



镁合金表面氟转化层降解过程的 电化学阻抗谱

张春艳, 柳歆鹏, 黄佳祈, 刘成龙, 杨 惠, 杨有利

(重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘 要: 为改善镁合金的生物降解性能, 在镁合金 AZ31 表面制备氟转化层, 研究氟转化层的电化学阻抗谱(EIS)在 Hank's 仿生溶液中随浸泡时间的变化, 并结合浸泡过程中氟转化层表面形貌和成分的变化, 探讨氟转化层的形成机理及在仿生溶液中的降解行为。结果表明: 氟处理后镁合金表面生成 MgF_2 转化膜, 反应过程中氢气的产生在膜层表面生成不贯穿膜层的孔隙; 在 Hank's 仿生溶液浸泡过程中, 氟转化层电阻随浸泡时间的延长而降低, 氟化镁层缓慢溶解并生成氢氧化镁。同时, 溶液中的 Ca^{2+} 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等离子沉积在表面; 由于氟转化层表面存在微孔, 浸泡 15 min 时, 小孔腐蚀过程已经开始; 浸泡至 7 d 时, 孔核表面区域的膜层溶解穿透, 进入腐蚀孔的发展阶段; 浸泡至 15 d 时, 发生明显点蚀; 氟转化层微孔处溶解速度较大, 导致 Cl^- 渗透至基体, 镁合金发生点蚀, 点蚀产生的腐蚀产物在孔中堆积形成胞状突起。

关键词: 镁合金; 氟转化层; 电化学阻抗谱; 降解行为; 生物材料

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

Degradation process of fluorine conversion coating on magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy

ZHANG Chun-yan, LIU Xin-peng, HUANG Jia-qi, LIU Cheng-long, YANG Hui, YANG You-li

(School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: Fluorine conversion film was synthesized on AZ31 magnesium alloy to improve its corrosion resistance as degradable implant material. The degradable process was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in Hank's solution for different immersion times. The formation mechanism and the degradation behavior of fluorine conversion film in Hank's solution were discussed by investigating the variation of surface morphology and chemical composition. The results indicate that MgF_2 conversion film forms on AZ31 alloy through the fluoride treatment. The evolution of hydrogen results in the formation of a very small amount of blind micro-pores in the film. With increasing the immersion period in Hank's solution, the corrosion resistance of MgF_2 conversion coating decreases gradually. During this process, magnesium hydroxide forms with the slow dissolution of MgF_2 layer, and Ca^{2+} , HPO_4^{2-} and PO_4^{3-} ions deposit on the surface of the sample. The existence of micro-pore on MgF_2 conversion coating leads to the initiation of pitting corrosion after immersion for 15 min. After immersion for 7 d, MgF_2 layer suffers more serious corrosion damage due to the self-accelerated corrosion at the micro-pores. After immersion for 15 d, the pitting corrosion damage becomes more obvious. The in-leakage of a great amount of Cl^- ions enhances the localized corrosion of AZ31 substrate through the micro-pores in the film, where the accumulation of corrosion products results in the formation of some cystiform protuberance.

Key words: magnesium alloy; fluorine conversion coating; electrochemical impedance spectroscopy; degradation behavior; biomaterial

镁合金具有良好的生物相容性、可降解性能以及与骨组织相近的力学性能。近年来,作为新型可降解骨植入材料,镁合金的研究受到国内外学者广泛的关注^[1-4]。然而,镁合金在生理环境下降解速率很快,不能满足骨科植入器械在服役期内必要的力学与形态学要求^[5],过高的镁离子浓度不仅可能诱导局部组织严重的炎症反应^[6],而且还会引起骨形态发生蛋白分泌过量,激活破骨细胞,导致溶骨现象^[7],从而限制了镁合金的临床应用。

表面改性是延缓镁合金降解速率的有效途径之一。在电镀和阳极氧化等工艺中,氟处理常用于镁合金的预处理,不仅可阻止镁合金的腐蚀,而且可改善后续涂层和基体的结合性能^[8-9]。近年来,有学者研究了医用镁合金经氟处理后的生理腐蚀行为和生物相容性。研究表明,氟转化层降低了镁合金在生物体中的腐蚀速率^[10],延缓了合金元素的释放^[11]。氟化物在骨形成过程中呈双相作用:低剂量的氟化物促进成骨细胞增殖和成熟,具有促进成骨的作用^[12-14];高剂量的氟化物将抑制骨形成^[15]。本文作者的前期研究工作也表明,氟处理是改善镁合金生理环境下耐蚀性能的简单有效方法^[16]。然而,作为骨植入器械,在人体服役期内,力学与形态学性能将受到材料降解过程的影响(如植入过程中可能产生腐蚀疲劳和松动等),因此,在体外模拟体液中研究氟转化膜的腐蚀过程,可实时观测植入材料的腐蚀过程,并监测腐蚀过程中氟离子的释放速率,进一步理解植入过程中材料的降解行为。

在此,本文作者研究了氟转化层在 Hank's 仿生溶液中电化学阻抗谱(EIS)随浸泡时间的变化特征,根据所拟合的等效电路,对电阻电容等参数进行数据解析,并结合浸泡过程中氟转化层表面形貌和成分的变化,获得氟转化层在仿生溶液中的腐蚀行为及界面反应的相关信息,为氟处理后的镁合金作为骨植入材料的应用提供参考。

1 实验

1.1 试样制备

将挤压镁合金板材 AZ31 切割成 25 mm×40 mm×2 mm 的试样,分别用 200 号、600 号、1000 号 SiC 砂纸依次打磨光滑,然后用蒸馏水和酒精清洗干净,室温晾干。将镁合金试样浸泡在 40%(体积分数)HF 酸中 10 d,在镁合金表面得到氟转化层。

1.2 电化学阻抗谱测试及分析

电化学交流阻抗测试采用 IM6e 阻抗测量仪。电

解池采用三极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,工作电极为带有氟转化膜的镁合金 AZ31。电解质溶液为 pH=7.4 的 Hank's 仿生溶液(组成如下:NaCl 8 g/L, KCl 0.4 g/L, CaCl₂ 0.14 g/L, NaHCO₃ 0.35 g/L, C₆H₆O₆ 1.0 g/L, MgCl₂·6H₂O 0.1 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.06 g/L, KH₂PO₄ 0.06 g/L, Na₂HPO₄·12H₂O 0.06 g/L)。阻抗测试之前,试样先在溶液中浸渍 5 min,待开路电位稳定后开始测试,测试频率范围 1×10⁴ Hz~1×10⁻² Hz,扫描方向由高频至低频,扰动信号是幅值为 5 mV 的正弦交流电位。阻抗谱的解析采用 ZSimpWin 软件,根据等效电路对 EIS 数据进行拟合以得到涂层电化学参数值。

1.3 表面分析

用 JSM-6460LV 扫描电镜(SEM)观察 Hank's 仿生溶液中电化学阻抗测量后的试样表面微观形貌;用电子能谱仪(EDS)分析试样表面的化学成分。

2 实验结果

2.1 氟转化层的化学成分及形貌

图 1 和图 2 所示分别为氟处理 AZ31 镁合金试样 10 d 后试样表面和断面的微观形貌。由图 1 可见,氟处理后的表面化学成分主要为 Mg 和 F,试样表面

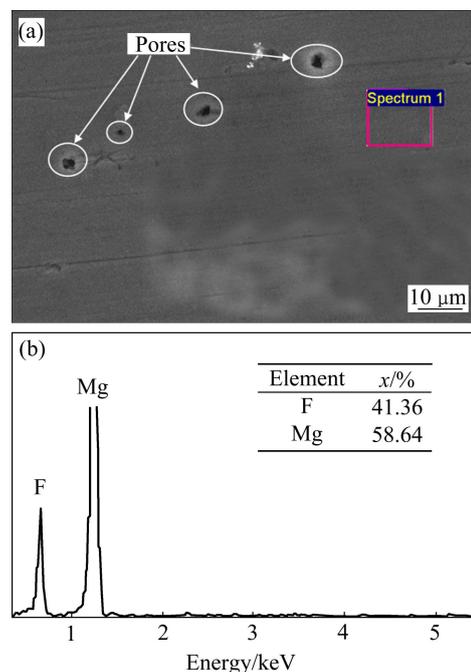


图 1 氟处理试样表面 SEM 像及成分分析

Fig. 1 SEM image(a) and EDS analysis(b) of surface on AZ31 sample treated with HF

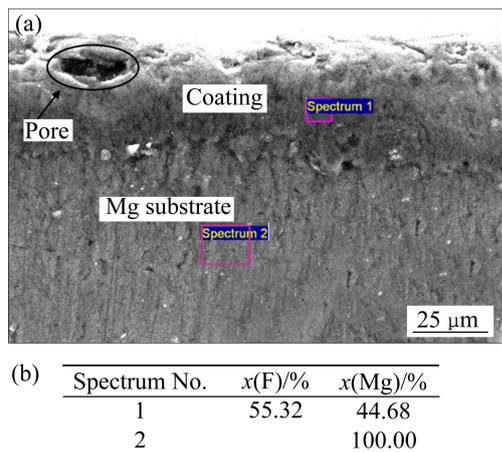


图 2 氟处理试样的断面 SEM 像及成分分析
Fig. 2 SEM image(a) and EDS analysis(b) of cross section of sample treated with HF

比较致密, 未见裂纹, 表面可见大小约为几个微米左右的微孔。由图 2 可知, 氟转化层的厚度约为 30 μm, 表面的孔隙未贯穿至基体。

图 3 所示为氟处理的试样表面涂层刮成粉末后的 XRD 谱, XRD 谱中除明显的基体 α-Mg 的衍射峰外, 在 2θ 为 27°和 40°左右处可以看到 MgF₂ 的衍射峰, 峰强较弱且出现明显的宽化现象, 这表明镁合金表面的氟转化膜为结晶性能并不是很好的 MgF₂。

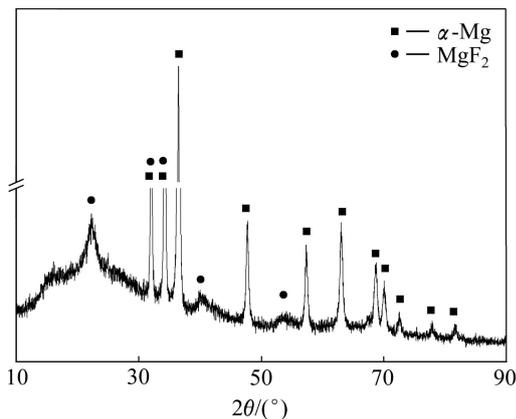


图 3 AZ31 合金氟转化膜粉末的 XRD 谱
Fig. 3 XRD pattern of powder of fluoride conversion coating on AZ31 alloy

2.2 电化学阻抗谱解析

图 4 所示分别为试样在仿生溶液中浸泡不同时间后的 Nyquist 图和 Bode(相位角-频率图)图。根据 EIS 谱, 应用 ZsimpWin 软件所拟合的等效电路如图 5 所示。图 5(a)所示为浸泡 15 min 和 2 d 后所拟合的等效电路; 图 5(b)所示为浸泡 7 d 和 15 d 后所拟合的等效电路; 由于浸泡时间不同, 膜层性质发生变化, 等效

电路也相应发生了变化。相应的拟合数据如表 1 所列。

由图 4(a)的 Nyquist 图可见, 随浸泡时间的延长, 电化学阻抗谱高频容抗弧明显减小, 表 2 显示膜层电阻 R_f 随浸泡时间的延长而降低, 特别是浸泡 15 d 的电阻降低显著。由图 4(b)的 Bode 图可见, 浸泡初期的相位角在很宽的范围为 80°, 而纯电容的相位角为 90°, 随着浸泡时间的延长, 相位角逐渐减小。

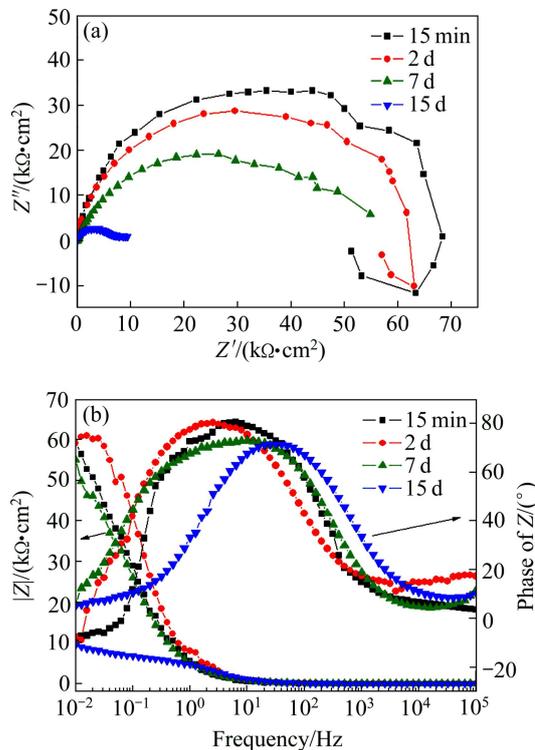


图 4 试样在 Hank's 溶液浸泡不同时间的 Nyquist 图和 Bode 图
Fig. 4 Nyquist(a) and Bode(b) plots of sample immersed in Hank's solution for different times

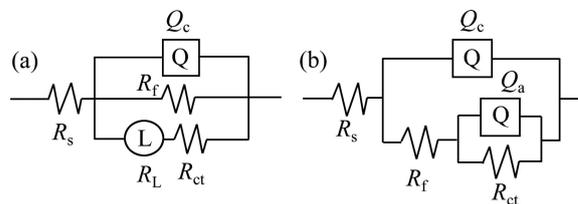


图 5 试样在 Hank's 溶液中电极过程的等效电路
Fig. 5 Equivalent circuits for electrode surface corrosion in Hank's solution: (a) 15 min, 2 d; (b) 7 d, 15 d

表 1 根据等效电路图拟合的参数值

Immersion time	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_c/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_f/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
15 min	26.70	51.7	0.89	45.3
2 d	91.39	13.6	0.80	58.9
7 d	39.23	40.5	0.84	41.4
15 d	25.22	24.3	0.86	6.7

说明此时的氟转化层电阻值很大,而电容值很小。随着浸泡时间的延长,氟转化膜表面微孔渗入电解质溶液,相位角下降至 70° ,由于电解质溶液具有较小的电阻值及较大的介电常数,因此改变了表面氟转化层的电容和电阻,使表面涂层的电容值增大,电阻值减小。

图4(a)显示浸泡15 min和浸泡2 d的Nyquist图在低频还有一个感抗弧,且低频感抗弧随浸泡时间而萎缩。低频感抗弧的出现表明此时试样表面存在孔核^[17],实际上由于氟转化膜表面微孔(见图1)的存在,因此,试样浸泡在Hank's仿生溶液中后很快进入小孔腐蚀的诱导期,即浸泡15 min时,小孔腐蚀过程已经开始但尚未形成真正的腐蚀孔。相应的等效电路如图5(a)所示。 R_s 为溶液电阻, R_f 为氟转化膜电阻, Q_c 为考虑了电极表面弥散效应后的电极总表面电容, R_{ct} 表示孔内反应电阻或电荷转移电阻, R_L 为等效电阻,

L 为等效电感。

由图4(a)可知,浸泡至7 d时,感抗弧消失,表明孔核表面区域的膜层溶解穿透,进入腐蚀孔的发展阶段。根据容抗弧的直径变化,能看出是由两个容抗弧组成。由于将几个图合成在一起,故可能不明显。高频容抗弧反映此时的膜层溶解明显,阻抗大幅降低,低频容抗弧的出现表明在金属界面形成了腐蚀微电池。此时,试样表面由两部分组成:大部分表面是完整的氟转化膜,其阻抗用等效电阻 R_f 表示;另一部分是面积很小的氟转化膜被穿透的表面,这部分表面区域的镁直接与溶液接触并发生阳极溶解。相应的等效电路如图5(b)所示, Q_a 和 R_{ct} 分别为考虑了电极表面弥散效应后孔内“溶液/金属”界面的等效电容和电阻。

2.3 浸泡不同时间后试样表面的形貌及成分

图6所示为试样在Hank's溶液中浸泡15 min、2 d、

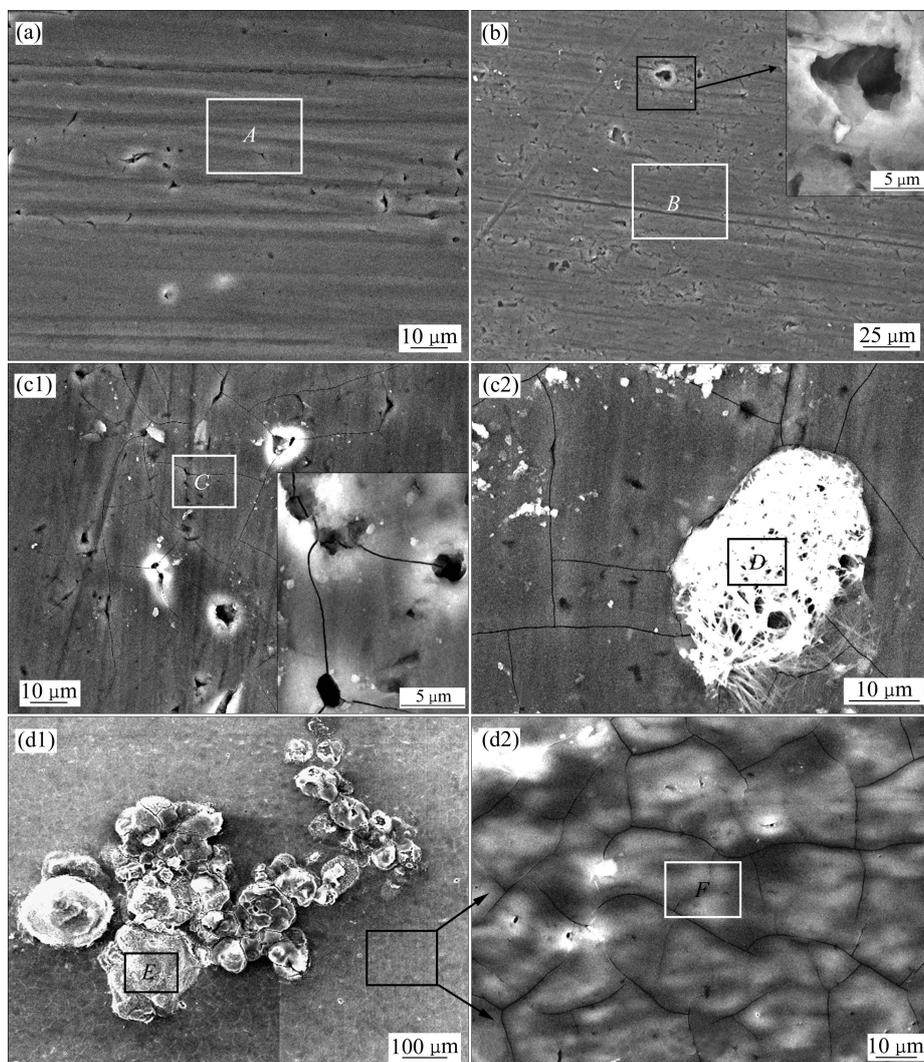


图6 试样在Hank's溶液中浸泡不同时间的表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of sample immersed in Hank's solution for different times: (a) 15 min; (b) 2 d; (c) 7 d ((c1) Crack and pore; (c2) Pit corrosion)); (d) 15 d ((d1) Pit corrosion; (d2) Film)

7 d、15 d 后的表面形貌。浸泡过程中试样表面不同特征形貌的化学成分如表 2 所示。

由图 6(a)可见,浸泡 15 min 的试样表面的微孔尺寸和形态与浸泡前相比未发生明显变化,然而表面的化学成分增加了少量的 O 元素。浸泡 2 d 后,如图 6(b)所示,试样表面膜层的局部溶解现象比较明显,膜层表面的孔隙数量增加,孔隙面积增大,孔隙处未发现镁合金基体溶解产物;氟转化膜表面除 O 元素外,还检测到少量的 Ca 和 P 元素。

随着浸泡时间延长到 7 d 时,如图 6(c1)所示,试样表面出现了裂纹,微孔进一步扩大,透过裂纹交界处的微孔可见裂纹已经穿透表面(见图 6(c2)),此时试样表面 F 的含量进一步减少,而 O、P 和 Ca 的含量有所增加,这表明氟转化膜进一步溶解,同时 Hank's 溶液中的 Ca^{2+} 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等离子继续缓慢地沉积在试样表面。浸泡 7 d 后,试样表面发现白色针絮状物质(见图 6(c2) D 区),EDS 分析此处的化学组成中无 F 元素,主要为 O 和 Mg 元素,除此之外,还有 4.76% 的 Cl 和 3.92% 的 Na(见表 2),说明此处为 Cl 元素所引起的点蚀,点蚀处的膜层已经穿透,氟转化膜下的镁合金发生阳极溶解生成氢氧化镁。浸泡 15 d 后,试样表面出现明显的点蚀(见图 6(d1)),未发生点蚀的氟转化膜处裂纹更加明显(见图 6(d2))。从表面的化学成分看,试样表面仍有较多的 F,说明此处的氟转化膜还没有完全溶解,然而, F 的含量继续减少, O、Ca 和 P 继续增加;点蚀处的成分与浸泡 7 d 的相近。

从上述浸泡过程中氟转化膜的形貌和成分变化可知,随着 Hank's 溶液中的浸泡时间逐渐延长,试样表面的氟转化膜会发生缓慢溶解,其中微孔处的溶解速度较大,导致微孔不断扩大。试样表面缺陷处由于 Cl^- 的渗透出现点蚀,点蚀产生的腐蚀产物在孔中堆积形成胞状突起。氟转化膜缓慢溶解同时溶液中的 Ca^{2+} 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等离子在表面沉积。表面裂纹的产生

与浸泡过程中溶液的渗透有关,当试样从溶液中取出,水分蒸发导致表面龟裂。浸泡时间越长,氟转化膜溶解所形成的微孔越大,吸附的水分越多,因此,干燥后所观察到的裂纹越明显。

3 分析与讨论

3.1 氟转化膜形成过程

通常认为, Mg 表面生成的不溶于水的 MgF_2 层是镁合金在氟溶液中钝化的机制^[18]。

试样浸泡在 HF 酸中后,表面很快就有气泡附着,而在随后的时间内却没有观察到明显的气泡冒出。因此,镁合金浸泡在氢氟酸溶液初期,首先发生了如下反应:

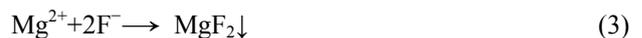
Mg 的阳极化溶解,



阴极析氢过程,



与此同时, Mg^{2+} 与 F^- 反应生成 MgF_2 ,



Mg 的溶解和 MgF_2 的沉积很快会达到动态平衡。由于沉积在镁合金表面的 MgF_2 不溶于水,试样的表面形成阻挡层,抑制了 Mg 的溶解,因此,在随后的浸泡过程中未见明显的气泡溢出。

前期研究结果发现^[16],在 HF 酸溶液浸泡 3 d 的氟转化膜中检测到 6% 左右的 O 元素,且 HF 酸溶液浓度越大, F 和 O 的含量越高。这说明在氟化镁生成的过程中存在镁的氧化反应:

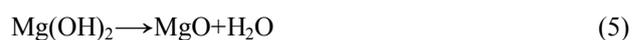
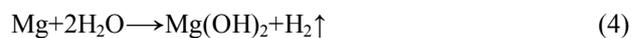


表 2 试样浸泡过程中表面的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis of sample surface during immersion as shown in Fig. 6

Position	Mole fraction/%							
	F	O	Mg	Al	P	Ca	Cl	Na
A	57.38	6.85	35.77					
B	49.99	11.43	35.15	1.26	1.34	0.82		
C	47.67	18.88	30.79		1.52	1.14		
D		63.97	26.78		0.57		4.76	3.92
E		67.40	28.43				6.17	
F	42.86	29.22	23.43		2.67	1.43		

然而,本实验中浸泡 10 d 的氟转化膜中则未检测到 O 元素,这可能与 MgO 在酸性溶液中的稳定性有关,浸泡的过程中, MgO 发生如下转变过程:



整个氟转化膜生成的反应式可写为



反应过程中产生的 H_2 会在致密的涂层中留下孔隙,如图 1 所示。在反应过程中,这些孔隙会逐渐被 MgF_2 所填充^[1],基体不会暴露在溶液中。本实验中图 2 所示膜层中的孔隙底部是密闭的,镁合金基体不会与溶液直接接触。由于 MgF_2 的反应速度缓慢,所以当镁合金表面形成钝化膜后,生成的 H_2 肉眼是看不到的。

氟转化膜的继续生要通过 Mg 原子扩散到转化膜表面来完成。显然,随着氟转化膜厚度的增加, Mg 的扩散速度会降低,氟转化膜的形成速度也会减慢,转化膜的厚度不会随浸泡时间线性增大,因此,最佳氟处理条件还需要实验来进一步优化。

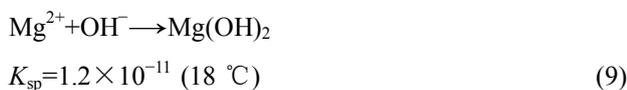
3.2 氟转化膜的降解行为

镁合金的点蚀主要源于溶液中的活性 Cl^- , Cl^- 通过吸附在镁合金表面,替代表面膜中的 O,生成可溶性的氯化镁,从而加速 Mg 的腐蚀^[9]。而经处理得到的 MgF_2 转化膜,替代了基体表面的氧化膜层,由于氟的电负性较强,较 O 更难被氯置换,有效提高了基体的抗蚀能力。

MgF_2 难溶于水,微溶于稀酸,溶于硝酸。当溶液中没有能吸附于膜层表面而引起膜层破坏的阴离子存在时,氟化镁膜层将会缓慢均匀的溶解,反应式如下:



实际上,如表 2 所示,在 Hank's 溶液浸泡 15 min 时,完好的氟转化膜表面已经检测到 6.85% 的 O 元素,浸泡时间越长, O 的含量越多, F 含量降低;至 15 d 时, O 的含量已经达到 29.22%。这说明了在浸泡过程中,膜层表面溶解生成的 Mg^{2+} 与水中的 OH^- 反应生成了氢氧化镁,反应式如下:



氢氧化镁的生成消耗了溶液中的 OH^- ,使氟转化膜表面的 H^+ 浓度升高,反过来进一步增大了氟化镁的溶解速度。同时从溶度积上看,氢氧化镁比氟化镁更

难溶,因此,在 Hank's 溶液浸泡过程中,氟化镁不断转化为氢氧化镁。

本实验中,氟转化层在 Hank's 溶液浸泡过程中发生明显的点蚀。由于实验中制备的氟转化膜表面有微孔,微孔内的比表面较大,因此,微孔溶解较快,氢氧化镁的生成也较快,孔内溶液更加酸化,促进了氟化镁的进一步溶解,形成一种“自催化效应”,使小孔不断溶解扩大,直至氟转化层被溶穿。

随着氟化镁的溶解和氢氧化镁的生成,根据吸附理论,仿生溶液中的 Cl 离子因半径小,渗透性强,容易与氧竞争吸附而代替金属表面氧的吸附点,形成可溶性的 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 络合物,使膜层的完整性遭到破坏,进而产生点蚀。点蚀发生时,破坏区域下的镁合金基体和表面的膜层形成活化-钝化腐蚀电池。电极表面存在有两种不同类型的反应区:一个是蚀孔内基底金属表面的阳极溶解反应区;另一个是蚀孔周围的阴极钝化反应区。前者的面积远小于后者的,导致蚀孔内阳极电流密度非常大,腐蚀向深处发展形成小孔。腐蚀产物堆积在小孔内形成图 6(d1)所示的点蚀,图中点蚀处的腐蚀产物中 Cl 含量为 6.17%,而膜层完好处则未检测到 Cl 的存在。表明 Cl^- 是点蚀产生的重要原因。

在 Hank's 溶液中,氟转化膜的溶解非常缓慢,氟转化膜溶解的同时会生成氢氧化镁,浸泡过程中仿生溶液中的 Ca^{2+} 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等离子在氟转化膜表面缓慢沉积,这种沉积反过来抑制了镁基体的进一步腐蚀和氟化镁的溶解,这对于生物可降解材料来说是非常有益的。

4 结论

1) AZ31 镁合金经 HF 酸处理 10 d 后,表面形成厚度约为 30 μm 、结晶性能不完整的 MgF_2 转化层。转化层表面无裂纹、较致密,但表面有少量微米级微孔。

2) 在 Hank's 仿生溶液浸泡过程中,电化学阻抗谱的高频容抗弧明显减小,氟转化层电阻随浸泡时间的延长而降低。由于氟转化层表面微孔的存在,浸泡 15 min 时,小孔腐蚀过程已经开始;浸泡至 7 d 时,感抗弧消失,孔核表面区域的膜层溶解穿透,进入腐蚀孔的发展阶段;浸泡至 15 d 时,发生明显点蚀。

3) 在 Hank's 溶液浸泡过程中,氟化镁层缓慢溶解并生成氢氧化镁,同时,溶液中的 Ca^{2+} 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等离子沉积在表面。氟转化层微孔处溶解速度较大,微孔不断扩大,导致 Cl^- 渗透至镁合金基体,发生点蚀,点蚀产生的腐蚀产物在孔中堆积形成胞状突起。

REFERENCES

- [1] RENATO A A, MARA C L. Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(5): 937-962.
- [2] GU X, ZHENG Y F, CHENG Y, ZHONG S P, XI T F. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys[J]. *Biomaterials*, 2009, 30(4): 484-498.
- [3] LIU Guang-yi, TANG Sha-wei, WANG Chuan, HU Jin, LI De-chao. Formation characteristic of Ca-P coatings on magnesium alloy surface[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(8): 2294-2299.
- [4] 徐丽萍, 张二林, 杨珂. 磷酸钙表面改性镁合金的生物腐蚀性能及细胞相容性[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(8): 2014-2020.
- XU Li-ping, ZHANG Er-lin, YANG Ke. Biocorrosion property and cytocompatibility of calcium phosphate coated Mg alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(8): 2014-2020.
- [5] WITTE F, HORT N, VOGT C, COHEN S. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2008, 12(5): 63-72.
- [6] WITTE F, FISHER J, NELLESEN J, CROSTACK H. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(7): 1013-1018.
- [7] 洪岩松, 杨柯, 张广道, 黄晶晶, 郝玉全, 艾红军. 可降解镁合金动物体内骨诱导作用[J]. *金属学报*, 2008, 44(9): 1035-1340.
- HONG Yan-song, YANG Ke, ZHANG Guang-dao, HUANG Jing-jing, HAO Yu-quan, AI Hong-jun. The role of bone induction of a biodegradable magnesium alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(9): 1035-1340.
- [8] LIU Xin-kuan, LIU Zi-li, LIU Ping, XIANG Yang-hui, HU Wen-bin, DING Wen-jiang. Properties of fluoride film and its effect on electroless nickel deposition on magnesium alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(11): 2185-2191.
- [9] GRAY J E, LUAN B J. Protective coatings on magnesium and its alloys-a critical review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 336(1): 88-92.
- [10] 李琦, 刘新杰, 颜廷亨, 谭丽丽, 张炳春, 杨柯. 氟处理对AZ31B镁合金生物耐蚀降解行为的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(10): 1859-1863.
- LI Qi, LIU Xin-jie, YAN Ting-ting, TAN Li-li, ZHANG Bing-chun, YANG Ke. Effect of fluoride conversion treatment on bio-corrosion behavior of AZ31B magnesium alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(10): 1859-1863.
- [11] YAN T T, TAN L L, XIONG D S, LIU X J. Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31b magnesium alloy[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2010, 30(5): 740-748.
- [12] WITTE F, FISCHER J, NELLESEN J, VOGT C, VOGT J, DONATH T, BECKMANN F. In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442[J]. *Acta Biomaterial*, 2010, 6(5): 1792-1799.
- [13] 姜海英, 闫征斌, 张照, 艾红军. 氟处理AZ31B生物可降解镁合金的生物相容性[J]. *中国组织工程研究*, 2012, 16(16): 2922-2926.
- JIANG Hai-ying, YAN Zheng-bin, ZHANG Zhao, AI Hong-jun. Cellular compatibility of biodegradable AZ31B magnesium alloys with fluoride treatment[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2012, 16(16): 2922-2926.
- [14] EVERETT E T. Fluoride's effects on the formation of teeth and bones, and the influence of genetics[J]. *Journal of Dentist Research*, 2001, 90(5): 552-560.
- [15] 赵阳, 何铁英, 张亚楼. 氟影响成骨细胞转化生长因子超家族成员表达传导通路[J]. *中国组织工程研究*, 2011, 15(33): 6085-6089.
- ZHAO Yang, HE Tie-ying, ZHANG Ya-lou. Fluoride influences transduction pathway of transforming growth factor superfamily members expressed in osteoblast[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2011, 15(33): 6085-6089.
- [16] ZHANG C Y, GAO J C, LIU C L. Effect of fluoride treatment on corrosion property of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, (239/242): 186-190.
- [17] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 154-164.
- CAO Chu-nan, ZHANG Xing-jian. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 154-164.
- [18] LI J Z, HUANG J G, TIN Y W, LIU C S. Corrosion action and passivation mechanism of magnesium alloy in fluoride solution[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(1): 50-54.
- [19] 赵阳, 梁平, 史艳华, 王旭. 苯甲酸钠对AM60镁合金在氯化钠溶液中的缓蚀作用[J]. *化工学报*, 2013, 64(10): 3714-3724.
- ZHAO Yang, LIANG Ping, SHI Yang-hua, WANG Xu. Corrosion inhibition of sodium benzoate for AM60 magnesium alloys in 3.5% NaCl solution[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2013, 64(10): 3714-3724.

(编辑 龙怀中)