

六(4-醛基苯氧基)环三磷腈对三元乙丙 包覆层性能的影响

刘建利,肖 啸,曹继平,路向辉,杨士山*
(西安近代化学研究所,陕西 西安 710065)

摘要:以六(4-醛基苯氧基)环三磷腈(HAPCP)为有机填料,研究了其对三元乙丙橡胶(EPDM)包覆层力学性能、耐高温和耐烧蚀性能、阻燃性能以及与推进剂的粘结性能的影响。通过实验结果可以看出,添加 HAPCP 的 EPDM 包覆层与推进剂药柱粘接性良好;随着 HAPCP 添加量的增加,EPDM 包覆层的拉伸强度不断增大,而延伸率则随之下降;耐高温和耐烧蚀性能也随着 HAPCP 添加量的增加而显著提高,线烧蚀率由 0.18 mm/s 下降至 0.148~0.088 mm/s,800℃ 的残焦量由 5.24% 最大可升高至 51.09%;当 HAPCP 添加量增至 4 g/100 g EPDM 以上时,EPDM 包覆层的极限氧指数大于 27%,属难燃材料。

关键词:六(4-醛基苯氧基)环三磷腈;三元乙丙包覆层;线烧蚀率

中图分类号: O627.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)S-0115-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.S.025

Influence of hexa(4-aldehydophenoxy) cyclotriphosphazene on EPDM inhibitor for solid rocket propellant

LIU Jian-li, XIAO Xiao, CAO Ji-ping, LU Xiang-hui, YANG Shi-shan*
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Hexa(4-aldehydophenoxy) cyclotriphosphazene (HAPCP) is prepared as an organic filling and its influence on EPDM inhibitor, including mechanical properties, heat- and ablative-resistance, flame retardancy and binding properties, are studied. Through experiments on ten formulas, it can be found that EPDM inhibitor appending HAPCP possesses superior binding properties with solid rocket propellant. With increasing content of HAPCP, the tensile strength of EPDM inhibitor shows an upward trend whereas the elongation decreases, the linear ablation rate falls from 0.18 mm·s⁻¹ to 0.148~0.088 mm·s⁻¹ and the maximum char yield at 800°C increases from 5.24% to 51.09%. In addition, limiting oxygen index of EPDM inhibitor exceeds 27% when the content of HAPCP is more than 4 g per 100 g EPDM, indicating that EPDM inhibitor can be assigned to nonflammable material.

Key words: hexa(4-aldehydophenoxy) cyclotriphosphazene; EPDM inhibitor; linear ablation rate

包覆层是固体火箭推进剂装药中用以控制燃烧面、保证发动机内弹道性能和作为发动机壳体的保护套层^[1-2]。随着固体推进剂不断向高能化和低特征信号化发展,对所使用的包覆层提出了更高的技术要求,不仅需要满足粘结性能、力学性能、相容性能、少烟、低密度、抗增塑剂迁移等常规要求,而且还需具备更高的耐烧蚀等级^[3-4]。通常,为了提高包覆层的耐烧蚀等级,一方面可以增加包覆层厚度;另一方面也可在配方体系中加入大量高密度无机填料^[5]。例如,在众多现役包覆层基体材料中,三元乙丙橡胶(EPDM)具有可填充性大、密度小、耐老化、力学性能优异、与推进剂相容性好等诸多优点,在自由装填式发动机装药中应用最广泛^[6-7]。但由于分子结构的限制,EPDM 自身的耐烧蚀性略差,无法满足固体火箭发动机中高温、高压、高速气流冲刷

的环境要求,因此需要在使用过程中加入二氧化硅、氧化铝等高密度无机填料对其进行耐烧蚀改性。但随之而来的问题是发动机消极重量增大,这一点在长时间工作的发动机中尤为突出^[8-9]。因此,选择合适的低密度耐烧蚀性有机填料与 EPDM 进行匹配,成为提高 EPDM 包覆层耐烧蚀等级的重要技术途径。

近年来,国内外陆续开发出了草酰胺、联二脲、磷酸蜜胺盐之类的有机化合物部分取代无机填料^[10-11]。这类化合物的特点是(N+O)/C 原子个数比值大,受热后分解形成 CO、CO₂、NH₃、H₂O 等无色气体,但这类填料只能体现低密度、低特征信号性的特点,并不具备优良的耐烧蚀性能^[12]。六(4-醛基苯氧基)环三磷腈(HAPCP)是一种兼具耐热、阻燃以及高成碳率的杂环有机-无机化合物,其熔点为

收稿日期:2019-04-08;修回日期:2019-07-24

作者简介:刘建利(1973-),男,工程师,从事固体推进剂绝热包覆技术研究;杨士山(1977-),男,研究员,从事固体推进剂绝热包覆技术研究,通讯联系人,18266307@qq.com。

161~162℃,初始分解温度为 323.85℃,600℃和 800℃的残焦量分别为 80.52%和 75.15%。HAPCP 分子结构中含有 6 个活性醛基,可在橡胶硫化过程中参与自由基交联,也可发生分子内或分子间的安息香缩合反应而形成网状交联体结构,从而提高整个包覆层的成碳、固碳能力以及力学强度^[13-14]。此外,HAPCP 含有磷、氮元素,磷元素在受热燃烧时可产生熔融态的多磷酸、焦磷酸等,能够促进包覆层基体的碳化并起到阻隔燃烧的作用^[15-16]。

基于以上思路,本研究以 HAPCP 作为有机填料,对 EPDM 进行添加改性,旨在提高 EPDM 包覆层的耐热、耐烧蚀等级和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

HAPCP,自制;EPDM,西北橡胶研究院;过氧化异丙苯、硫磺,天津化学试剂厂;芳纶纤维(长度 3~5 mm),上海合成纤维研究所;磷酸三氯乙酯,上海彭浦化工试剂厂;硬脂酸,分析纯,西安化工试剂厂;氧化锌,分析纯,佳和化工。

Pyris 型热失重分析仪(升温速率为 10℃/min,测试范围为 25~800℃,气氛为空气),美国 Perkins Elmer 公司;XK-160 型开放式炼胶机,南京橡塑机械厂;WDI600 型平板硫化机,西北橡胶厂机械分厂。

1.2 实验配方

实验基础配方:EPDM 100 g,氧化锌 5 g,硬脂酸 0.8 g,过氧化异丙苯 1 g,硫磺 0.5 g,磷酸三氯乙酯 2.5 g,芳纶纤维 5 g。其中 1[#]~10[#]配方是在基础配方中添加 HAPCP,具体添加量见表 1。

表 1 不同 HAPCP 添加量的实验配方

配方编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
HAPCP 添加量/g	0	2	4	6	8
配方编号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
HAPCP 添加量/g	10	12	14	16	18

1.3 试样制备

1.3.1 力学片和烧蚀块试样

按比例称量好各组分的质量,依次加入双棍开炼机中,进行混炼、厚通、薄通、出片,混炼胶放置 24 h 后,在 10 MPa、165℃下硫化 40 min 得到 EPDM 包覆层力学片和烧蚀块。

1.3.2 剥离强度测试试样

将某型双基推进剂药柱加工成直径 45~50 mm,药柱表面及包覆层表面用 60 目砂布粗化并

去除表面粉尘。两个粘接面涂刷某型聚氨酯过渡层,将药柱放于包覆层一边,包覆层底部垫一块塑料布,缓慢将包覆层卷包于药柱上,驱赶余胶和气泡后,用平纹布绷带缠紧在 30±5℃温度下固化(14±2) h。

1.3.3 极限氧指数测试试样

对硫化后的 EPDM 胶片按(140±5) mm×(52±0.5) mm×10.5 mm 的尺寸进行裁切,每组 6 个试样。

1.4 测试方法

烧蚀性能按 GJB 323A—1996 测试,烧蚀时间为 10 s;拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 528—2009 测试;密度按 GJB 770A—97 测试;剥离强度按 GBT 2792—1998 测试;极限氧指数按 GB 2406—80 测试;线膨胀系数按 GJB 770B—2005 401.2 测试。

2 结果与讨论

2.1 密度和力学性能

固体火箭推进剂装药包覆层应能承受装药在贮存、运输及飞行过程中所引起的各种应力作用,还应具有足够的伸长率以适应发动机高压、高温循环应变的需要。因此,需具备良好的力学性能。表 2 所示为不同配方所得包覆层试样的密度及其在 20℃下的力学性能。

表 2 不同配方试样的密度和力学性能

配方编号	密度/(g·cm ⁻³)	延伸率/%	拉伸强度/MPa
1 [#]	0.981	750.0	3.52
2 [#]	1.022	465.3	5.19
3 [#]	1.031	385.6	5.53
4 [#]	1.045	311.8	5.67
5 [#]	1.053	265.2	5.95
6 [#]	1.062	184.1	6.09
7 [#]	1.068	123.3	6.44
8 [#]	1.071	90.3	6.82
9 [#]	1.083	72.2	7.47
10 [#]	1.085	47.4	7.59

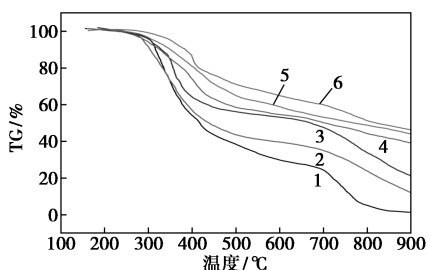
由表 2 可见,包覆层试样的密度随着 HAPCP 添加量的增加而提高。目前,包覆材料要求密度 ≤1.18 g/cm³,而 HAPCP 的密度为 1.132 g/cm³,相比传统的无机填料,如二氧化硅(密度 2.2 g/cm³)、氧化铝(密度 3.5~3.9 g/cm³)、氢氧化铝(2.4 g/cm³)等,更符合低密度耐烧蚀填料的应用标准。此外,试

样的拉伸强度也随 HAPCP 添加量的增加而呈现出明显的提升,但延伸率却显著降低。这是因为 HAPCP 属于反应型填料,分子结构中的 6 个活性醛基在橡胶硫化过程中,参与自由基交联或发生分子内(或分子间)的安息香缩合反应而形成网状交联结构,从而提高了包覆层试样的交联密度。

2.2 耐高温和耐烧蚀性能

2.2.1 耐高温性能分析

用 TGA 法对所得包覆层试样进行耐热性分析,用以评价 HAPCP 的添加对 EPDM 包覆层耐高温性能的影响。图 1 所示分别为配方 1[#]、3[#]、5[#]、6[#]、8[#]、10[#]的热失重曲线。



1—配方 1[#];2—配方 3[#];3—配方 5[#];4—配方 6[#];
5—配方 8[#];6—配方 10[#]

图 1 包覆层试样的 TGA 曲线

由图 1 可见,1[#]包覆层试样耐高温性稍差,分别在 352℃ 和 725℃ 出现两次明显的热失重现象,当温度升至 800℃ 时残焦量为 5.24%。这是由于 EPDM 的脂肪族分子链结构耐热性差。3[#]和 5[#]试样分别在 355℃ 和 361℃ 出现最大热失重现象,且二次热失重趋势明显减弱,800℃ 时的残焦量分别提高至 23.64% 和 33.63%。随着 HAPCP 添加量的不断增加,配方 6[#]、8[#]、10[#]的最大热分解温度明显提高,且无明显的二次热失重现象,800℃ 时的残焦量分别为 43.92%、48.56% 和 51.09%。由此可知,随着 HAPCP 的添加,EPDM 包覆层试样的耐高温性能可获得明显提升。

2.2.2 耐烧蚀性分析

烧蚀率是包覆层最重要的性能指标之一。对制备的烧蚀块试样在氧-乙炔烧蚀率测试仪上进行线烧蚀率和质量烧蚀率测试,其结果如表 3 所示。

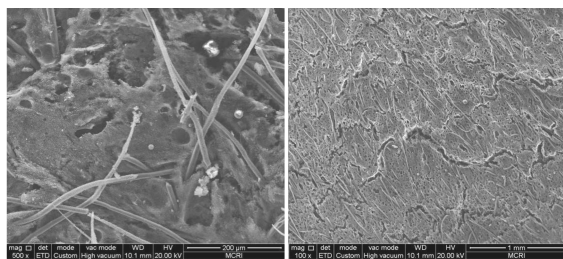
由表 3 可见,随着 HAPCP 添加量的增大,包覆层试样的线烧蚀率和质量烧蚀率呈现明显降低的趋势。这是因为 HAPCP 在高温燃烧环境中能够分解吸热并释放出氮气,而且可以产生熔融态的多磷酸、焦磷酸等,促进了炭层的形成,有效地阻止了火焰对材料深部的进一步烧蚀。

表 3 不同配方试样的烧蚀率

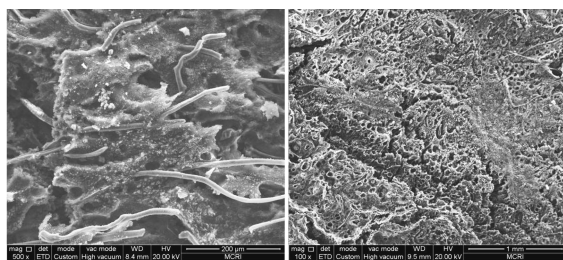
配方编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
线烧蚀率/(mm·s ⁻¹)	0.180	0.148	0.135	0.132	0.115
质量烧蚀率/(g·s ⁻¹)	0.065	0.062	0.059	0.058	0.056
配方编号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
线烧蚀率/(mm·s ⁻¹)	0.109	0.108	0.102	0.090	0.088
质量烧蚀率/(g·s ⁻¹)	0.053	0.050	0.048	0.046	0.043

2.2.3 烧蚀现象与形貌分析

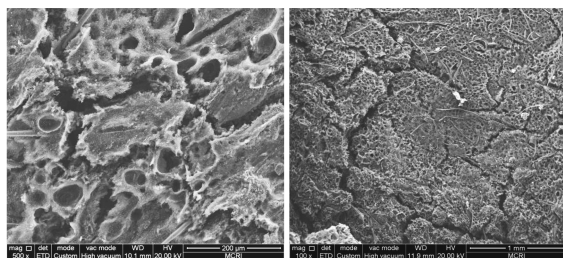
在材料烧蚀过程中可以发现,配方 1[#]~6[#]的包覆层试样燃烧状况基本相同,而配方 7[#]~10[#]的包覆层试样在烧蚀过程中出现了有别于前 6 个配方的现象,即首先是材料表面发生明显熔融,且在燃烧过程中体积不断膨胀,直至最终体积不再变化;冷却后具有更大的强度,烧蚀残渣表面发亮,质地坚硬。本研究针对性地选择 1[#]、4[#]和 10[#]配方的烧蚀残渣进行扫描电镜形貌分析,具体如图 2 所示。



(a) 1[#]配方烧蚀残渣内部(左)和表面(右)



(b) 4[#]配方烧蚀残渣内部(左)和表面(右)



(c) 10[#]配方烧蚀残渣内部(左)和表面(右)

图 2 试样的扫描电镜图

由图 2 可见,由于 1[#]配方中未添加 HAPCP,烧蚀残渣表面和内部均呈现出较为分散的片状或颗粒状形态。而随着 HAPCP 的添加,残渣表面完整连

续且有少量熔球,而残渣内部则呈现多孔状。这种“外密内疏”的结构可以用聚合物的“膨胀阻燃原理^[17]”解释,材料在热裂解和燃烧过程中首先熔融连为一体;随着热裂解和燃烧的进行,分子间 P—O—P 键逐渐形成,从而在熔体表面及内部形成磷氮氧结构和碳化芳香网状结构;与此同时,生成的气体产物使得熔体不断膨胀,体积增大。具有阻燃性能的原因主要有以下几种可能:①磷元素能够促进熔体表面芳构化,形成碳化芳香网状结构;②致密的表面阻止热裂解产生的可燃气体向外扩散,从而阻止燃烧的进行,同时还可抑制未燃烧完全的物质向外迁移,从而达到抑制燃烧面的作用;③内部多孔状结构将熔体内外隔开,减缓熔体内部聚合物受热分解和燃烧。

2.3 阻燃性能

本研究通过极限氧指数来评定包覆层试样的燃烧性能。不同配方所得包覆层试样的极限氧指数见表 4。

表 4 不同配方试样的极限氧指数

配方编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
极限氧指数/%	21.7	23.9	27.9	28.2	29.0
配方编号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
极限氧指数/%	29.1	29.2	29.4	29.5	29.5

由表 4 可见,随着 HAPCP 添加量的不断增加,包覆层试样的极限氧指数呈现上升趋势。由复合材料的阻燃特性可知,当极限氧指数大于 27 时,属于高难燃材料^[18-19]。因此,当 HAPCP 添加量达到 4 g/100 g EPDM(3[#]配方)以上时,包覆层试样就可表现出高难燃特性。但当 HAPCP 的添加量达到 8 g/100 g EPDM(5[#]配方)以上时,极限氧指数并没有出现明显增幅,这与 EPDM 分子结构和自身的可燃烧特性相关。

2.4 与推进剂的粘结性能

2.4.1 线膨胀系数

线膨胀系数可用来判断热胀冷缩对包覆层与药柱粘结匹配性的影响。对于包覆材料而言,若线膨胀过大,则在高低温环境中使用时就会发生膨胀、收缩,从而造成包覆层脱粘等不利情况。不同配方所得包覆层试样的线膨胀系数如表 5 所示。

目前,所用推进剂药柱的线膨胀系数一般为 $0.8 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 左右,而所用粘结剂的线膨胀系数为 $(0.8 \sim 1.2) \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 。从表 5 可以看出,添加了 HAPCP 的包覆层试样的线膨胀系数为 $(2.44 \sim$

表 5 不同配方试样的线膨胀系数

配方编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
线膨胀系数/ $(\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}^{-1})$	2.86	2.62	2.66	2.65	2.63
配方编号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
线膨胀系数/ $(\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}^{-1})$	2.51	2.49	2.47	2.46	2.44

$2.62) \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$,与推进剂药柱和粘结剂的线膨胀系数相匹配,可保证包覆层随着推进剂药柱的热胀冷缩而自适应变形。此外,随着 HAPCP 添加量的增加,包覆层试样的线膨胀系数不断减小,其原因可归结于:①包覆层试样交联密度提高;②HAPCP 与 EPDM 基体之间存在的强极性界面作用使得材料的内应力增大;③HAPCP 结构中含有稳定性较高的磷氮六元杂环骨架,致使复合材料平均键强度提高。

2.4.2 剥离强度

剥离强度作为一个反应性材料粘结强度的量化测试标准,可以用来评判包覆层与推进剂药柱之间的粘结性能。不同配方所得包覆层试样的剥离强度如表 6 所示。

表 6 不同配方试样的剥离强度

配方编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
剥离强度/ $(\text{N}\cdot\text{cm}^{-1})$	18.3	21.5	22.4	23.3	23.7
配方编号	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
剥离强度/ $(\text{N}\cdot\text{cm}^{-1})$	24.5	22.1	21.3	21.0	19.8

目前,用来判定包覆层与推进剂药柱之间粘结性的剥离强度临界值为 15 N/cm。当剥离强度大于 15 N/cm 时,包覆层与推进剂粘结良好。由表 6 中数据可知,本研究采用某型聚氨酯作为包覆层与推进剂药柱之间的粘结层材料,所有配方均可以满足包覆层与推进剂药柱之间的粘结性要求。值得注意的是,添加了 HAPCP 的包覆层试样与药柱的粘结强度明显高于基础配方(1[#])试样,且随着 HAPCP 添加量的不断增加,剥离强度存在最大值。

3 结论

(1)通过在 EPDM 包覆层中添加 HAPCP,明显提高了包覆层的拉伸强度,但延伸率也随之降低。

(2)由于 HAPCP 具有促进成碳、提高材料耐烧蚀性的作用,随 HAPCP 添加量的增加,使 EPDM 包覆层的线烧蚀率由 0.18 mm/s 下降至 0.148~0.088 mm/s,800 $^{\circ}\text{C}$ 的残焦量由 5.24% 最大可升高至 51.09%。

(3)当 HAPCP 的添加量达到 4 g/100 g EPDM 以上时,极限氧指数大于 27,包覆层试样表现出高难燃特性。

参考文献

- [1] 张以河,孙维钧,孙隆丞,等.高分子材料在固体火箭包覆层中的应用[J].工程塑料应用,1994,22(5):37-41.
- [2] 侯林法,张春森,周学刚,等.复合固体推进剂[M].北京:宇航出版社,1994.
- [3] 阿兰·达文纳斯.固体火箭推进技术[M].北京:航天工业总公司第三十一研究所,1995.
- [4] 吴战鹏,张腾,吴德珍,等.低特征信号绝热层及衬层基体材料发展新趋势——聚磷腈[A].2006年中国宇航学会年会论文集[C].北京:中国宇航学会,2006:241-247.
- [5] 赵凤起,王新华,鲍冠苓,等.白炭黑对推进剂的硅橡胶包覆层材料性能的影响[J].含能材料,1997,5(2):82-86.
- [6] 路向辉,杨士山,刘晨,等.填料对三元乙丙橡胶包覆层性能影响研究[J].化工新型材料,2013,41(10):131-132.
- [7] 李冬,陈聆,任黎.三元乙丙基固体推进剂包覆层拉伸性能影响因素研究[J].化工新型材料,2011,39(9):98-99.
- [8] Agrawal J P. Genesis of development of inhibition technology for rocket propellants and recent work[J].Sci Ind Res,1992,51:375-382.
- [9] Schreuder-Gibson H L. Adhesion of solid rocket materials [J]. Rubber World,1990,11:928-931.
- [10] 赵凤起.国外无(少)烟聚氨酯包覆层研制情况[J].火炸药学报,1993,16(1):15.

- [11] Weil E. Melamine phosphates and pyrophosphates in flame-retardant coatings: Old products with new potential [J]. Journal of Coatings Technology, 1994, 66(839): 75-82.
- [12] 赵凤起,王新华.应用于绝热包覆层中的填料及其选用的某些规律初探[J].火炸药学报,1994,17(1):34-38.
- [13] 肖啸,甘孝贤,刘庆,等.六(4-醛基苯氧基)环三磷腈的合成、表征及其热性能研究[J].化学推进剂与高分子材料,2011,9(5):72-75.
- [14] Meredith P L. Flame retardant polymeric compositions containin ghalogen substituted hexakis-(substitutedphenoxy) cyclotriphosphazene; USP4029634[P].1977-06-14.
- [15] Arlin L W, Steven G O, Toshiki F, et al. Synthesis and characterization of methionine- and cysteine-substituted phosphazene [J]. Macromolecules, 2010, 43(12): 5205-5210.
- [16] Ji Y C, Heung J J, Man J H. A melt processable ethynylphenoxy group substituted cyclotriphosphazene; Synthesis and thermal polymerization [J]. Bull Korean Chem Soc, 1995, 16(7): 675-677.
- [17] Lu S Yu, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen free flame retardant polymers [J]. Prog Polym Sci, 2002, 27: 1661-1712.
- [18] 徐应麟,王元宏,夏国梁.高聚物材料的实用阻燃技术[M].北京:化学工业出版社,1987.
- [19] Yoshifumi N, Tadao Y, Yuji T, et al. Flame retardants for resins and flame-retardanted resin compositions containing the same; EP 1219677[P].2002-07-03. ■

(上接第 114 页)

参考文献

- [1] Wang M. Developing bioactive composite materials for tissue replacement [J]. Biomaterials, 2003, 24: 2133-2151.
- [2] Yang S M, Kim S Y, Lee S J, et al. Tissue response of calcium polyphosphate in beagle dog [J]. Key Engineering Materials, 2002, 218/220: 657-660.
- [3] 张利,李玉宝,魏杰,等.纳米羟基磷灰石/壳聚糖复合骨修复材料的共沉淀法制备及性能表征[J].功能材料,2005,36(3):441-444.
- [4] 郑玉峰,秦岭,杨柯.可降解金属[M]北京:科学出版社,2016.
- [5] Erne P, Schier M, Resink T J. The road to bioabsorbable stents: Reaching clinical reality? [J]. Cardiovascular and Interventional Radiology, 2006, 29(1): 11-16.
- [6] Erbel R, Mario C D, Bartunek J, et al. Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: A prospective, non-randomised multicentre trial [J]. Lancet (North American Edition), 2007, 369(9576): 1869-1875.
- [7] Hermawan H, Dubé D, Mantovani D. Developments in metallic bio-

- degradable supports [J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5): 1693-1697.
- [8] Peeters P, Bosiers M, Verbist J D, et al. Preliminary results after application of absorbable metal stents in patients with critical limb ischemia [J]. Journal of Endovascular Therapy, 2005, 12(1): 1-5.
- [9] Peuster M, Wohlsein P, Brugmann M, et al. A novel approach to temporary stenting: Degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal-results 6-18 months after implantation into New Zealand white rabbits [J]. Heart, 2001, 86(5): 563-569.
- [10] Peuster M, Hesse C, Schloo T, et al. Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron support in the porcine descending aorta [J]. Biomaterials, 2006, 27: 4955-4962.
- [11] Laurenti M, Cauda V. ZnO Nanostructures for tissue engineering applications [J]. Nanomaterials, 2017, 7: 374.
- [12] Li Z J, Gu X N, Lou S Q, et al. The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone [J]. Biomaterials, 2008, 29(10): 1329-1344.
- [13] Williams D. New interests in magnesium [J]. Med Device Technol, 2006, 17(3): 9-10. ■