

热声耦合法制备氟化镁钠膜及其生物腐蚀性能

方信贤^{1,2}, 章晓波^{1,2}, 巴志新^{1,2}, 王章忠^{1,2}, 王 强³

(1. 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 江苏 南京 211167)

(2. 南京工程学院, 江苏 南京 211167)

(3. 江苏康尚医疗器械有限公司, 江苏 丹阳 212300)

摘要: 采用热声耦合法在 Mg-Gd-Zn-Zr 镁合金表面制备氟化镁钠膜, 用点滴法、电化学法和析氢腐蚀法评定其耐蚀性, 用扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS) 分析氟化镁钠膜表面形貌及成分。结果表明, 热声耦合法制备的氟化镁钠颗粒尺寸细小; 氟化镁钠膜的变色时间随工艺时间延长而增大; 氟化镁钠膜显著提高镁合金在模拟体液 (SBF) 中的容抗弧半径和阻抗值, 降低其腐蚀电流密度和析氢速率; 氟化镁钠膜具有促进钙磷沉积作用, 其降解形成的新氟化物+磷酸盐膜具有进一步保护镁合金基体的作用。

关键词: NaMgF₃ 膜; 模拟体液; 镁合金; 析氢速率; 腐蚀机制

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2671-06

传统生物植入材料不锈钢、钛合金等已广泛应用于临床, 与此相比, 新型生物植入材料镁合金, 虽具有体内可降解, 密度、弹性模量和屈服强度与人体骨接近, 可有效降低“应力遮挡效应”, 生物相容性良好及诱骨生成等特点^[1,2], 但尚未能在临床获得应用, 阻碍其应用的根本原因在于, 镁的高化学活性使其在体内过快降解, 导致与植入器件服役寿命不匹配。研究表明, 整体合金化^[1,2]和表面改性^[3]是解决该问题的 2 个主要途径。

与整体合金化相比, 表面改性因具有良好性价比而备受关注。已报道的生物镁合金改性涂层包括氟化物膜^[3-11]、阳极氧化镁膜^[12]、磷酸盐膜^[13]、钙磷涂层^[14]和 PLGA 高分子膜^[15,16]等。据报道, 在镁合金表面制备氟化物膜及其复合涂层, 不仅可有效降低镁合金生物降解速度^[3-11], 而且还具有促进植入器件新骨形成^[7,11]和减缓植入器件力学性能衰减^[5,10]等作用。

目前报道的生物镁合金表面氟化物膜均采用浸泡法制备, 即将前处理过的生物镁合金放入一定浓度的常温 HF 溶液中进行长时间浸泡处理获得^[4-11], 该法的工艺周期通常较长, 如李绮^[4]、王宪涛^[7]和 Mareike Lalk^[11]等采用该方法制备氟化镁膜的工艺时间分别为 48, 72 和 96 h。与此相比, 作者采用 80 °C 的 40 g/L NaF+50 mL/L HF 溶液在镁合金表面制备微米级氟化镁钠颗粒组成的氟化镁钠膜工艺时间为 0.5 h^[3], 其工艺时间较制备氟化镁的显著缩短。在前

期研究基础上, 作者提出用超声波改变转化处理界面区结构组成及用温度加速界面反应速度的热声耦合法 (TUCM), 来实现细化氟化镁钠颗粒尺寸及提高氟化镁钠膜致密度的构想, 与无超声波作用的转化处理相比, 该法制备的氟化镁钠颗粒显著细化。由于 TUCM 制备氟化镁钠膜组织、机制及其生物腐蚀性能等未见报道, 为此, 作者以课题组新研制的 Mg-Gd-Zn-Zr 生物镁合金为基体, 对其表面氟化镁钠膜制备工艺、形成机制及在模拟体液中降解行为等进行系统研究报道。

1 实 验

将 Mg-Gd-Zn-Zr 铸锭线切割成 $\Phi 14 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的圆片, 在试样边缘钻直径为 1 mm 的圆孔后, 用砂纸打磨、抛光, 得到原始镁合金基体试样。

上述试样碱性除油和水洗后, 放入 KQ3200DE 型数控超声波清洗器加热保温的 80 °C 处理液 (40 g/L NaF + 50 mL/L) 中浸泡 1, 5, 10, 20 和 30 min 及 85 °C 处理液中浸泡 30 min, 得到 TUCM 制备的有氟化镁钠膜的镁合金试样; 将除油和水洗的镁合金试样放入 HHS-1 恒温水浴锅加热的 80 °C 上述处理液中浸泡 30 min, 得到无超声波制备的有氟化镁钠膜的镁合金试样。

分别采用点滴法测定的变色时间、电化学法测量

收稿日期: 2015-10-16

基金项目: 南京工程学院创新基金重大项目 (CKJA201202); 江苏省高校自然科学研究课题 (12KJB430007); 江苏省青蓝工程项目

作者简介: 方信贤, 男, 1964 年生, 博士, 副教授, 南京工程学院材料工程学院, 江苏 南京 211167, 电话: 025-86118287, E-mail: fangxinxian@njit.edu.cn

的腐蚀电位、腐蚀电流密度和阻抗值、析氢腐蚀法测量的平均析氢速率评定镁合金基体和有氟化镁钠膜的镁合金试样耐蚀性。

点滴法参照 QJ/Z134-85 标准进行, 点滴液由 30 mL 的 65% HNO_3 、0.5 g KMnO_4 和 950 mL 去离子水配制而成, 变色时间越长, 试样耐蚀性越好。

用 PARSTAT2273 电化学工作站测量镁合金基体和有氟化镁钠膜的镁合金试样动电位极化曲线及 Nyquist 曲线。采用标准三电极系统, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为样品。试样用电化学测量专用工装装夹, 确保试样做工作电极时露出的工作面积为 1 cm^2 。电化学测量介质为模拟体液 (SBF), 成分如表 1, 温度为 $(37 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, 用 HHS-1 水浴锅加热保温。

析氢腐蚀实验装置如图 1 所示, 模拟体液体积与试样表面积比为 30 mL/cm^2 , 浸泡 24 h 更换一次模拟体液, 并记录析出氢气体积, 浸泡 5 d 后取出试样, 分别用去离子水和乙醇清洗后晾干。平均析氢速率 v 按下式计算:

$$v = \frac{V}{St} \quad (1)$$

式中, V 为总析氢体积 (mL), S 为试样表面积 (cm^2), t 为浸泡时间 (day)。

用 JSM-6360LV 型扫描电镜 (SEM) 观察腐蚀前后试样表面组织形貌, 用 GENESLS2000XMS60 型能谱仪 (EDS) 分析试样表面成分。

2 结果与讨论

2.1 氟化镁钠膜表面形貌及形成机制

图 2 为 TUCM 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理不同时间制备的氟化镁钠膜表面形貌, 由图 2 可见, 处理 1 min 的镁合金试样表面均匀分布着少量嵌入镁合金基体的近似立方体颗粒, 颗粒棱边长度约为 $1 \text{ }\mu\text{m}$; 处理 5 min 的镁合金试样表面基本被尺寸大小不同的立方体颗粒覆盖, 大颗粒棱边长度约为 1 微米, 小颗粒棱边长度约为 300 nm, 颗粒膜中明显可见许多孔隙 (如图 2b 箭头 A 所示); 随着处理工艺时间进一步延长, 颗粒膜致密度不断提高, 处理 10 min 后的颗粒膜中仅可见到少量孔隙 (如图 2c 中箭头 B 所示), 处理 20 min 后, 镁合金表面基本形成了较致密的颗粒膜。由于先形成的颗粒与镁合金基体间是镶嵌式结构, 故颗粒膜与镁合金基体间结合力良好。

由图 2 还可见, 随着处理工艺时间延长, 大颗粒和小颗粒尺寸变化较小, 表明工艺时间对镁合金表面形成的颗粒膜中颗粒尺寸影响较小。

图 3 为 TUCM 和无超声波时制备的氟化镁钠膜表面形貌及其能谱图, 由图 3 可见, 用 TUCM 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理 30 min 得到的颗粒膜由尺寸明显不同的大、小两种颗粒组成, 能谱分析表明, 颗粒膜由 F、Mg 和 Na 元素组成, 表明该颗粒膜为氟化镁钠膜; 处理温度升高到 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 颗粒膜由尺寸相近的一种颗粒组成, 其颗粒棱边长度小于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理的大颗粒棱边长度;

表 1 SBF 的成分

Table 1 Composition of SBF (g/L)

NaCl	KCl	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	KH_2PO_4	NaHCO_3	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	CaCl_2	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Glucose
8	0.4	0.12	0.06	0.35	0.2	0.14	0.1	1

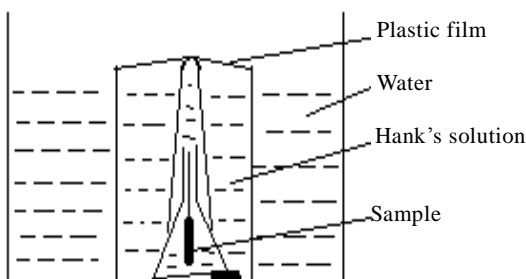


图 1 析氢量测试原理图

Fig.1 Principle diagram of hydrogen evaluation test

能谱分析表明, 该膜组成元素与 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理的相同, 但膜中 F 含量略有升高, Na 含量有所下降。

由图 3 还可见, 与没有超声波作用制备的氟化镁钠膜中较多颗粒表面存在二维形核核心 (图 3e 箭头 A 所示)、二维形核核心生长形成的台阶 (图 3e 箭头 B 所示) 和螺旋生长形貌 (图 3e 箭头 C 所示) 相比, 采用 TUCM 制备的氟化镁钠膜中颗粒表面二维形核核心 (图 3a 中箭头 D 和图 3c 中箭头 E 所示)、二维形核核心生长形成的台阶 (图 3c 中箭头 F 所示) 和螺旋生长 (图 3c 中箭头 G 所示) 特征形貌较少, 结合 TUCM 制备的氟化镁钠膜中小颗粒尺寸与大颗粒表面存在的二维核心尺寸 (如图 3a 所示) 接近可以推断, 用 TUCM 制备氟化镁钠膜期间, 因超声波作用, 导致

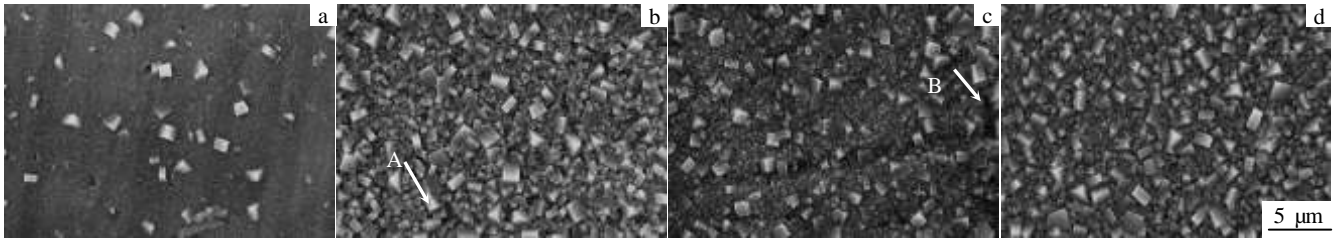


图 2 处理不同时间氟化镁钠膜表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of NaMgF₃ film with different processing time: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, and (d) 20 min

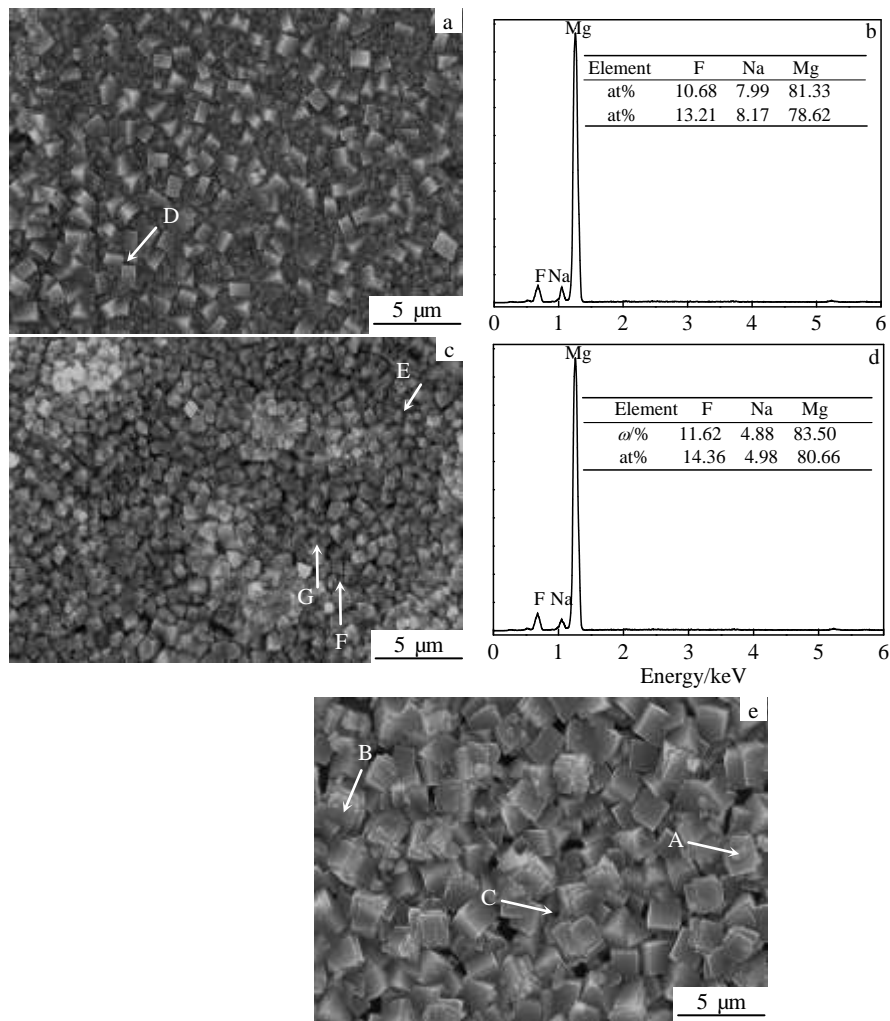


图 3 TUCM 和无超声波制备氟化镁钠膜表面形貌及其能谱

Fig.3 Surface morphologies and EDS spectra of NaMgF₃ film under different processing conditions: (a, b) 80 °C, with TUCM; (c, d) 85 °C, with TUCM; (e) 80 °C, without ultrasonic

大颗粒表面形成的二维核心发生脱落，一方面造成氟化镁钠膜中存在大小不同的 2 种颗粒，另一方面因颗粒发生二维形核生长的几率下降，降低了氟化镁钠颗粒的生长速度，这是导致 TUCM 制备的大颗粒尺寸明

显小于无超声波作用时制备的氟化镁钠颗粒尺寸原因之一。另外，用 TUCM 制备的氟化镁钠膜中表面有螺旋生长特征形貌的颗粒较少，表明超声波作用下不利于氟化镁钠颗粒中螺型位错形成，这也是造成 TUCM 制

备的氟化镁钠膜中大颗粒尺寸较小原因之一。

通过上述分析可见, TUCM 制备氟化镁钠膜具有以下特点: (1) 在转化处理初期, 随着镁合金表面氧化膜的溶解, 裸露的镁与处理液间直接接触发生下述反应: $\text{Mg} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2$, $\text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{NaMgF}_3 \downarrow$, 由于超声波的作用, 一方面, 镁合金基体与转化液间的界面区较薄, H^+ 、 Na^+ 和 F^- 向镁合金表面的扩散距离减小; 另一方面, 层流底层减薄, 紊流加剧, 离子扩散速率增大, 这些因素加速上述化学反应, 使镁合金表面通过化学反应形成的 NaMgF_3 核心速率即形核率显著增大; 提高转化处理温度, 根据化学反应动力学理论, 也将加速上述化学反应, 提高形核率, 由于形核率越高, 核心横向生长空间越小, 因而转化处理获得的氟化镁钠颗粒尺寸越小, 上述分析与处理温度相同 (80°C) 时 TUCM 制备的氟化镁钠颗粒尺寸明显小于没有超声波作用时的氟化镁钠颗粒尺寸 (如图 3a 和 3c 所示)、及 TUCM 制备氟化镁钠膜时处理温度由 80°C 升高到 85°C 氟化镁钠大颗粒尺寸较小 (如图 3a 和 3b 所示) 的实验结果一致; (2) 超声波促使氟化镁钠颗粒表面二维核心剥落及抑制氟化镁钠颗粒中螺型位错形成, 导致已形成的氟化镁钠颗粒具有较小的生长速率; (3) 工艺时间对氟化镁钠颗粒尺寸影响较小, 表明氟化镁钠颗粒尺寸由形核率控制, 因此, 提高形核率的措施有利于细化氟化镁钠颗粒尺寸; (4) 延长工艺时间, 除已形成的氟化镁钠颗粒会进一步长大外, 在颗粒孔隙中还会通过上述化学反应形成新的氟化镁钠颗粒核心, 此外, 超声波作用下氟化镁钠颗粒表面形成的二维核心脱落并吸附于颗粒间孔隙内等因素, 均使氟化镁钠膜的致密度不断提高。

2.2 氟化镁钠膜耐蚀性

图 4 为 TUCM 和无超声波制备的氟化镁钠膜变色时间随浸泡时间变化曲线, 由图 4 可见, 两种氟化镁钠膜变色时间均随着浸泡时间延长而增大, 在工艺温度和时间相同时, TUCM 制备的氟化镁钠膜变色时间大于无超声波制备的氟化镁钠膜变色时间, 表明采用 TUCM 制备的氟化镁钠膜具有更好的耐蚀性。

图 5 为镁合金基体及 TUCM 在 80°C 处理不同时间制备的氟化镁钠膜动电位极化曲线及其 Nyquist 图, 表 2 为腐蚀电位、腐蚀电流密度和阻抗值测量结果, 由图 5 和表 2 可见, 与镁合金基体相比, 有氟化镁钠膜的镁合金试样的腐蚀电位明显正移, 腐蚀电流密度明显减小, 阻抗值明显增大, 表明 TUCM 制备的氟化镁钠膜可明显提高镁合金耐蚀性, 该结果与点滴法实验结果一致。由表 2 还可见, 处理 10, 20 和 30 min 的氟化镁钠膜的腐蚀电位、腐蚀电流密度和阻抗值相近,

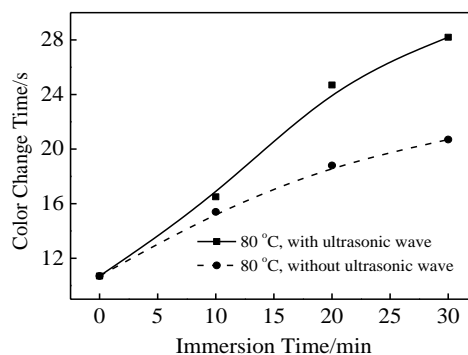


图 4 浸泡时间对变色时间影响

Fig.4 Effect of immersion time on color change time

这与处理 10 min 以上氟化镁钠膜致密度相近的组织观察结果一致 (如图 2 和图 3 所示)。

评定氟化镁钠膜耐蚀性的电化学性能参数与变色时间对制备氟化镁钠膜的工艺时间的敏感度不同, 氟化镁钠膜的电化学性能主要取决于氟化镁钠膜本身的电化学性能及其致密度; 而变色时间除与氟化镁钠膜在点滴液中的耐蚀性、致密度有关外, 还与氟化镁钠膜的厚度有关, 工艺时间越长, 氟化镁钠膜越厚, 点滴实验时点滴液中氟化镁钠膜溶解时间越长, 变色时间越长, 因此, 变色时间表现出对工艺时间更高的敏感度。

由图 5b 还可见, 镁合金基体及氟化镁钠膜试样的 Nyquist 曲线均由容抗弧和感抗弧组成, 低频感抗弧的出现, 表明在腐蚀电位下存在腐蚀产物的剥离。

2.3 析氢腐蚀速率及腐蚀机制

图 6 为镁合金基体及 TUCM 制备氟化镁钠膜镁合金试样在 SBF 中平均析氢速率与浸泡腐蚀时间关系曲线。由图 6 可见, 表面有氟化镁钠膜镁合金试样的平均析氢速率明显低于镁合金基体的, 表明通过 TUCM 在镁合金表面制备氟化镁钠膜可显著降低镁合金在 SBF 中的降解速率。由图 6 还可见, 基体镁合金试样平均析氢速率随着浸泡时间延长单调增大; 而有氟化镁钠膜的镁合金试样在浸泡第 1、2 d 具有较低的平均析氢速率, 表明在浸泡第 1、2 d, 氟化镁钠膜对镁合金基体提供了良好的保护作用, 这与宏观观察氢气沿试样表面非常缓慢溢出的观察结果一致, 当浸泡到第 3 d 时, 发现在试样表面出现少量氢气溢出较快的驻留点, 表明在这些位置氟化镁钠膜发生了破损, 导致第 3 d 的平均析氢速率显著增大, 宏观观察还发现, 当氢气溢出较快的驻留点上形成白色物质后, 该位置氢气快速溢出状况消失, 该观察结果说明, 随着氟化镁钠膜破损处腐蚀的进行, 腐蚀形成的 Mg^{2+} 、SBF

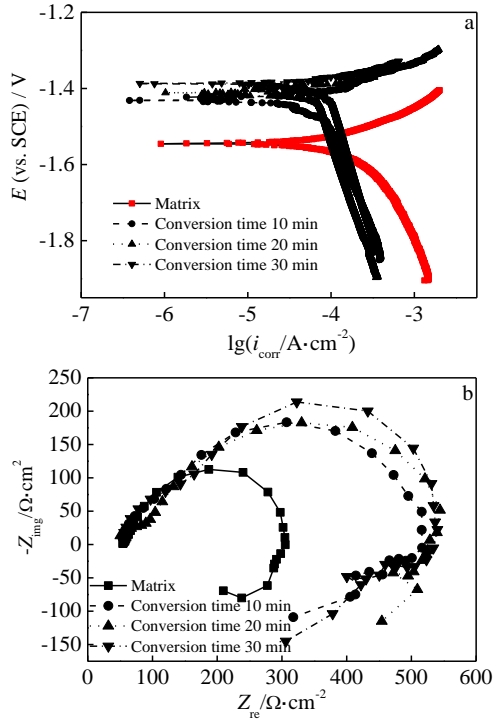


图 5 镁合金及氟化镁钠膜在 37 °C 模拟体液中的动电位极化曲线及其 Nyquist 图

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves (a) and Nyquist plots (b) of magnesium alloy and NaMgF₃ films in SBF at 37 °C

中的 Ca²⁺和 PO₄³⁻及氟化镁钠溶解形成的 F 在该部位发生化学反应，反应形成的难溶氟化物及磷酸盐对氟化镁钠膜破损处进行了自修复，在随后的第 4、5 d，有氟化镁钠膜的试样又表现出较低的平均析氢速率，这表明自修复形成的新氟化物+磷酸盐膜层对镁合金基体也具有良好的保护作用。

图 7 为镁合金基体及 TUCM 制备的氟化镁钠膜镁合金试样在 SBF 中浸泡 5 d 后的试样表面形貌及其能谱分析结果。由图 7 可见，上述试样析氢腐蚀后均具

表 2 镁合金和氟化镁钠膜的电化学参数

Table 2 Electrochemical data of magnesium alloy and NaMgF₃ films

Time/min	E/V	i _{corr} /A cm ⁻²	Z /Ω·cm ²
0	-1.54	2.56×10 ⁻⁴	305
10	-1.43	6.99×10 ⁻⁵	518
20	-1.41	6.05×10 ⁻⁵	547
30	-1.39	6.14×10 ⁻⁵	541

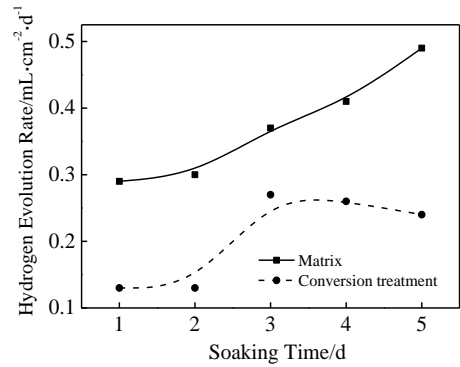


图 6 镁合金及氟化镁钠膜在 37 °C 的 SBF 中浸泡析氢曲线

Fig.6 Hydrogen evolution curves of magnesium alloy and NaMgF₃ film in SBF at 37 °C

有干枯河床的“干泥巴块”特征，能谱分析结果表明，有氟化镁钠膜的镁合金试样腐蚀产物中钙、磷含量约为镁合金基体腐蚀产物的 4.5 倍和 2.5 倍，表明氟化镁钠膜具有诱发钙磷化合物在镁合金表面沉积作用，这与文献[7,11]报道的氟化镁膜具有诱发钙磷沉积、促进新骨生成的实验结果一致。此外，浸泡腐蚀 5 d 后 TUCM 制备的试样表面由 O、F、Mg、Ca、Gd 元素组成，表明此时膜层为氟化物+磷酸盐复合膜层（Gd 来自基体），较小的析氢速率表明新膜层对镁合金基体具有良好保护作用。

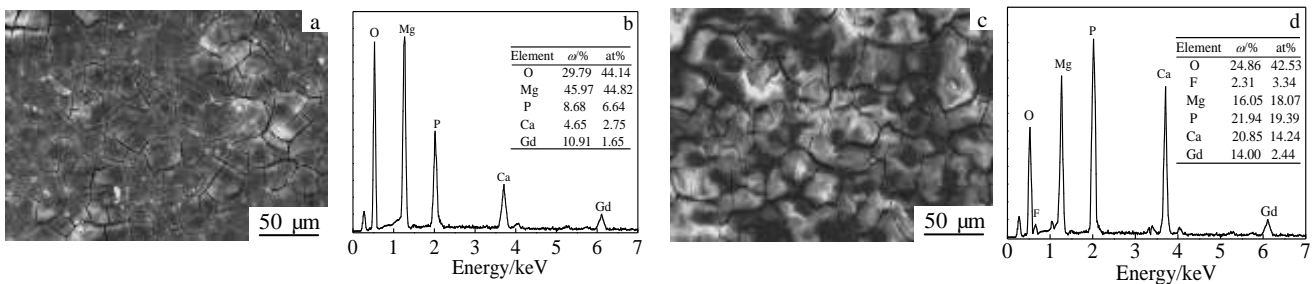


图 7 浸泡腐蚀 5 d 试样表面形貌及其能谱

Fig.7 Surface morphologies and EDS spectra: (a, b) magnesium alloy, and (c, d) NaMgF₃ film after corrosion 5 d

3 结 论

1) 热声耦合法制备的氟化镁钠膜由尺寸细小、近似立方体的氟化镁钠颗粒组成。

2) 氟化镁钠膜显著提高 Mg-Gd-Zn-Zr 镁合金的变色时间、腐蚀电位、容抗弧半径和阻抗值, 降低其腐蚀电流密度和平均析氢速率。

3) 氟化镁钠膜在 SBF 中具有诱发钙磷沉积作用, 降解形成的新氟化物+磷酸盐膜对镁合金依然具有良好的保护作用, 降解过程中形成的氟离子对破裂的氟化镁钠膜具有自修复作用。

参考文献 References

- [1] Zhang Jia(张 佳), Zong Yang(宗 阳), Yuan Guangyin(袁广银) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2010, 20(10): 1989
- [2] Huang Jingjing(黄晶晶), Ren Yibin(任伊宾), Zhang Bingchun(张炳春) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(6): 1102
- [3] Fang Xinxian(方信贤), Zhang Xiaobo(章晓波), Wang Qiang(王 强) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2014, 24(5): 1285
- [4] Li Qi(李 琦), Liu Xinjie(刘新杰), Yan Tingting(颜廷亭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1859
- [5] Yan Tingting, Tan Lili, Xiong Dangsheng *et al. Mater Sci Eng*[J], 2010, 30(5): 740
- [6] Witte F, Fischer J, Nellesen J *et al. Acta Biomaterialia* [J], 2010, 6(5): 1792
- [7] Wang Xiantao(王宪涛), Guo Lei(郭 磊), Chai Hongwei(柴宏伟) *et al. Journal of China Medical University*(中国医科大学学报) [J], 2011, 40(10): 870
- [8] Bakhsheshi-rad H R, Idris M H, Abdul-kadir M R. *Surf Coat Technol*[J], 2013, 222(15): 79
- [9] Chiu K Y, Wong M H, Cheng F T *et al. Surf Coat Technol*[J], 2007, 202(3): 590
- [10] Thomann M, Krause C, Angrisani N *et al. J Biomedical Mater Res A*[J], 2010, 93A (4): 1609
- [11] Lalk Mareike, Reifenrath Janin, Angrisani Nina *et al. J Mater Sci: Mater Med*[J], 2013, 24(2): 417
- [12] Guo Lei(郭 磊), Liu Kui(刘 魁), Zhang Shiliang(张世亮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2008, 37(6): 1027
- [13] Ye Chenghong, Xi Tingfei, Zheng Yufeng *et al. Transactions of Nonferrous Metal Society of China*[J], 2013, 23(4): 996
- [14] Xu Liping, Zhang Erlin, Yang Ke. *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*[J], 2012, 22(8): 2014
- [15] Li J N, Cao P, Zhang X N *et al. J Mater Sci*[J], 2010, 45(22): 6038
- [16] Xu Xinhua(许鑫华), Cheng Jing(程 静), Zhang Chunhui(张春怀) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2008, 37(7): 1225

Formation Mechanism and Bio-corrosion Properties of NaMgF₃ Film Fabricated by Temperature and Ultrasonic Coupling Method

Fang Xinxian^{1,2}, Zhang Xiaobo^{1,2}, Ba Zhixin^{1,2}, Wang Zhangzhong^{1,2}, Wang Qiang³

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology, Nanjing 211167, China)

(2. Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

(3. Jiangsu Konsung Equipment Co., Ltd, Danyang 212300, China)

Abstract: The NaMgF₃ films were fabricated on the surface of Mg-Gd-Zn-Zr magnesium alloy by TUCM (temperature and ultrasonic coupling method). Their corrosion properties were evaluated by dripping tests, electrochemical tests and hydrogen evolution tests. The microstructure and chemical composition of NaMgF₃ films were analyzed by SEM and EDS, respectively. The results show that the NaMgF₃ particles formed by TUCM are fine. The color change time of the NaMgF₃ films increases with increasing the processing time. Their capacitive reactance arc radius and impedance value are obviously greater than those of magnesium alloy, while their corrosion current density and average hydrogen evolution rate are significantly smaller than those of magnesium alloy in SBF. The NaMgF₃ film promotes the deposition of Ca and P on the surface of magnesium alloy in the SBF. The new complex film of fluoride and phosphate formed by the corrosion of NaMgF₃ film in the SBF will continue to protect the magnesium alloy from corrosion.

Key words: NaMgF₃ film; simulated body fluid; magnesium alloy; hydrogen evolution rate; corrosion mechanism

Corresponding author: Fang Xinxian, Ph. D., Associate Professor, School of Material Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, P. R. China, Tel: 0086-25-86118287, E-mail: fangxinxian@njit.edu.cn