的结论一致。图 2d 为 400  $^{\circ}\text{C}$  下 NbC 涂层的表面形貌, 可知衬底温度为 400  $^{\circ}\text{C}$  时, 所制备的 NbC 涂层的表面平整均匀, 无明显缺陷。

生物医学材料的粗糙度对其生物相容性有很大影响。本文利用 AFM 分析不同基体温度下制备的 NbC 涂层表面 3D 形貌, 并对涂层表面粗糙度进行测定, 进一步阐明基体温度对于涂层表面形貌和粗糙度的影响规律。测试针尖采用轻敲模式, 扫描区域为

5  $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。AFM 测试结果如图 3 所示, 表面粗糙度值见表 3。

从图 3a 可以看出, 当基体温度为 25  $^{\circ}\text{C}$  时, 测试结果显示 AFM 三维照片表面明暗不均, 在涂层表面出现了较高的岛状物聚集, 结合图 3a 右侧标尺可知, 基体温度为 25  $^{\circ}\text{C}$  时制备的涂层表面高低不平。这可能是由于 25  $^{\circ}\text{C}$  时, Nb 和 C 原子未能获得足够的能量, 导致原子在此处产生聚集。当温度升高到 200  $^{\circ}\text{C}$  后, 涂层表面变得更加平滑, 但依然有大量的岛状物聚集, 并且有明显的壕沟出现, 但与 25  $^{\circ}\text{C}$  时制备的涂层相比更加均匀。这说明随着基体温度的升高, 涂层表面颗粒生长得更加均匀, 粗糙度下降。而当温度进一步升高到 400  $^{\circ}\text{C}$  后, NbC 涂层的粗糙度进一步降低, 表面更为平整<sup>[17]</sup>。

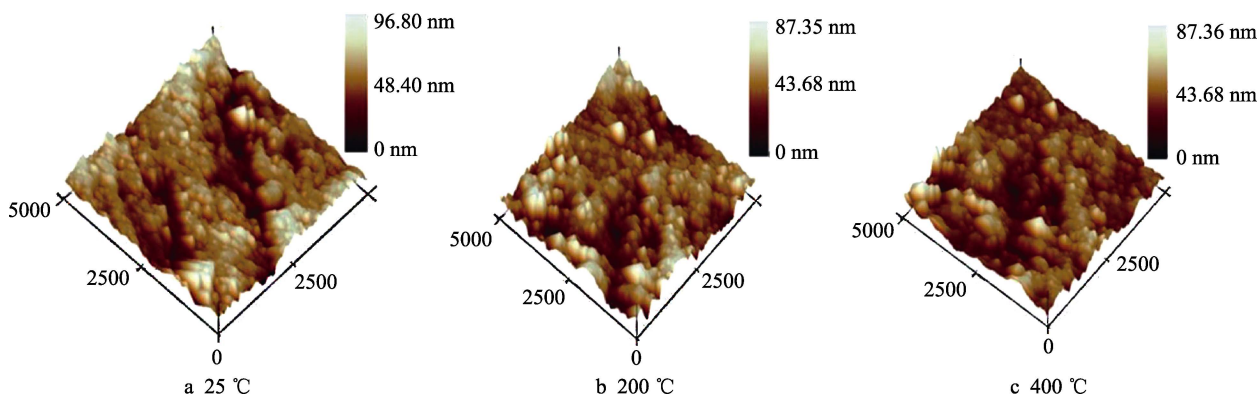


图 3 不同温度下所得 NbC 涂层的 AFM 形貌图

Fig.3 AFM images of NbC coatings deposited at different  $T_s$

表 3 不同温度下所得 NbC 涂层的表面粗糙度

Tab.3 Surface roughness of NbC coatings deposited at different  $T_s$

Samples	Coatings thickness/ $\mu\text{m}$	RMS/nm
NbC deposited at $T_s$ of 25 $^{\circ}\text{C}$	1.22 $\pm$ 0.04	9.710 $\pm$ 0.146
NbC deposited at $T_s$ of 200 $^{\circ}\text{C}$	1.18 $\pm$ 0.02	7.910 $\pm$ 0.125
NbC deposited at $T_s$ of 400 $^{\circ}\text{C}$	1.21 $\pm$ 0.01	6.940 $\pm$ 0.135

随着衬底温度的升高, NbC 涂层的表面粗糙度降低。这是因为较高温度下, Nb 原子和 C 原子获得了较高的能量, 扩散较为充分, 能够从最先接触的表面凸起处扩散到凹陷处形核生长, 填平材料表面的“沟壑”, 涂层生长较均衡; 而温度较低时, 原子获得的能量不足, 扩散不均匀, 从而在涂层表面形成较高的“峰”和较深的“沟壑”。

## 2.3 NbC 涂层的性能

### 2.3.1 NbC 涂层纳米压痕测试

血管支架植入体内后要经受人体系统长期的冲击, 所以需要具备良好的力学性能使植入支架能够在人体内的应用达到预期效果。NbC 涂层的硬度和弹性模量随压入深度的变化曲线如图 4 所示。从图 4 可以

看出, 不同衬底温度下制备的 NbC 涂层的纳米硬度和弹性模量, 随着压入深度的增加, 先显著上升后下降, 并且在压入深度为 110 nm 左右达到最大值, 所测得涂层的纳米硬度及弹性模量如表 4 所示。在 110 nm 后, 316L 不锈钢基体对涂层纳米硬度和弹性模量的影响逐渐增加, 因此曲线在 110 nm 后出现显著下降。不同衬底温度下制备的 NbC 涂层的硬度和弹性模量均优于 316L 不锈钢基体, 且随着衬底温度的升高, 涂层的力学性能得到改善。这主要是因为较高的衬底温度促使 Nb、C 原子具备更高的能量, 有利于跃过基体微观表面的势垒, 从而形成更致密的涂层结构。Mishra 等<sup>[18]</sup>研究基体温度对  $\text{SiC}_x\text{N}_{1-x}$  涂层的影响时也得出如上结论, 随着基体温度的升高, 涂层硬度逐渐上升。此外, 研究发现, 随着衬底温度的升高, 涂层的摩擦系数逐渐降低。

### 2.3.2 NbC 涂层与基体结合力测试

采用原位纳米划痕仪对不同衬底温度下制备的 NbC 涂层的结合力进行测试, 并采用 SEM 对划痕形貌进行观察, 所得 SEM 照片如图 5 所示。

图 5a 为在基体温度 25  $^{\circ}\text{C}$  下制备的 NbC 涂层的划痕轨道形貌扫描图, 可以很清晰地看到, 划痕轨道内和轨道两侧涂层破坏明显, 涂层大块剥落现象严

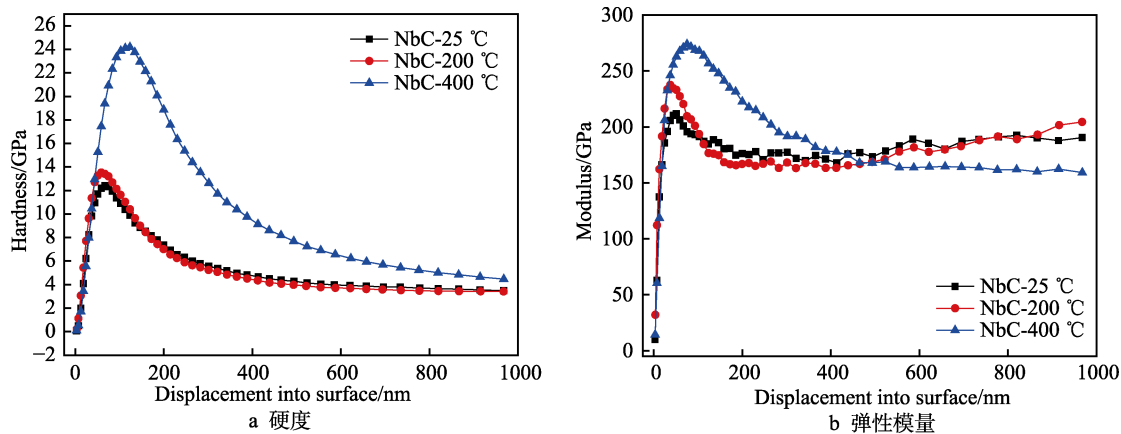


图 4 不同温度下所得 NbC 涂层的硬度和弹性模量随压入深度的变化  
Fig.4 Change curve of hardness (a) and modulus (b) along with displacement into surface of NbC coating deposited at different  $T_s$

表 4 不同温度下制备的 NbC 涂层和 316L 不锈钢的力学性能  
Tab.4 Mechanical properties of bare 316L SS and NbC coatings deposited at different  $T_s$

Samples	Hardness /GPa	Modulus /GPa	$\mu$
316L SS	6.1±0.2	210±1.3	0.48
NbC deposited at $T_s$ of 25 °C	12.5±0.3	213±1.6	0.24
NbC deposited at $T_s$ of 200 °C	13.5±0.1	237±1.4	0.17
NbC deposited at $T_s$ of 400 °C	24.5±0.4	275±0.8	0.14

重，从轨道内沿两侧延伸，涂层呈碎片状连续分布，涂层与基体的结合力不理想。由图 5b 可知，制备温度为 200 °C 的 NbC 涂层的划痕轨道内部状况优于 25 °C 试样，未出现明显的涂层剥落，但涂层表面可以较清楚地看到向各个方向延伸的裂纹，裂纹较大且数量较多，划道边缘有碎片剥落。总体来说，与制备温度为 25 °C 的试样相比，200 °C 试样中涂层与基体的结合力有较大提升。图 5c 为制备温度为 400 °C 的 NbC 涂层划道，划道内无涂层剥落，说明 400 °C 制备的 NbC 涂层与基体的结合力相较于前两者更为优越。

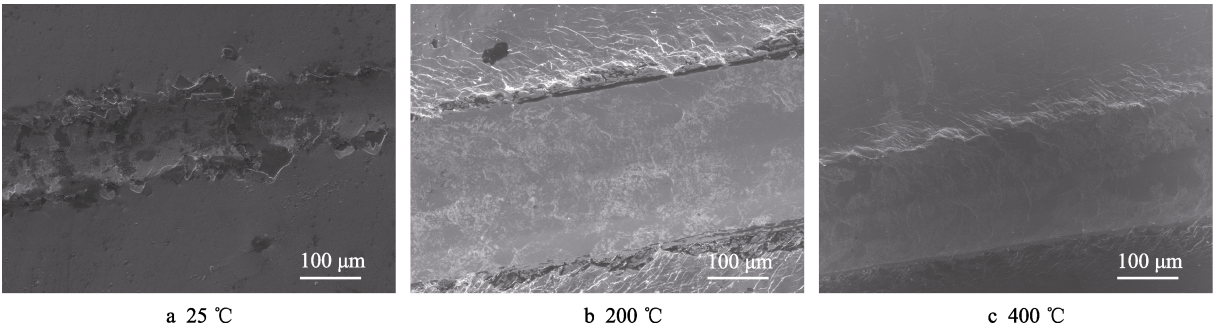


图 5 不同温度下制备的 NbC 涂层的划痕形貌  
Fig.5 Typical scratch channel images of NbC coating deposited at different  $T_s$

2.4 NbC 涂层耐腐蚀性能测试

植入支架材料不仅要承受来自人体系统力的冲击，体液环境下，材料的耐蚀性也至关重要。本文采用电化学工作站对所制备涂层的耐蚀性进行表征，所得极化曲线如图 6 所示，由 Tafel 外推法拟合所得自腐蚀电流密度及自腐蚀电位如表 5 所示。由图 6 及表 5 可知，不同基体温度下制备的 NbC 涂层的自腐蚀电流密度均小于 316L 不锈钢基体，这说明改性后，基体的耐蚀性得到提升。

2.5 NbC 涂层血液相容性测试

血小板对生物材料的反应决定着植入材料是否会引起血栓等症状，也是评价使用 NbC 涂层对 316L 不锈钢表面改性是否具有意义最重要的一步。通过观

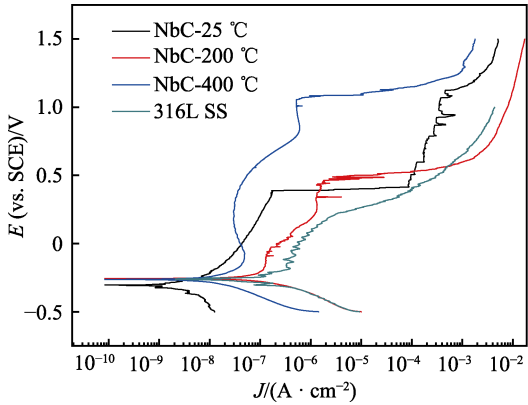


图 6 316L 不锈钢基体和不同温度下制备的 NbC 涂层在 PBS 中的极化曲线  
Fig.6 Polarization curve for bare 316L SS and NbC coating deposited in PBS at different  $T_s$

表 5 316L 不锈钢基体和不同制备温度下的  
NbC 涂层的电化学腐蚀参数  
Tab.5 Corrosion parameters for bare 316L SS  
and NbC coating deposited at different  $T_s$

Samples	$J_{\text{corr}} / (\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$
316L SS	4.19	-202
NbC deposited at $T_s$ of 25 °C	8.76	-304
NbC deposited at $T_s$ of 200 °C	0.171	-256
NbC deposited at $T_s$ of 400 °C	0.0198	-264

察血小板在 316L 不锈钢和涂层表面的粘附数量以及粘附血小板的形态,来判断涂层是否提升了基体的血液相容性。图 7 为一定面积的 316L 不锈钢和 NbC 涂层的表面血小板粘附数量统计,可以看出,不同基体温度下制备的 NbC 涂层的血液相容性均优于 316L 不锈钢基体。

血小板粘附形态的扫描结果如图 8 所示。316L 不锈钢表面粘附大量血小板,且血小板活化情况严重,每个血小板都伸出大量伪足,血小板的变形严重。基体温度为 25 °C 的 NbC 涂层表面粘附一定数量的血小板,有的血小板被激活,伸出了伪足。基体温度为

200 °C 的 NbC 涂层和 25 °C 试样相比,表面血小板粘附量急剧减少,有的血小板形态保持完好,也有伸出伪足的血小板,但伪足数量不多。基体温度为 400 °C 的 NbC 涂层的表面血小板粘附状况最理想,可以看到少数几个血小板较为孤立地粘附在涂层表面,有一个血小板伸出了极少数伪足,有轻微变形的现象,其余血小板没有观察到变形,同时没有观察到血小板聚集的现象。

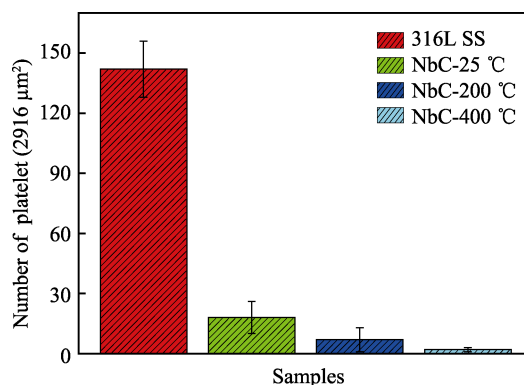


图 7 316L 不锈钢和不同温度下制备 NbC 涂层表面血小板粘附量统计情况

Fig.7 Statistic analysis of the adhered platelets number of bare 316L SS and NbC coating deposited at different  $T_s$

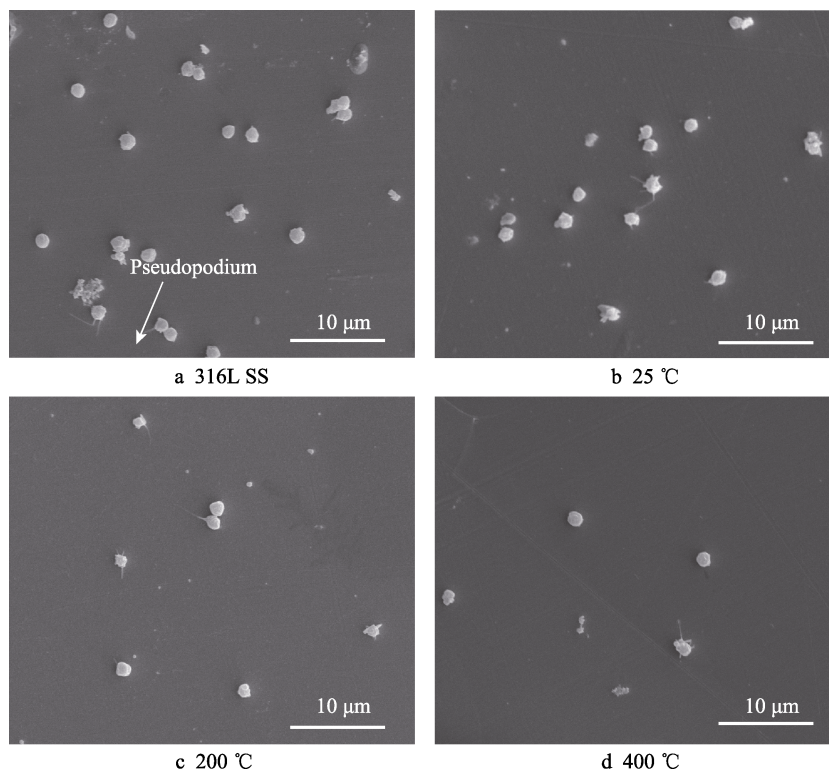


图 8 316L 不锈钢和不同温度下制备的 NbC 涂层表面血小板粘附形态

Fig.8 SEM morphologies of the adhered platelets of bare 316L SS and NbC coating deposited at different  $T_s$

### 3 结论

1) XRD 及 AFM 测试结果表明,基体温度对 NbC 晶体结构有显著影响,400 °C 下制备的 NbC 涂层为面

心立方结构,且随着基体温度的升高,涂层表面粗糙度逐渐降低。

2) 力学性能测试结果表明, NbC 涂层的硬度、弹性模量和耐磨性均优于 316L 不锈钢,随着衬底温

度的上升,涂层的硬度和弹性模量逐渐上升。结合力测试结果表明,400 °C下制备的 NbC 涂层与基体的结合力最好。

3) 电化学测试结果表明,不同衬底温度下制备的 NbC 涂层的自腐蚀电流密度均低于 316L 不锈钢,且随着衬底温度的升高,自腐蚀电流密度逐渐下降。

4) 血小板粘附实验测试结果表明,不同衬底温度下制备的 NbC 涂层的水血小板粘附数量及变形状况均优于 316L 不锈钢基体,且在较高衬底温度下制备的 NbC 涂层的水血小板粘附行为表现更好。

#### 参考文献:

- [1] MINTZ G S, POPMA J J, PICHARD A D. Arterial remodeling after coronary angioplasty: A serial intravascular ultrasound study[J]. *Circulation*, 1996, 94(1): 35-43.
- [2] HOFFMANN R, MINTZ G S, DUSSAILLANT G R. Patterns and mechanisms of in-stent restenosis: A serial intravascular ultrasound study[J]. *Circulation*, 1996, 94(6): 1247-1254.
- [3] 徐林, 巴德纯, 王庆, 等. 医用316L不锈钢表面改性研究及发展[J]. *真空与低温*, 2014(1): 52-56.  
XU Lin, BA De-chun, WANG Qing, et al. Research and development of surface modification of medical 316L stainless steel[J]. *Vacuum and cryogenics*, 2014(1): 52-56.
- [4] LIN Qin, HONG Yi, TANG Bin, et al. Effect of plasma molybdenized buffer layer on adhesive properties of TiN film coated on Ti6Al4V alloy[J]. *Applied surface science*, 2017, 403: 464-471.
- [5] YI Pei-yun, PENG Lin-fa, HUANG Jia-qiang. Multilayered TiAlN films on Ti6Al4V alloy for biomedical applications by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating process[J]. *Materials science and engineering: C*, 2016, 59: 669-676.
- [6] CRACIUM D, SOCOL G, CRACIUN V, et al. The effect of deposition atmosphere on the chemical composition of TiN and ZrN thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Applied surface science*, 2014, 302: 124-128.
- [7] HUANG W, ZALNEZHAD E, MUSHARAVATI F, et al. Investigation of the tribological and biomechanical properties of CrAlTiN and CrN/NbN coatings on SST 304[J]. *Ceramics international*, 2017, 43: 7992-8003.
- [8] ALMANGOUR B, GRZESIAK D, YANG J M. In-situ formation of novel TiC-particle-reinforced 316L stainless steel bulk-form composites by selective laser melting[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 706: 409-418.
- [9] MA Jian-hua, WU Mei-ning, DU Yi-hong. Formation of nanocrystalline niobium carbide (NbC) with a convenient route at low temperature[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2009, 475(1): 415-417.
- [10] AMRIOU T, BOUHAFS B, AOURAG H, et al. FP-LAPW investigations of electronic structure and bonding mechanism of NbC and NbN compounds[J]. *Physica B: Condensed matter*, 2003, 325: 46-56.
- [11] ZHANG K, WEN M, MENG Q N, et al. Effects of substrate bias voltage on the microstructure, mechanical properties and tribological behavior of reactive sputtered niobium carbide films[J]. *Surface & coatings technology*, 2012, 212: 185-191.
- [12] NEDFORS N, TENGSTRAND O, LEWIN E, et al. Structural, mechanical and electrical-contact properties of nanocrystalline-NbC/amorphous-C coatings deposited by magnetron sputtering[J]. *Surface & coatings technology*, 2011, 206(2): 354-359.
- [13] PECHEN E V, KRASNOSVOBODTSEV S I, SHABANOVA N P, et al. Tunneling and critical-magnetic-field study of superconducting NbC thin films[J]. *Physica C: Super conductivity and its applications*, 1994, 235-240 (235): 2511-2512.
- [14] BRAIC M, BRAIC V, BALACEANU M, et al. Preparation and characterization of biocompatible Nb-C coatings[J]. *Thin solid films*, 2011, 519(12): 4064-4068.
- [15] 苗惊雷. 多孔钽铌合金的制备与生物相容性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.  
MIAO Jing-lei. Study on the preparation and biocompatibility of porous tantalum niobium alloy[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [16] DING Ming-hui, ZHANG Hong-sen, ZHANG Chi, et al. Characterization of ZrC coatings deposited on biomedical 316L stainless steel by magnetron sputtering method[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 224(15): 34-41.
- [17] MISHRA S, BHATTACHARYYA S. Effect of substrate temperature on the adhesion properties of magnetron sputtered nano-composite Si-C-N hard thin films[J]. *Materials letters*, 2008, 62(3): 398-402.
- [18] VALLETI K, RRJIN C, JOSHI S. Factors influencing properties of CrN thin films grown by cylindrical cathodic arc physical vapor deposition on HSS substrates[J]. *Materials science and engineering: A*, 2012, 545(30): 155-161.