



镁合金表面 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层的制备及降解行为

张世雨¹, 张春艳^{1,2}, 张 均¹

(1. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054;

2. 重庆市特种焊接材料与技术高校工程研究中心, 重庆 400054)

摘 要: 为改善镁合金的耐蚀性能, 采用化学沉积法在 AZ31 镁合金表面制备了微-纳级别尺度 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层, 分析该复合膜层的形貌、成分及相结构。采用 Hank's 仿生溶液中浸泡和电化学测试技术, 结合浸泡过程中膜层 EIS 谱和表面形貌成分的变化, 研究 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层的体外降解行为。结果表明: 该复合膜层外层为纳米尺度的片状 CaF_2 晶体, 内层为致密的 MgF_2 转化膜。 CaF_2 膜层提高了单一氟转化层的自腐蚀电位 ϕ_{corr} 和极化电阻 R_p , 浸泡 13 d 后其电荷转移电阻仍维持在 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上。试样在 Hank's 溶液中浸泡 7 d 后 CaF_2 膜层发生局部溶解; 9 d 后在 CaF_2 层局部脱落处, Cl^- 渗透到 MgF_2 膜层而发生点蚀。

关键词: 镁合金; $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$; 膜层; 降解性能; 生物材料

文章编号: 1004-0609(2019)-05-0923-08

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

镁及镁合金因其与人骨相近的密度和弹性模量、降解可吸收性、生物活性及优良的生物相容性, 成为生物医用材料的新一代选择。然而镁合金在人体环境中较快的腐蚀速率成为其发展的瓶颈, 控制镁合金的降解速率是其在医用领域中一大亟待逾越的鸿沟^[1-4]。镁合金表面氟转化膜结构致密, 且与基体结合性能良好, 对镁合金表面进行氟化处理可减缓镁合金的降解性, 且不改变镁合金本身优异的生物力学性能^[5-6]。LI 等^[7]发现采用化学转化法在镁合金表面制备的氟化膜与 316L 不锈钢的抗凝血性能相当, 并且有显著的抗菌性能。JIANG 等^[8]研究发现 Mg-Zn-Zr 氟化膜可诱导新骨生成, 并表现出了良好的生物相容性, 并延缓了镁基体的腐蚀降解; SUN 等^[9]在 AZ31 镁合金表面制备了氟转化膜, 其在兔体内的植入实验表明氟转化膜具有较好的成骨活性。

ZHANG 等^[10]研究表明, 镁合金单一的氟转化层不能满足骨植入材料 90~180 d 服役期的力学和形态学要求。构建梯度降解的复合膜层是控制镁合金腐蚀速度, 实现其在服役期内缓慢降解有效途径之一。研究表明, 氟化钙低毒, 具有良好的生物相容性^[11-12], 常用于牙髓的植入填充物。吉建新^[13]研究表明, 氟化

钙作为盖髓剂具有良好的生物相容性; 邓甫^[14]研究表明, 纤维素/氟化钙复合材料无毒且有利于细胞生长, 呈现出良好生物相容性。同时, 研究表明, 微-纳双级结构可促进成骨细胞的粘附和增殖^[15-16]。本实验在氟处理的 AZ31 镁合金表面进一步构建了微-纳尺度 CaF_2 膜层, 形成复合膜层以进一步减缓镁合金的腐蚀速率。微-纳尺度 CaF_2 层与致密 MgF_2 层之间以 F^- 过渡, 形成膜层成分及结构梯度, 同时 $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) < K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)$ 构成溶解度梯度以实现膜层的梯度降解; 通过对该 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层在 Hank's 仿生体液浸泡过程中表面形貌、成分和电化学性能变化的研究, 探讨其在 Hank's 溶液中的降解行为。

1 实验

1.1 膜层制备

将挤压态 AZ31 镁合金切割成 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的试样, 依次经 600 号、800 号、1000 号、1200 号碳化硅砂纸打磨至表面光滑无划痕; 将试样在无水乙醇中超声波清洗 10 min, 用去离子水淋洗后晾干。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51201192)

收稿日期: 2018-03-28; 修订日期: 2018-10-16

通信作者: 张春艳, 副教授, 博士; 电话: 13658321150; E-mail: zhangchunyan@cqut.edu.cn

再将镁合金试样悬浸在 40% HF(质量分数)水溶液中 7 d, 以制备氟转化膜。将氟处理后的试样悬浸在饱和澄清的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中, 对试样进行 24 h 钙化处理。

1.2 电化学测试及分析

通过 Gamry1000 电化学工作站进行膜层试样动电位极化测试、交流阻抗测试, 采用三电极体系电解池, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为待测膜层试样, 电解液为 Hank's 溶液(溶液组成: 8 g/L NaCl, 0.4 g/L KCl, 0.14 g/L CaCl_2 , 0.35 g/L NaHCO_3 , 1.0 g/L $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, 0.1 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.06 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.06 g/L KH_2PO_4 , 0.06 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)。

对 AZ31 镁合金、氟处理试样、 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层 3 种试样进行动电位极化扫描, 以比较分析其耐腐蚀倾向大小, 对 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层抵抗腐蚀的倾向性进行评价。将 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层试样置于 Hank's 溶液中, 每天在同一时间更换 Hank's 溶液, 分别浸泡 2 h、1 d、3 d、7 d、9 d、13 d 后进行交流阻抗测试, 测试频率在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{-2}$ Hz。通过 Gamry Echem Analyst 软件, 对极化曲线数据、交流阻抗数据(根据等效电路)拟合处理。

1.3 表面形貌及成分分析

采用 D/MAX-1200X 型衍射仪(XRD)分析膜层的物相组成, 用蔡司 SIGMA HDTM 型扫描电镜(SEM)和电子能谱仪(EDS)分析膜层试样及在 Hank's 溶液浸泡不同时间后的微观形貌及化学成分。

2 结果与分析

2.1 膜层的形貌及成分

镁合金经 HF 酸处理后得到一层结构均匀致密的氟转化膜(见图 1(a)), 膜层表面由于反应过程中氢气的逸出留有少量孔隙; 钙化处理后, 试样表面弥散分布着许多胞状物(见图 1(b)), 在高倍下观察到, 胞状物及底部膜层均由交错排布的微-纳米级片状物构成。由表 1 可知氟转化层中含有少量 O(9.18%, 摩尔分数); 胞状物(区域 2)及底部膜层(区域 1)成分一致且含量相似, 均由 Ca、F、O 组成, O 元素的存在说明其表面可能粘附有少量氢氧化钙沉淀; XRD 分析表明(见图 3), 氟转化层由结晶度较低的 MgF_2 及 MgO 组成, 钙化处理后膜层主要为 CaF_2 和 MgF_2 ; 由图 2 所示膜层的断面形貌及成分分布可见, CaF_2 膜层厚约 10 μm ,

之后在距表面 10~20 μm 的区域仍有 F 元素存在, 此外还分布数量较多的 Mg 元素和 O 元素, 这表明了该膜层为 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层。另外, MgF_2 及 CaF_2 层均出现了明显不规则裂纹, 这是由场发射扫描电镜真空下试样膜层脱水所致。

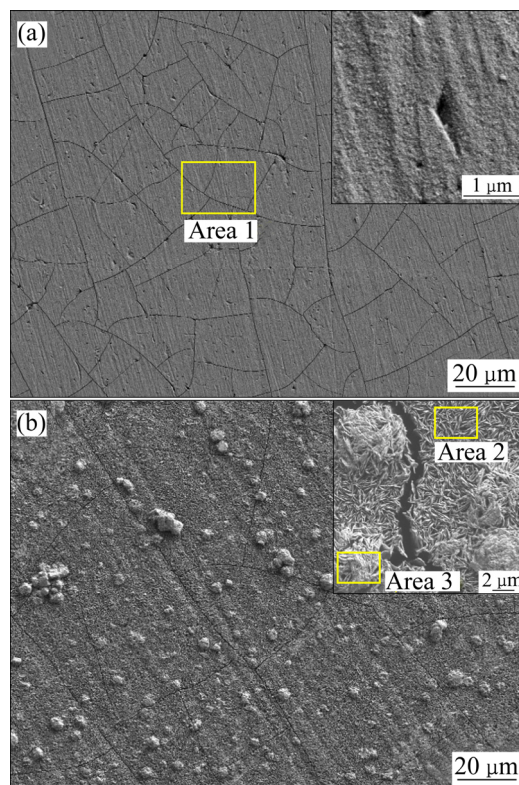


图 1 镁合金经氟处理及氟-钙处理后的表面微观形貌

Fig. 1 Surface micrographs of magnesium alloy after HF(a) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ immersion(b)

表 1 图 1 所示区域 EDS 成分分析

Table 1 EDS analysis results of marked areas in Fig. 1

Area No.	Mole fraction/%			
	O	F	Ca	Mg
1	9.18	59.59		31.26
2	23.89	44.01	32.10	
3	26.23	36.49	37.28	

2.2 膜层的降解性能

2.2.1 动电位极化曲线测试分析

在 Hank's 溶液中分别对 AZ31 镁合金、氟处理及氟-钙处理 3 种试样动电位极化扫描。对极化曲线(见图 4)强极化区进行 Tafel 拟合后, 表 2 列出了线性极化电阻和腐蚀电流密度等相关电化学参数。腐蚀电流密度(J_{corr})、腐蚀电位(φ_{corr})和极化电阻(R_p)通常用于评估腐蚀防护膜的耐蚀性能^[17-18]。如表 2 所示, 与裸

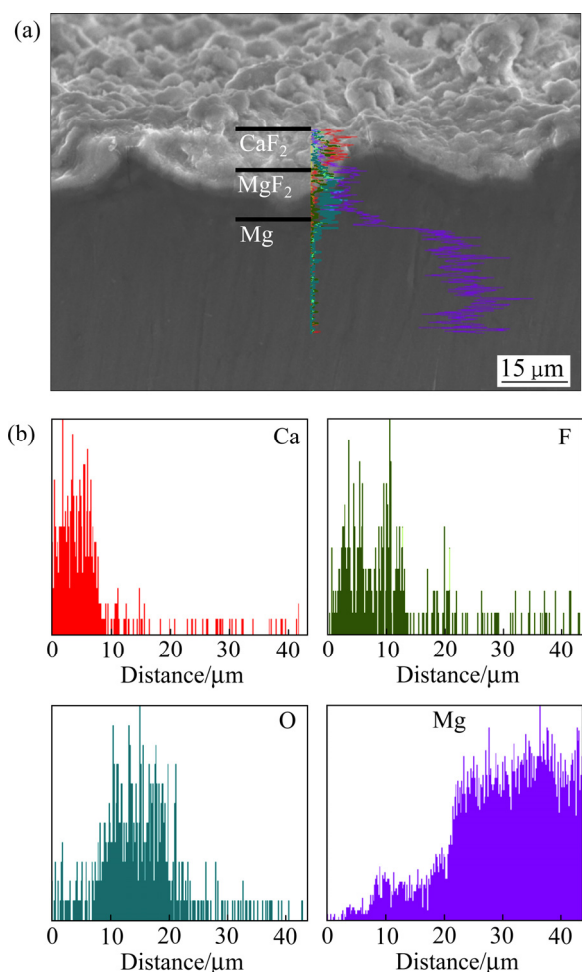


图 2 钙处理后试样断面的 SEM 像及成分分布图

Fig. 2 SEM image(a) and chemical composition map(b) of cross-section of sample after $\text{Ca}(\text{OH})_2$ immersed

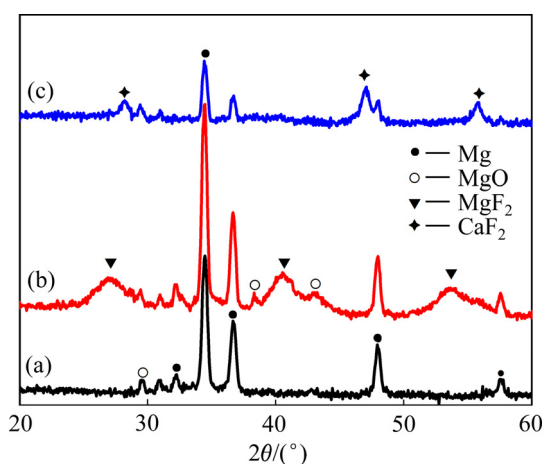


图 3 试样的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of samples: (a) AZ31; (b) Fluorinated sample; (c) Fluorine-calcium-treatment sample

露镁合金相比, $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层具有最低的自腐蚀电流密度和最高的自腐蚀电位, 且其极化电阻相比于镁合金的提高了 4 倍; 同时, 单一氟化膜的破钝电

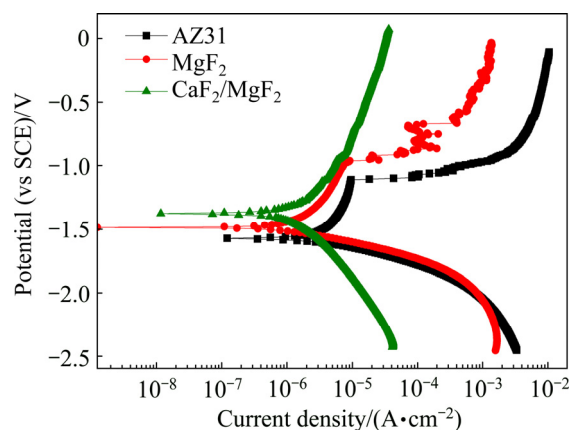


图 4 AZ31 镁合金、氟处理及钙化处理试样的极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves for bare substrate, fluorinated sample and $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$ composite film

表 2 极化曲线强极化区 Tafel 拟合的电化学参数值

Table 2 Relevant electrochemical parameters of potentiodynamic polarization curves calculated from linear polarization plots

Sample	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
AZ31	4.25×10^{-6}	-1.57	12972
MgF_2	6.65×10^{-7}	-1.48	38839
$\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$	5.96×10^{-7}	-1.37	55128

位出现在 -0.95 V , 而 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层在测试范围阳极极化区未出现破钝电位, 其极化电阻是单一氟化膜的 1.4 倍, 这表明 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层在 Hank's 溶液中具有更优异的抵抗腐蚀能力。

2.2.2 电化学阻抗解析

图 5 所示为 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层在 Hank's 溶液中依次浸泡 2 h、1 d、3 d、7 d、9 d、13 d 的 Bode 图。 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层外层结构疏松存在大量空隙, 内层 MgF_2 结构致密度较高且与镁基体结合性良好^[19]。对于该双层结构膜层, 阻抗谱高频区反映了 CaF_2 膜层的信息, 中频区反映了中间层的结构性性质变化, 低频区反映了膜层的电荷转移能力强弱, 即反映了膜层与溶液进行离子交换的能力; 阻抗模值通常用于评价膜层的屏蔽性能和介电性能, 结合相位角时间常数、峰值大小及位置的变化可推测出膜层结构及性能的变化^[20-22]。采用图 6 所示等效电路对阻抗谱图进行拟合, 其中 R_s 表示溶液电阻, R_f 为外层 CaF_2 膜层电阻, Q 为考虑了电极表面弥散效应后的电极总表面电容, R_{p0} 表示膜层间孔隙电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻。相应的拟合数据如表 3 所列。

$\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层试样在 Hank's 溶液中浸泡 1 d 时, 相比于浸泡 2 h 的试样, 其交流阻抗模值增加了 $2.5 \times 10^5 \Omega$ (见图 5(b)), 膜层电阻值 R_f 减小, 但电荷转移电阻 R_{ct} 显著增大 (见表 3)。这表明试样在 Hank's 溶液的浸泡初期发生了膜层的溶解与溶液离子的吸附, 膜层成分结构发生了变化, 电阻率减小使其电阻值 R_f 减小。但由于微-纳米级 CaF_2 孔隙结构增大了对离子的吸附, 使膜层对电荷的屏蔽性能增大, 导致电荷转移电阻的增大, 一定程度上减缓了试样的降解速率。

$\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 膜层在 Hank's 溶液中试样浸泡 7 d 时 (见图 5(a)), 低频区相位角峰值下降显著, 反映了其外层膜结构介电性能的降低, 同时中频区显示出的相位角峰值约为 55° , 与单一氟化试样在 Hank's 溶液中浸泡 2 h 时的相位角峰值及分布相接近 (见图 5(a'))。同时, 相位角峰值存在于中频区较宽范围内, 这表明了外层 CaF_2 膜层的完整性受到了溶解减薄或破坏, 在等效电路上具体表现为电容值 Q_1 及外层膜电阻值 R_f 的下降。浸泡 9 d 时, 低频区相位角峰值继续减小且相位角峰向右移动, 相位角峰值所处的中频区的频率 (10 Hz) 与浸泡 2 h 时的氟处理试样的频率接近, 但相位角峰值 (65°) 略低于氟处理试样的 (80° , 见图 5(a')) 所示, 这是基底氟化膜腐蚀产物的堆积所致。浸泡至 13 d 时, $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层的模值及 3 个相位角峰位置大小与浸泡 9 d 时的试样的差异较小 (见图 5(a), 5(b)), 等效电路电荷转移电阻 R_{ct} 值 ($5.12 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 降至 $4.35 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 变化较小 (见表 3), 这表明 9d 后膜层结构性质变化不大; 同时高频区较宽范围内相位角峰值的存在表明 CaF_2 膜层的溶解较为缓慢。

根据等效电路拟合参数值 (见表 3), 膜层电阻 R_f 随浸泡时间的延长呈不断下降趋势; 同时浸泡 13 d 时电荷转移电阻 R_{ct} 仍保持在 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上。

2.2.3 浸泡不同时间后 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层的表面形貌及成分分析

图 7 所示为 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层试样在 Hank's 溶液中浸泡 1、3、7、9、13 d 的微观形貌图, 图 7 所示

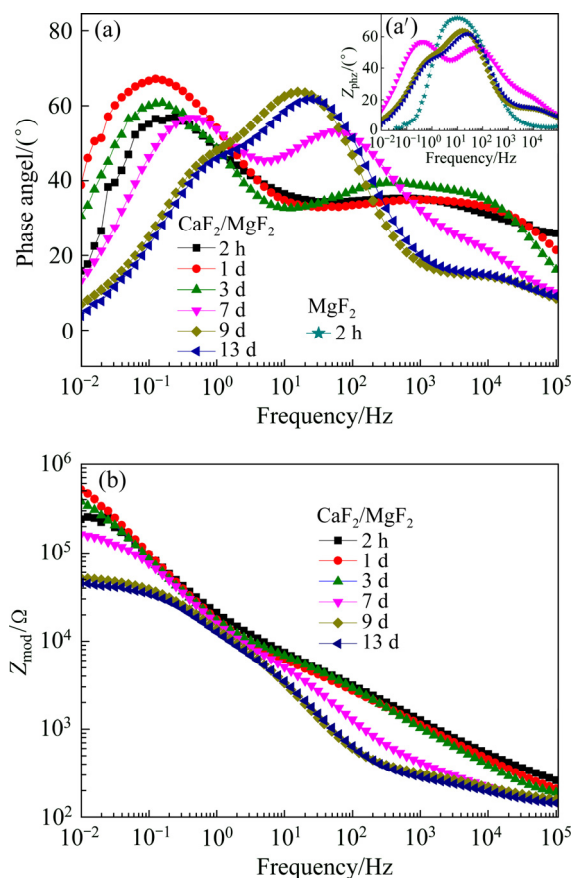


图 5 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层在 Hank's 溶液中浸泡不同时间的 Bode 图与单一氟化膜的比较

Fig. 5 Bode plots of $\text{MgF}_2/\text{CaF}_2$ composite coated samples immersed in Hank's solution for different time: (a) Phase-frequency curves; (a') Comparison with MgF_2 coated sample; (b) $|Z|$ –frequency

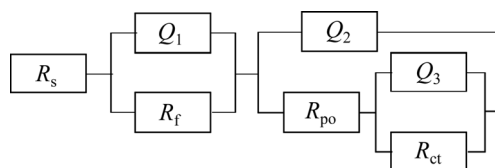


图 6 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层试样在 Hank's 溶液中电极过程的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit for fluorine-calcium-treatment sample corrosion in Hank's solution

表 3 等效电路图拟合的参数值

Table 3 Parameters of equivalent circuit at different immersion time

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(\text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
2	113	1.60×10^{-7}	0.44	13450	7.48×10^{-6}	0.99	2.63×10^5
1	123	1.14×10^{-7}	0.49	6191	1.01×10^{-7}	0.87	7.93×10^5
3	146	8.43×10^{-6}	0.57	8931	1.63×10^{-6}	0.81	4.74×10^5
7	112	1.06×10^{-6}	0.79	6892	1.02×10^{-6}	0.59	6.05×10^4
9	138	1.60×10^{-7}	0.87	4398	1.16×10^{-7}	0.59	5.12×10^4
13	135	1.17×10^{-7}	1.00	2136	1.75×10^{-6}	0.76	4.35×10^4

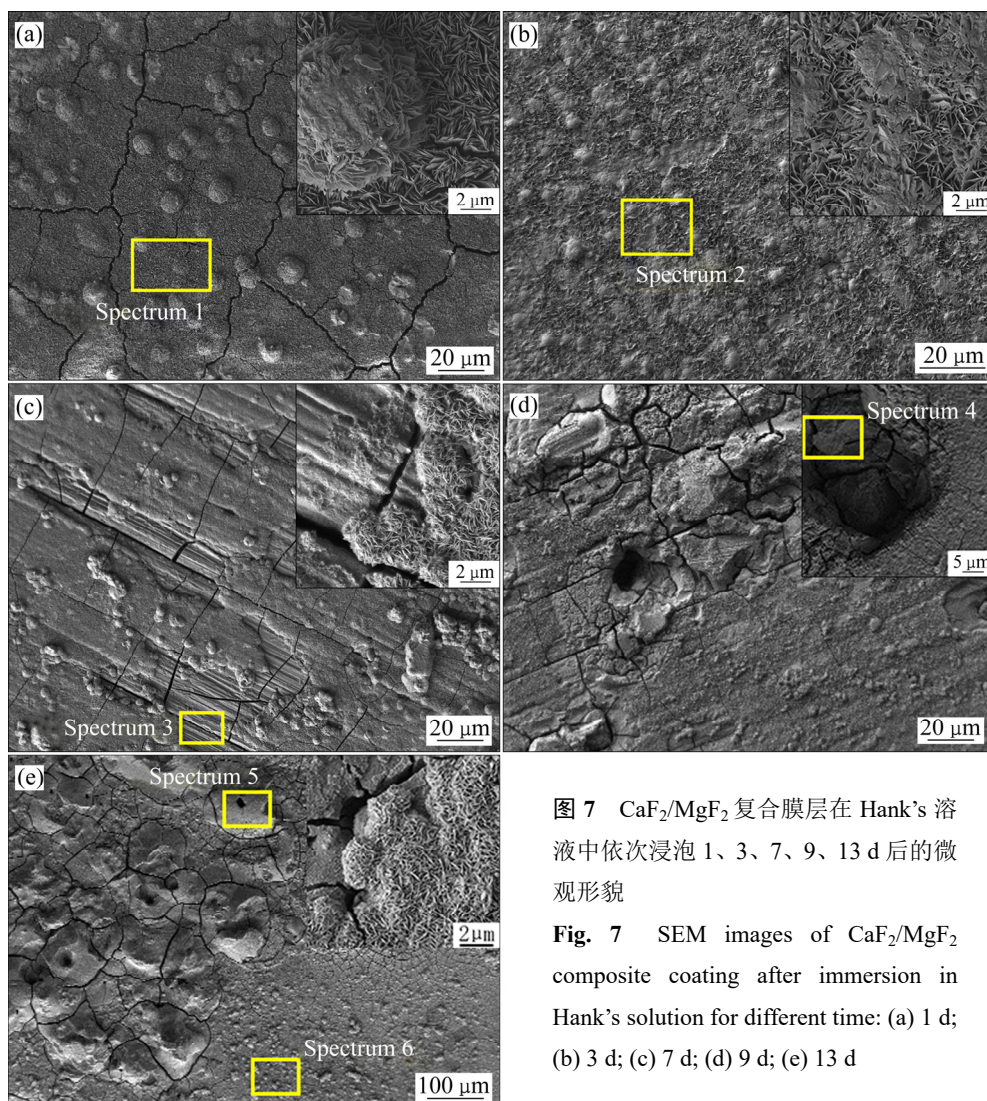
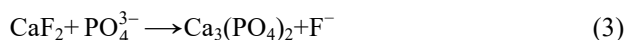
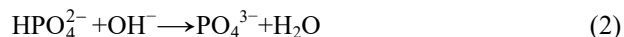
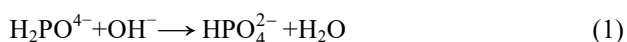


图 7 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层在 Hank's 溶液中依次浸泡 1、3、7、9、13 d 后的微观形貌

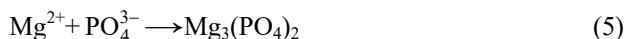
Fig. 7 SEM images of $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ composite coating after immersion in Hank's solution for different time: (a) 1 d; (b) 3 d; (c) 7 d; (d) 9 d; (e) 13 d

区域的化学元素组成如表 4 所列。浸泡 1 d 时, 复合膜层无明显溶解及腐蚀现象(见图 7(a), 区域 1); 浸泡 3 d 时膜层出现少量溶解减薄现象(见图 7(b), 区域 2), 由 EDS 检测到胞状膜层上 P 含量(3.54%, 摩尔分数)增多, 结合图 5 的实验结果, 磷酸根离子的沉积对试样起到了保护作用, 该过程会发生如式(1)、(2)、(3)所示反应(25 °C 时, $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)=3.95 \times 10^{-11}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)=2.07 \times 10^{-33}$)。浸泡 7 d 时膜层溶解区域明显增多且其表面未出现明显腐蚀形貌(见图 7(c), 区域 3), EDS 表明该区域主要为 MgF_2 。这说明镁基 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层试样在 Hank's 溶液中的浸泡前期主要为 CaF_2 膜层的局部溶解与对磷酸根离子的吸附; MgF_2 膜层未受明显侵蚀, 且未出现明显起皮脱落现象, 说明了 MgF_2 膜层与基体良好的结合性能。



浸泡 9 d 时, CaF_2 膜层溶解脱落区域出现明显孔洞(见图 7(d), 区域 4)EDS 结果表明其主要含有大量的 O、Mg, 检测到 Cl 含量 0.45%(摩尔分数), F 元素含量仅 1.54%, 这说明 MgF_2 膜层发生点蚀, 且腐蚀与 Cl^- 有关。 CaF_2 膜层脱落后 MgF_2 层及其中少量 MgO 与 Hank's 溶液接触面积增大, 更容易与溶液发生离子交换并产生化学反应(25 °C 时, MgF_2 的 $K_{\text{sp}}=6.4 \times 10^{-9}$, CaF_2 的 $K_{\text{sp}}=3.95 \times 10^{-11}$, MgF_2 比 CaF_2 更易溶解^[23]), 分别生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不能有效地阻挡 Cl^- 对膜层的侵蚀, 易与 Cl^- 络合形成 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 进而破坏了膜层的完整性, 发生点蚀。点蚀发生后, 在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, 加速了膜层的破坏, 腐蚀

产物的堆积使点蚀区域出现大量鼓包(见图 7(e), 区域 5)。镁基 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层试样的腐蚀降解过程示意图如图 8 所示, 单一镁基氟化镁膜层的具体腐蚀机理详见文献[21]。相关离子反应方程式如下:



浸泡 13 d 时腐蚀区域形貌变化不大, 而未腐蚀区域(见图 7(e), 区域 6)仍为 CaF_2 , 且 Ca 元素含量(24.96%, 摩尔分数)有所下降。表明 CaF_2 层的降解比

表 4 图 7 所示区域 EDS 成分分析

Table 4 Chemical composition of marked areas in Fig. 7

Spectrum No.	Mole fraction/%					
	O	F	Ca	Mg	P	Cl
1	22.19	45.29	30.15	0.75	1.62	
2	28.90	33.85	32.11	1.60	3.54	
3	29.76	32.33	6.39	25.34	6.17	
4	61.30	1.54	3.09	29.56	4.07	0.45
5	68.60			30.59		0.80
6	31.16	35.23	24.96	5.96	2.70	

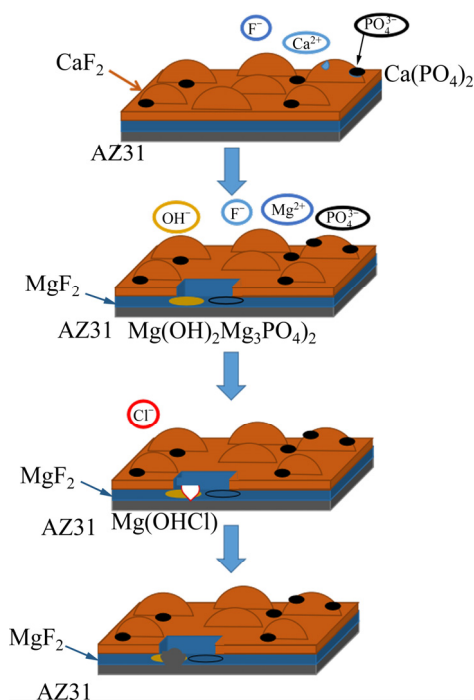


图 8 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层降解过程示意图

Fig. 8 Degradation diagram of $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ composite coating

较缓慢, 镁基 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层试样在 Hank's 溶液中的浸泡后期以 CaF_2 膜层局部脱落后 Cl^- 对 MgF_2 膜层的点蚀为主。 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层试样呈梯度降解趋势, 但未实现膜层的整体均匀降解。

3 结论

1) AZ31 镁合金依次经过氟处理及钙化处理, 得到了具有成分、结构梯度的微-纳尺度 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层。 CaF_2 进一步提高了镁基氟转化膜试样的自腐蚀电位和极化电阻。该 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层试样在 Hank's 溶液中的极化电阻较裸露 AZ31 镁合金提高了 4 倍, 是单一氟化膜的 1.4 倍; 当浸泡 13 d 以后, 其在 Hank's 溶液中的电荷转移电阻仍维持在 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上。

2) 微-纳结构的 CaF_2 对 Hank's 溶液中磷酸根离子的诱导沉积增大其对基体的保护作用。浸泡 7 d 后, 其降解主要以 CaF_2 层局部脱落后 Cl^- 对 MgF_2 层的点蚀为主; 浸泡 13 d 后, 未脱落处主要成分仍为 CaF_2 , 且无明显形貌结构变化, 表明 CaF_2 膜层的降解比较缓慢。 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层试样呈梯度降解趋势, 但未实现膜层的整体均匀降解。提高 CaF_2 与 MgF_2 膜层间的结合力是进一步减缓 $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ 复合膜层腐蚀速率, 提高镁基体耐蚀性能的关键。

REFERENCES

- [1] 刘宜勇, 彭 峰. 医用可降解镁合金表面改性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1421–1431.
LIU Xuan-yong, PENG Feng. Progress in surface modification of biodegradable magnesium alloys for biomedical application[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(10): 1421–1431.
- [2] SEZER N, EVIS Z, KAYHAN S M, TAHMASEBIFAR A, KOÇ M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications[J]. Journal of Magnesium & Alloys, 2018, 6(1): 23–43.
- [3] HORNBERGER H, VIRTANEN S, BOCCACCINI A R. Biomedical coatings on magnesium alloys—A review[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(7): 2442–2455.
- [4] ERINC M, SILLEKENS W H, MANNENS R, WERKHOVEN R J. Applicability of existing magnesium alloys as biomedical implant materials[J]. Magnesium Technology, 2009: 209–214.

- [5] WANG Z L, GUO Y. Corrosion resistance and adhesion of poly (L-lactic acid)/ MgF_2 , composite coating on AZ31 magnesium alloy for biomedical application[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2016, 57(4): 381–388.
- [6] YAN T T, TAN L L, XIONG D S, LIU X J, ZHANG B C, YANG K. Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering C, 2010, 30(5): 740–748.
- [7] LI Q, LIU X J, WANG Z Q, YAN T T, TAN L L, ZHANG B C, YANG K. Biocompatibility and antibacterial property of fluoride coating on AZ31B magnesium alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2011, 25(2): 193–198.
- [8] JIANG H, WANG J, CHEN M, LIU D. Biological activity evaluation of magnesium fluoride coated Mg-Zn-Zr alloy in vivo[J]. Materials Science and Engineering C, 2017, 75: 1068–1074.
- [9] SUN W, ZHANG G, TAN L, YANG K, AI H. The fluoride coated AZ31B magnesium alloy improves corrosion resistance and stimulates bone formation in rabbit model[J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 63: 506–511.
- [10] 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(33): 186–190.
- [11] 吉建新, 朱 彤. 氟化钙骨内植入的生物学评价[J]. 实用口腔医学杂志, 1997(3): 184–186.
JI Jian-xin, ZHU Tong. Biological evaluation of calcium fluoride intraosseous implantation[J]. Journal of Practical Stomatology, 1997(3): 184–186.
- [12] XU H H, MOREAU J L, SUN L, CHOW L C. Strength and fluoride release characteristics of a calcium fluoride based dental nanocomposite[J]. Biomaterials, 2008, 29(32): 4261–4267.
- [13] 吉建新. 氟化钙直接盖髓的疗效观察[J]. 中华生物医学工程杂志, 1996(2): 141–142.
JI Jian-xin. Calcium fluoride directly covered pulp[J]. Journal of Modern Clinical Medical Bioengineering, 1996(2): 141–142.
- [14] 邓 甫. 纤维素/碱土金属氟化物复合材料的制备、性能与形成机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
DENG Fu. Research on preparation, properties, and fabrication mechanism of cellulose/alkaline earth metal fluoride composites[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016.
- [15] YI H, REHMAN F U, ZHAO C Q, LIU B, HE N Y. Recent advances in nano scaffolds for bone repair[J]. Bone Research, 2016, 4(4): 206–216.
- [16] ZHANG R, WAN Y, AI X, WANG T, MEN B. Preparation of micro-nanostructure on titanium implants and its bioactivity [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(4): 1019–1024.
- [17] ZHANG J, GU Y H, GUO Y J, NING C Y. Electrochemical behavior of biocompatible AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(13): 5197–5204.
- [18] SASIKUMAR Y, SOLOMON M M, OLASUNKANMI L O, EBENSO E E. Effect of surface treatment on the bioactivity and electrochemical behavior of magnesium alloys in simulated body fluid[J]. Materials & Corrosion, 2017, 68(7): 776–790.
- [19] WANG Z L, YAN Y H, WAN T, YANG H. Poly (L-lactic acid)/hydroxyapatite/collagen composite coatings on AZ31 magnesium alloy for biomedical application[J]. Proc Inst Mech Eng H, 2013, 227(10): 1094–103.
- [20] 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 Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 154–164.
- [21] 张春艳, 柳歆鹏, 黄佳祈, 刘成龙, 杨 惠, 杨有利. 镁合金表面氟转化层降解过程的电化学阻抗谱[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 401–407.
ZHANG Chun-yan, LIU Xin-peng, HUANG Jia-qi, LIU Cheng-long, YANG Hui, YANG You-li. Degradation process of fluorine conversion coating on magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 401–407.
- [22] FU L H, DONG C F, LI X G, HAN W. Electrochemical behaviors of magnesium alloy with phosphate conversion coating in NaCl solutions[J]. Rare Metals, 2016, 35(10): 747–757.
- [23] 李 绮, 刘新杰, 颜廷亭, 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.

Formation and degrade behavior of $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ composite film on magnesium alloy

ZHANG Shi-yu¹, ZHANG Chun-yan^{1,2}, ZHANG Jun¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. Chongqing Municipal Engineering Research Center of Institutions of Higher Education for

Special Welding Materials and Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ composite film was prepared on AZ31 magnesium alloy by chemical treatment to improve its corrosion resistance. The morphology and composition of the composite film were analyzed. The evolution of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) patterns and the change of the surface appearance and chemical composition of the composite film in Hank's solutions were investigated to study the degradation process of film. The results show that the composite film consists of nanoscale flaky-like CaF_2 crystals in out layer and compact MgF_2 conversion film in inner layer. The corrosion potential ϕ_{corr} and polarization resistance R_p of the fluorine conversion layer are improved by the CaF_2 film. And the R_{ct} of the composite coating after 13 d immersion in Hank's solution is still above $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. CaF_2 dissolves partially and adsorbs some of phosphate ions after 7 d immersion in Hank's solution. After 9 d immersion, pitting corrosions occur because of the partial exfoliation of CaF_2 film and the infiltration of Cl^- into the MgF_2 film.

Key words: magnesium alloy; $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$; coating; degradation behavior; biomaterial

Foundation item: Project(51201192) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2018-03-28; **Accepted date:** 2018-10-16

Corresponding author: ZHANG Chun-yan; Tel: +86-13658321150; E-mail: zhangchunyan@cqut.edu.cn

(编辑 龙怀中)