

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190729001

316L 不锈钢表面 Ta 涂层的制备及性能

曹岩, 高洁, 郑可, 张孟, 于盛旺, 吴玉程, 贺志勇

(太原理工大学 新型碳材料研究院, 晋中 030600)

摘要: 为改善 316L 不锈钢在体液中的生物相容性, 采用双辉等离子体表面合金化技术在其表面制备了 Ta 涂层, 并使用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对 Ta 涂层的形貌、成分分布和物相结构进行分析, 借助划痕仪、往复摩擦磨损试验机 and 电化学工作站对涂层的结合强度、磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 中的耐磨性及耐蚀性进行研究。结果表明: 所制备的 Ta 涂层由厚度均为 2 μm 左右的沉积层和扩散层组成, 主要物相为 α -Ta, 涂层与基体的结合强度良好, 发生破裂的临界载荷达到 111 N。Ta 涂层的比磨损率仅为基体的 12.5%, 自腐蚀电位比基体提高 234 mV, 腐蚀电流密度则降低 2 个数量级, 磨损前后涂层样品的腐蚀速率分别为基体的 1.9% 和 3.6%。表明 Ta 涂层能显著提升 316L 不锈钢在 PBS 溶液中的耐磨性和耐蚀性。

关键词: 316L 不锈钢; Ta 涂层; 双辉等离子; 表面合金化; 生物相容性; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG174.445

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)06-0029-08

Fabrication and Properties of Ta Coating on 316L Stainless Steel

CAO Yan, GAO Jie, ZHENG Ke, ZHANG Meng, YU Shengwang, WU Yucheng, HE Zhiyong

(Institute of New Carbon Materials, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Ta coatings were prepared on the surface of the 316L stainless steel via double glow plasma surface alloying technique to improve the poor biocompatibility property of 316L stainless steel. The microstructure, composition distribution and phase structure of the Ta coating were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The adhesion strength, tribological property and anticorrosion property of the Ta coating in PBS solution were show by scratch tester, reciprocating friction and wear tester and electrochemical workstation, respectively. The results show that the Ta coating consists of a deposition layer and a diffusion layer, with the thicknesses of about 2 μm , respectively. The main phase of the coating is α -Ta. The interfacial bond strength between the coating and the substrate is excellent, and the critical load for the coating delamination is 111 N. The specific wear rate of the Ta coating is only 12.5% of the untreated substrate. The corrosion potential of the Ta coating is 234 mV higher than that of the substrate, while the corrosion current density is 2 orders of magnitude lower. The corrosion rate of the Ta coating before and after sliding tests are 1.9% and 3.6% of that of the substrate, respectively. It is concluded that the Ta coating can effectively improve the wear resistance and anticorrosion properties of 316L stainless steel in PBS solution.

Keywords: 316L stainless steel; Ta coating; double glow plasma; surface alloying technique; biocompatibility property; wear resistance; anticorrosion property

收稿日期: 2019-07-29; 修回日期: 2019-11-22

通信作者: 贺志勇 (1964—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 等离子表面合金化; E-mail: hezhuyong@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51601124, 51901154); 山西省自然科学基金 (201901D211092); 山西省科技重大专项 (20181102013)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51601124, 51901154), Natural Science Foundation of Shanxi Province (201901D211092) and Shanxi Science and Technology Major Project (20181102013)

引用格式: 曹岩, 高洁, 郑可, 等. 316L 不锈钢表面 Ta 涂层的制备及性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 29-36.

CAO Y, GAO J, ZHENG K, et al. Fabrication and properties of Ta coating on 316L stainless steel[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 29-36.

0 引言

医用 316L 不锈钢以其优异的力学性能、低廉的价格、易加工成型等优点,在人工植入关节、心血管疾病和各类外科手术工具等方面得到了广泛的应用^[1-3]。然而,316L 不锈钢在人体复杂的体液环境中易发生点蚀,造成 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 等有害离子释放引发炎症,使得植入失效;此外,其表面耐磨性较差,长期的磨损会进一步加剧表面性能的退变^[3-5]。国内外多采用表面改性技术提高 316 不锈钢的耐磨耐腐蚀性。Xie 等^[6]利用等离子体浸没离子注入与沉积 (PIII&D) 技术制备 Ti-O 涂层,经拉伸变形 (8% 拉伸率) 后自腐蚀电位提高 240 mV, 腐蚀电流密度降低近 $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Hafedh 等^[7]采用电泳沉积法在 316L 不锈钢上制备 TiO_2 纳米层并经过 850 °C 真空退火处理,硬度达到了 0.97 GPa, 含能比磨损率达到 $51\ 240 \mu\text{m}^3/\text{J}$, 耐磨性提高, 涂层破裂最大临界载荷 8 N。Wang 等^[8]采用离子强化气相沉积 (PACVD) 制备 $\alpha\text{-H:DLC}$ 薄膜,在模拟体液 (Simulated body fluid, SBF) 中自腐蚀电位较基体提高约 800 mV, 腐蚀电流密度降低近 2 个数量级。然而,热膨胀系数、成分等差异会造成改性层在实际应用中易剥落失效,因而要求选用的表面改性材料与不锈钢有良好的相容性。

金属钽 (Ta) 具有良好的耐蚀性和生物相容性, Balla 等^[3]将吞噬细胞与钽尘接触 1 h 后, 细胞状态良好,是极佳的生物医用材料。但钽的价格昂贵、熔点高,通过表面改性技术在传统材料表面制备钽涂层可以降低钽的用量,节约成本^[9-10]。目前,制备 Ta 及相关涂层主要采用离子注入、磁控溅射、物理气相沉积 (Physical vapor deposition, PVD)、化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD) 等方法。Zhou 等^[11]采用真空等离子喷涂法在金属钛表面制备纳米孔结构的 Ta 涂层,可以有效促进骨整合。付涛等^[12]采用 Ta 离子注入对 316L 不锈钢表面进行改性,使其耐蚀性提高。Hai 等^[13]采用 PVD 法在 316 不锈钢上制备 Ta 涂层,腐蚀速度降低 5 倍。崔煜艳等^[14]采用 CVD 法制备的 Ta 涂层提高了 316 不锈钢的细胞粘附率,生物相容性也得到改善。N.Donkov 等^[9]采用磁控溅射在 AISI 316 上制备钽基陶瓷涂层,改善了其作为植入材料的生物力学性能。但是,离子注入获得的改性层较薄,基体抗腐蚀能力的提升有限^[12];而磁控溅射、PVD 等方法所制备的

膜层往往含有与基体性能差异大的硬脆相 $\beta\text{-Ta}$, 且界面间呈机械结合,容易导致膜层脱落失效^[15-16]。

双辉等离子体表面合金化技术通过离子轰击溅射和热扩散作用在基材表面形成与基体成分梯度分布的扩散层及沉积层,在承载过程中具有更好的协调变形能力。相较于其他表面改性技术,该技术制备的涂层与基体呈冶金结合,结合强度高^[17-18]。

文中采用双辉等离子体表面合金化技术在 316L 不锈钢表面进行 Ta 涂层的制备,以提高其在体液中的耐磨性和耐蚀性。

1 材料和方法

1.1 试验过程

基体材料采用经退火处理的医用 316L 不锈钢,并切割成 $\Phi 14 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的圆片。试验前采用 SiC 砂纸打磨至 2000 号,抛光后用去离子水洗净,然后用无水乙醇超声处理 10 min,热风吹干后备用。采用的源极靶材为纯度 99.99%, 尺寸 $80 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的钽板。

采用双辉等离子体表面合金化装置制备 Ta 涂层,使用纯度为 99.99% 的氩气作为等离子体激发气体。操作过程如下:首先,将清洗好的样品放在真空室内的阴极基台上,极间距保持在 18 mm,以 20 mL/min 的流速通入氩气,等待气压达到 $(50 \pm 5) \text{ Pa}$ 时,开启源极与阴极电源,预溅射 5 min,清洗、活化基体表面;随后,逐渐升高两电极电压,当基体温度升至 850 °C 开始保温,保温时间持续 30 min,此过程中保持阴极与源极间的电压差为 250 V。保温结束后关闭电源,样品随炉冷却。

1.2 样品表征及性能测试

使用场发射电子扫描显微镜 (FESEM) 观察 Ta 涂层表面、截面形貌,同时结合能谱仪 (EDS) 对样品截面元素分布进行分析。使用 DX-2700X 型射线衍射仪 (XRD) 对 Ta 涂层的物相结构进行表征。使用 HT-5001 型自动划痕仪测量涂层与基体间的结合强度,测试中载荷加载范围为 0~150 N, 加载速率为 80 N/min, 划痕速度为 2 mm/min。划痕结束后用 SEM 对其形貌进行表征。使用 MFT-R4000 型往复摩擦磨损试验机对 Ta 涂层在磷酸盐缓冲液 (Phosphate buffered saline, PBS, 成

分为 Na_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 NaCl 和 KCl 中的摩擦学性能进行测试。摩擦方式为球-盘式湿滑动摩擦, 摩擦副为 Si_3N_4 球 ($\Phi 5 \text{ mm}$), 滑动频率 2 Hz, 载荷 5 N, 时间 15 min, 滑动距离 5 mm。摩擦磨损试验结束后, 用白光干涉仪对磨痕的宽度和深度进行测量, 计算试样的磨损体积。使用美国普林斯顿 PMC-2000 型电化学工作站测试基体和 Ta 涂层在 PBS 溶液中的动电位极化曲线。试验采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为试样, 有效面积 1.54 cm^2 , 电位扫描范围 $-1.5 \sim 2 \text{ V}$, 扫描速度 2 mV/s 。

2 结果和讨论

2.1 Ta 涂层的表面、截面形貌及成分分布

图 1 中 (a)、(b) 为 Ta 涂层的表面形貌及其局

部放大图。从图 1(a) 中可以看到制备的 Ta 涂层表面致密均匀。采用 ImageJ 软件对放大图 1(b) 中的晶粒进行了统计, 结果表明, 钽涂层晶粒尺寸在 266 nm 左右, 其晶界明显, 排布紧密。图 1(c) 为涂层的截面形貌, 图中上方白色区域为 Ta 涂层, 下方灰色区域为 316L 基体。截面同样致密均匀, 与基体结合处不存在孔洞和裂纹。结合元素分布图 1(d) 可知, Ta 涂层厚度约为 $4 \mu\text{m}$ 。距离试样表层 $0 \sim 2 \mu\text{m}$ 的区域内元素几乎全为 Ta 元素, 此区域即为沉积层。随着距表面深度的增加, Ta 元素含量逐渐降低, 316L 不锈钢中的基体元素 Fe、Cr、Ni 的含量增加, 形成了厚度大约为 $2 \mu\text{m}$ 的扩散层。沉积层可为 316L 不锈钢基体提供良好的保护作用, 扩散层可有效促进膜基结合力的提升。

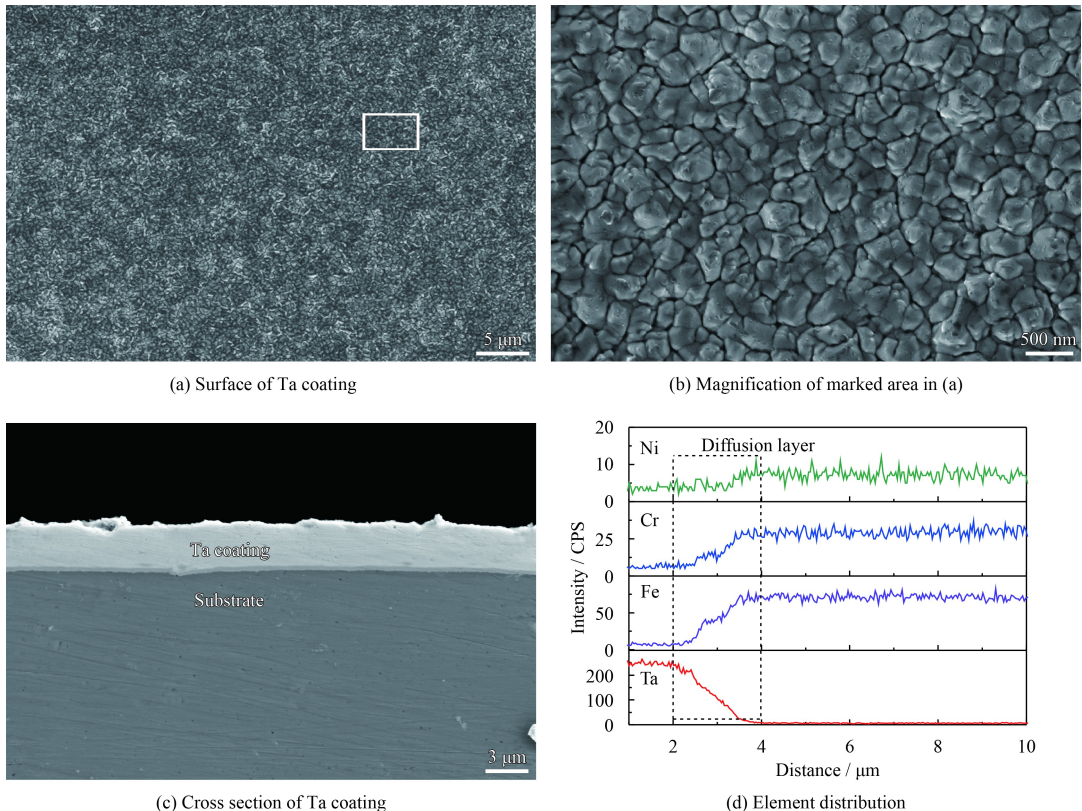


图 1 Ta 涂层表面、截面形貌以及元素分布图

Fig.1 Surface and cross section morphologies and element distribution of Ta coating

2.2 316L 不锈钢 Ta 涂层的物相结构

图 2 是 316L 不锈钢与 Ta 涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出, 316L 不锈钢在 43.6° 、 50.8° 、 74.7° 分别出现了奥氏体 (111)、(200) 和 (220) 晶面的衍射峰, 而制备 Ta 涂层的样品除了

微弱的 316L 基体的衍射峰外, 在 38.4° 和 69.5° 出现了体心立方结构 α -Ta 的 (110) 和 (211) 晶面衍射峰。表明经过双辉等离子体表面合金化处理后, 在 316L 不锈钢表面形成了 α -Ta 涂层。使用软件 XPert Highscore 对 α -Ta 的衍射峰进行高斯拟

合, 测量峰强度较大的 (211) 晶面衍射峰的半峰宽, 并根据拟合结果采用 Debye-Scherrer 方程对 Ta 涂层的晶粒尺寸进行估算。计算得出垂直于 (211) 晶面的 Ta 晶粒尺寸约为 248 nm, 与软件 ImageJ 统计其 SEM 图像得到的晶粒尺寸基本相符合。

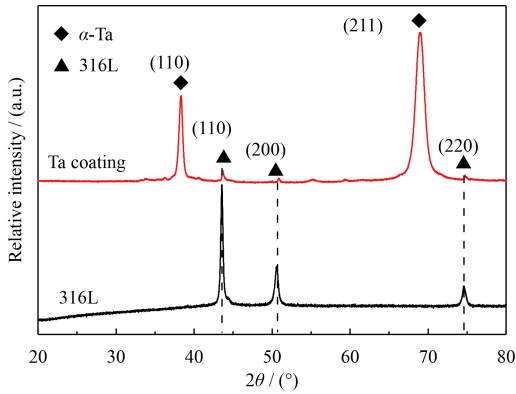


图2 316L 不锈钢和 Ta 涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD spectra of 316L stainless steel and Ta coating

2.3 Ta 涂层的结合强度

图3为 Ta 涂层的划痕形貌和测试过程中的声发射曲线。从图中可看到, 法向载荷较低时声发射曲线存在微小抖动, 这是由于涂层表面存在微小晶粒凸起导致的。随着载荷连续增加, 当加载力达到约 111 N 时, 声发射曲线出现突变峰值, 此后又连续出现突变峰值。说明此时 Ta 涂层被划破, 即膜层发生破裂的临界载荷约为 111 N。从划痕形貌图中可看到, 在划痕的初始阶段, 仅在两侧出现了残屑的堆积, 未有裂纹和涂层脱落的情况出现, 在 a 点处, 涂层开始发生破裂, 但未完全剥落, 到 b 点后, 涂层完全剥落, 这与结合力测试的结果一致。划痕测试结果表明, Ta 涂层与

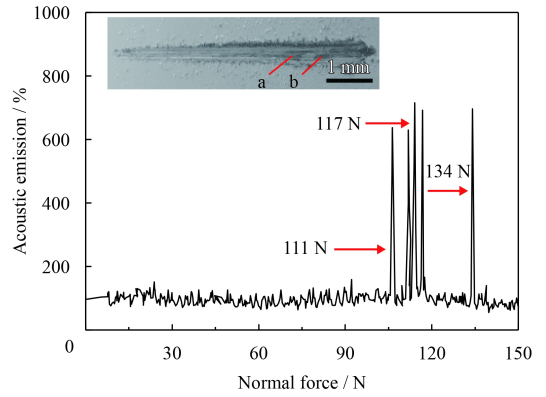


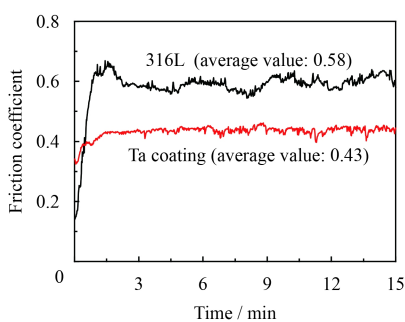
图3 Ta 涂层划痕形貌及其声发射曲线

Fig.3 SEM and acoustic emission signals during scratch test on Ta coating

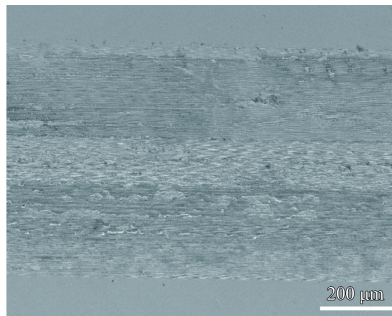
基体间的结合强度良好, 这主要是由于 Ta 与 Fe、Cr 等原子在界面处相互扩散, 形成了厚的扩散层, 增加了结合强度^[18]。

2.4 Ta 涂层的摩擦磨损性能

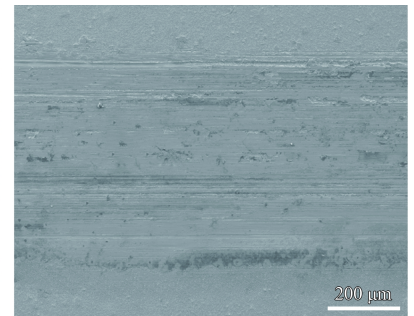
316L 不锈钢和 Ta 涂层在 PBS 溶液中的摩擦因数变化曲线及磨痕形貌如图4所示。从图4(a)中可以看到, 跑合阶段结束后, 基体的摩擦因数基本在 0.55 和 0.65 之间波动, 平均值在 0.58 左右, 低于干摩擦时的摩擦因数 1.6^[19]。因采用的是抛光后的 316L 不锈钢, 因此表面粗糙度对摩擦因数的影响较小。摩擦因数出现较大的波动是由于 316L 不锈钢在与 Si₃N₄ 球对磨时, 发生了粘着, 增加了滑动阻力, 随着两者不断产生粘着、剪断、粘着、再剪断, 导致摩擦因数呈现近似波浪的变化^[20]。相对于 316L 不锈钢基体, Ta 涂层的摩擦因数变化较小, 基本保持在 0.43 左右, 说明 Ta 涂层有效改善了表面的粘着磨损; Ta 涂层的摩擦因数降低, 起到了良好的减磨作用; 此外, 摩擦因数最后没有增加, 表明 Ta 涂层没有在 15 min



(a) Friction coefficient curves



(b) 316L



(c) Ta coating

图4 316L 不锈钢和 Ta 涂层在 PBS 溶液中的摩擦因数曲线和磨痕形貌

Fig.4 Friction coefficient curves and wear tracks of the 316L stainless steel and Ta coating in PBS solution

内发生破裂, 耐磨性较好。

从图 4(b) 中 316L 基体的磨痕形貌可观察到, 沿着滑动方向有明显的犁沟和粘着坑, 同时还发现有塑性流动特征。这是由于 Si_3N_4 球硬度远高于 316L, 基体为被磨削的一方, 表面形成大量犁沟。同时, 大量摩擦热的产生, 使表层金属温度升高软化, 发生塑性流动, 塑性变形积累到极限产生撕裂和剥落, 剥落的碎片粘着到摩擦副上。因此, 其磨损机制主要为磨粒磨损, 并伴随轻微的粘着磨损^[21]。从图 4(c) 中可看到 Ta 涂层的磨痕宽度小于基体, 沿划痕方向主要为犁沟, 伴随少量的粘着坑, 磨损方式以磨粒磨损为主, 这与其摩擦因数的波动相一致。

图 5 为 316L 不锈钢基体和 Ta 涂层表面的磨痕轮廓曲线。通过测量得到 316L 不锈钢和 Ta 涂层的磨痕宽度分别约为 0.66 和 0.49 mm, 深度分

别约为 4.36 和 1.48 μm 。根据公式 (1) 和 (2) 计算出 316L 不锈钢基体和 Ta 涂层样品比磨损率。

$$K = W_v / PS \quad (1)$$

$$W_v = Lh(3h^2 + 4b^2) / 6b \quad (2)$$

式中: K 为比磨损率 ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$); W_v 为磨损体积 (mm^3); P 为法向载荷 (N); S 为滑动距离 (m); h 为磨痕深度 (mm); b 为磨痕宽度 (mm); L 为磨痕长度 (mm)。

表 1 为 316L 不锈钢和 Ta 涂层的磨损参数。由表 1 可知, Ta 涂层比磨损率为基材的 12.5%, 表现出良好的耐磨性。此外, 结合 SEM 和 EDS 测量的涂层厚度可知, Ta 涂层的磨痕深度低于涂层厚度, 即涂层未被磨穿, 实现了对基体的有效保护。

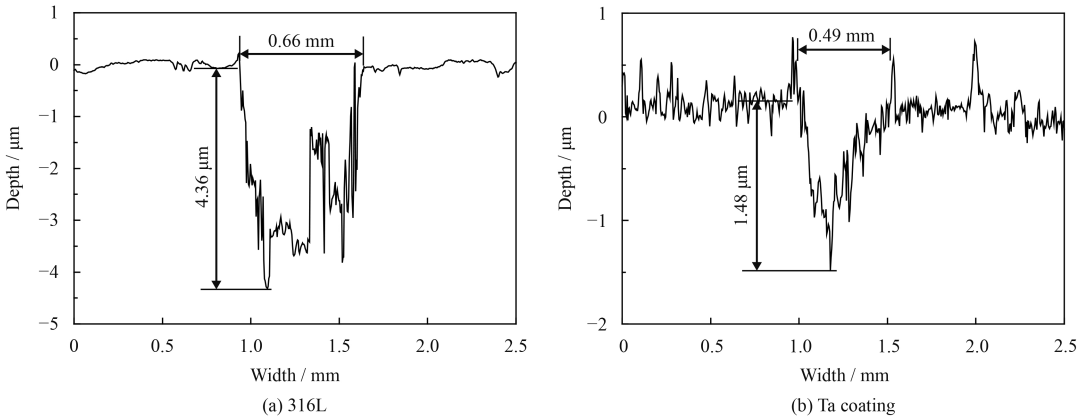


图 5 316L 不锈钢和 Ta 涂层在 PBS 溶液中的磨痕轮廓曲线

Fig.5 Profiles of the wear tracks on the 316L stainless steel and Ta coating in PBS solution

表 1 316L 不锈钢和 Ta 涂层在 PBS 溶液中的磨损参数

Table 1 Wear parameters of 316L stainless steel and Ta coating in PBS solution

Samples	Wear width, B / mm	Wear depth, h / (10^{-3} mm)	Wear volume, W_v / (10^{-3} mm ³)	Specific wear rate, K / (10^{-5} mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹)
316L	0.66	4.36	9.59	21.32
316L-Ta	0.49	1.48	2.41	2.67

2.5 Ta 涂层在 PBS 溶液中的腐蚀性能

图 6 是 316L 不锈钢和 Ta 涂层在磨损前后在 PBS 溶液中的动电位极化曲线。由图可知, 在经历了初期的活化溶解后, 所有试样均出现钝化区间, 磨损前后 Ta 涂层的维钝电流密度均比基体低约 2 个数量级, 且维钝区间较宽, 说明 Ta 涂层表面形成稳定致密的钝化膜, 为基体提供良好的保护。表 2 是由极化曲线计算得到电化学参数。可以看到, 改性后腐蚀电流密度为 $0.08 \mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-2}$,

比基材降低 2 个数量级; 自腐蚀电位提高约 234 mV, 腐蚀倾向降低; 年腐蚀速率为 $0.001 \text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 仅为基材的 1.9%。表明增加 Ta 涂层后基体热力学稳定性提高, 耐蚀性显著提升。而因经过磨损对试样表面造成损伤, 其腐蚀电位比磨损前降低 107 mV, 腐蚀速率提高 1.9 倍, 耐蚀性有所下降, 但相对基体仍然表现出较好的性能。

图 7 是 316L 不锈钢、Ta 涂层及磨痕动电位极化测试后表面形貌和磨痕的元素分布图。从

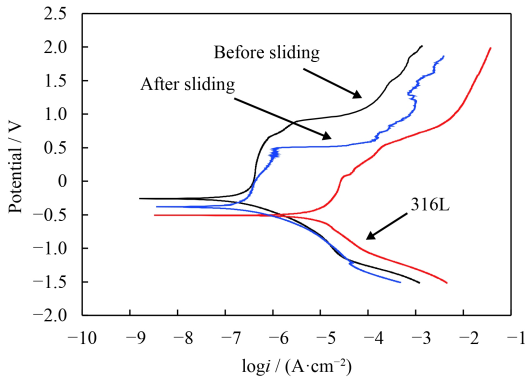


图6 316L 不锈钢和 Ta 涂层在 PBS 溶液中的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of 316L and Ta coating in PBS solution

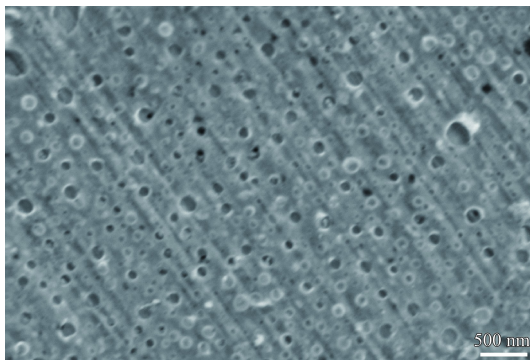
图 7(a) 中可以看出 316L 不锈钢经过腐蚀后, 表面遭受严重的破坏, 出现大量密集的孔洞, 表现出点蚀形貌^[22-23]。这是因为溶液中具有侵蚀性的 Cl^- 会破坏样品表面由 Fe/Cr 氧化物组成的钝化膜, 造成基体部分区域溶解, 成为点蚀的形核中心^[22]。而图 7(b) 中 Ta 涂层经腐蚀后基体表面依旧致密平整, 并未出现孔洞、剥落等状况。图 7(c) 为磨痕极化测试后形貌, 中间坑洞为磨损时造成的粘着损伤, 导致小面积基体裸露。可以看到经过腐蚀

表 2 316L 不锈钢和 Ta 涂层在 PBS 溶液中的电化学参数

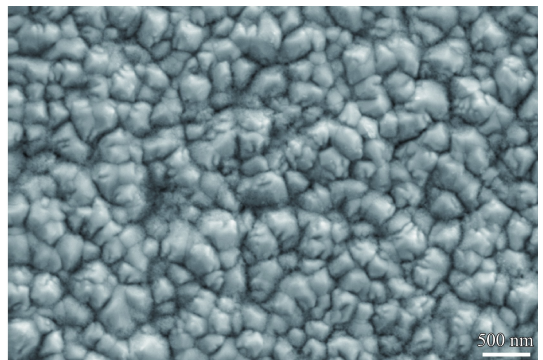
Table 2 Electrochemical parameters of 316L stainless steel and Ta coating in PBS solution

Samples	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Corrosion rate / ($10^{-2} \text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
316L	-508.56	7.56	5.26
Before sliding	-274.24	0.08	0.10
After sliding	-381.37	0.14	0.19

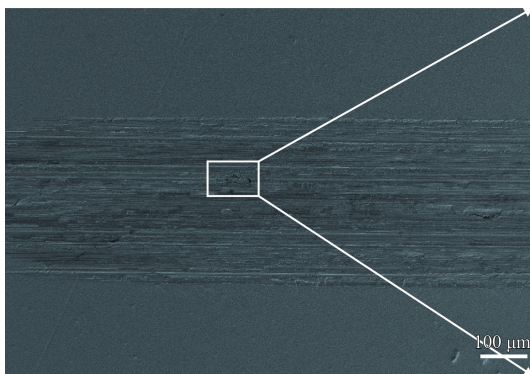
处理后其磨痕区域 Ta 涂层依旧紧密, 并未出现腐蚀坑, 表明磨损后表面耐蚀性良好。其元素分布图 7(d) 表明磨痕表面元素 Ta 分布均匀, 磨损导致微小面积基体表面暴露出来, 减弱了其耐蚀性。同时, 可看到在磨痕中氧含量较高, 说明在腐蚀过程中, Ta 涂层表面吸附氧形成钝化膜, 这层致密的氧化膜具有极佳的耐蚀性能, 能够有效阻挡 Cl^- 向基体扩散, 保护 316L 不锈钢在溶液中不会被腐蚀, 显著提高其耐蚀性。值得注意的是, 文中涂层制备温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 而不锈钢在 $400\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内加热, 会析出 M_{23}C_6 型碳化物, 使组织中元素 Cr 浓度降低, 从而表面不能形成氧化铬薄膜, 造成耐腐蚀能力下降^[24]。但腐蚀



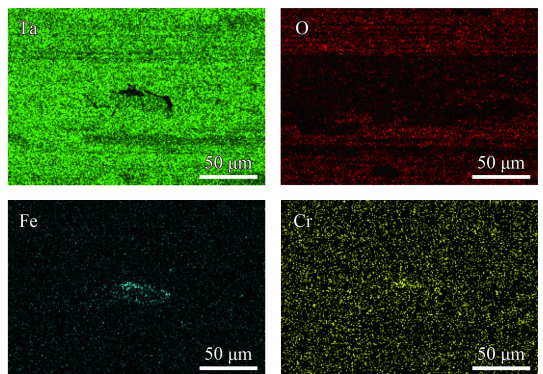
(a) 316L



(b) Ta coating



(c) Ta coating after siliding



(d) Element distribution of area in (c)

图 7 动电位极化测试后样品的表面腐蚀形貌和元素分布

Fig.7 Corrosion morphologies and elemental mapping of wear tracks of samples after potentiodynamic polarization test

性能测试结果表明 Ta 涂层可有效隔绝基体与腐蚀介质, 避免该问题发生。

3 结论

(1) 采用双辉等离子体表面合金化技术, 在 316L 不锈钢表面制备出均匀致密的 Ta 涂层。涂层厚度约为 4 μm , 在涂层和基体界面处形成约 2 μm 扩散层。物相组成主要是 α -Ta; 膜基结合力良好, 涂层剥落的临界载荷约为 111 N。

(2) Ta 涂层在 PBS 溶液中的摩擦因数为 0.43, 磨损率仅为基体的 12.5%, 有效地改善了 316L 不锈钢在体液中的耐磨性。

(3) 在 PBS 溶液中的极化试验结束后 Ta 涂层表面完好, 磨痕表面基本完整。相较于基体, Ta 涂层自腐蚀电位提高约 234 mV, 腐蚀电流密度降低 2 个数量级, 腐蚀速率为基体的 1.9%; 经磨损后试样的腐蚀速率也仅为基体的 3.6%, 表明 Ta 涂层能够显著提升 316L 不锈钢在体液中的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] AMANOV A, LEE S W, PYUN Y S, et al. Low friction and high strength of 316L stainless steel tubing for biomedical applications[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, 71: 176-185.
- [2] NAVARRO L, LUNA J, RINTOUL I. Surface conditioning of cardiovascular 316L stainless steel stents: a review[J]. *Surface Review and Letters*, 2017, 23(6): 1-14.
- [3] 王湘鸣, 章跃, 周广宏, 等. 医用不锈钢表面改性及腐蚀磨损研究进展[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2015, 27(1): 95-98.
WANG X M, ZHANG Y, ZHOU G H, et al. Research progress in surface modifications of biomedical stainless steels and their corrosion-wear properties[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2015, 27(1): 95-98 (in Chinese).
- [4] THOMANN U I, UGGOWITZER P J. Wear-corrosion behavior of biocompatible austenitic stainless steels[J]. *Wear*, 2000, 239(1): 48-58.
- [5] FU T, WEN C S, LU J, et al. Sol-gel derived TiO₂ coating on plasma nitrided 316L stainless steel[J]. *Vacuum*, 2012, 86(9): 1402-1407.
- [6] XIE D, WAN G, MAITZ M F, et al. Deformation and corrosion behaviors of Ti-O film deposited 316L stainless steel by plasma immersion ion implantation and deposition[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 214: 117-123.
- [7] DHIFLAOUI H, JABER N B, LAZAR F S, et al. Effect of annealing temperature on the structural and mechanical prop-

- erties of coatings prepared by electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticles[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 638: 201-212.
- [8] 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.
- [9] DONKOV N, WALKOWICZ J, ZAVALEYEV V, et al. Mechanical properties of tantalum-based ceramic coatings for biomedical applications[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, 992(1): 12-34.
- [10] 于晓明, 谭丽丽, 杨柯. 医用金属表面的钽涂层制备及其临床应用趋势[J]. *中国骨科临床与基础研究杂志*, 2013, 5(2): 115-119.
YU X M, TAN L L, YANG K. The fabrication of tantalum coating on biomedical metal materials and its clinical application trend[J]. *Chinese Orthopaedic Journal of Clinical and Basic Research*, 2013, 5(2): 115-119 (in Chinese).
- [11] ZHOU X, HU X, LIN Y. Coating of sandblasted and acid-etched dental implants with tantalum using vacuum plasma spraying[J]. *Implant Dentistry*, 2018, 27: 1-7.
- [12] 付涛, ALAJMI Z, 董兵辉, 等. 钽注入医用 316L 不锈钢的表面结构与性能[J]. *中国材料科技与设备*, 2013(6): 30-32.
FU T, ALAJMI Z, DONG B H, et al. Surface structure and properties of 316 implanted medical 316L stainless steel[J]. *Chinese Materials Science Technology & Equipment*, 2013(6): 30-32 (in Chinese).
- [13] YU H, YANG L, ZHU L, et al. Anticorrosion properties of Ta-coated 316L stainless steel as bipolar plate material in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191(2): 495-500.
- [14] 崔煜艳, 马天驰, 马秀丽, 等. 不锈钢表面钽沉积生物相容性的研究[J]. *中国医学创新*, 2014, 11(15): 37-39.
CUN Y Y, MA T C, MA X L, et al. Research of stainless steel biocompatible after tantalum deposition[J]. *Medical Innovation of China*, 2014, 11(15): 37-39 (in Chinese).
- [15] MAENG S, AXE L, TYSON T A, et al. Corrosion behaviour of magnetron sputtered α - and β -Ta coatings on AISI 4340 steel as a function of coating thickness[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(8): 2154-2171.
- [16] NIN Y, CHEN M, WANG J, et al. Preparation and thermal shock performance of thick α -Ta coatings by direct current magnetron sputtering (DCMS)[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 321: 19-25.
- [17] 徐重. 等离子表面冶金技术的现状和发展[C]. 第十一届中国热处理活动周论文集, 2016: 15-15.
XU Z. Development of plasma surface metallurgy technology[C]. *Proceedings of the Eleventh China Heat Treatment Week*, 2016: 15-15.

- [18] HONG X L, CUI C L, SUN T F, et al. Study on titanized layer microstructure of T10 steel by double glow plasma surface alloying technique[J]. *Materials Science Forum*, 2016, 861: 171-176.
- [19] 王淑庆, 王成彪, 朱丽娜, 等. Si_3N_4 和 52100 钢对磨副材料对 CrN 薄膜干摩擦学行为的影响[J]. *材料导报*, 2017, 31(4): 41-46.
WANG S Q, WANG C B, ZHU L N, et al. Effect of the counter pair materials of Si_3N_4 and 52100 steel on dry sliding tribological behavior of CrN thin film[J]. *Materials Review*, 2017, 31(4): 41-46 (in Chinese).
- [20] 石佳佳, 付志强, 岳文, 等. 电弧离子渗钛对 316L 不锈钢摩擦学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(7): 1821-1825.
SHI J J, FU Z Q, YUE W, et al. Influence of cathodic arc plasma tetanizing on tribological properties of 316L stainless steels[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(7): 1821-1825 (in Chinese).
- [21] 林乃明, 谢瑞珍, 郭俊文, 等. 表面织构-离子氮化复合处理改善 316 不锈钢的摩擦学性能[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(2): 58-68.
LIN N M, XIE R Z, GUO J W, et al. Improvement in tribological property of 316 stainless steel via Surface texturing-plasma nitriding duplex treatment[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(2): 58-68 (in Chinese).
- [22] MARCUS P, HERBELIN J M. The entry of chloride ions into passive films on nickel studied by spectroscopic (ESCA) and nuclear (^{36}Cl radiotracer) methods[J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(7): 1123-1145.
- [23] 王安东, 戴起勋. 生物医用材料 316L 不锈钢的磨损腐蚀特性研究[J]. *金属热处理*, 2005, 30(3): 33-36.
WANG A D, DAI Q X. Wear-corrosion behavior of 316L stainless steel for biomedical applications[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2005, 30(3): 33-36 (in Chinese).
- [24] STONAWSKA Z, SVOBODA M, SOZANSKA M, et al. Structural analysis and intergranular corrosion tests of AISI 316L steel[J]. *Journal of Microscopy*, 2006, 224(1): 62-64.