

# 液-固两相流环境中环氧树脂抗冲蚀磨损研究进展

于晶晶<sup>1,2</sup>, 赵文杰<sup>1</sup>, 王德亮<sup>2</sup>, 吴英豪<sup>1</sup>, 薛群基<sup>1</sup>

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室

浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

(2. 中国科学技术大学纳米学院, 江苏 苏州 215123)

**摘要:** 冲蚀磨损不仅会造成经济损失, 而且存在巨大的安全隐患。一种高效、经济的保护方法是在工件表面涂覆有机防护材料。环氧树脂具有优异的性能, 作为抗冲蚀磨损材料的应用潜力很大, 但是应用的高要求和苛刻的服役环境迫切需要对环氧树脂进行改性来提高其抗冲蚀性能。系统总结了利用有机化合物改性环氧树脂和填料改性环氧树脂复合材料抗流体冲蚀磨损的研究进展; 讨论了有机物改性环氧树脂复合材料的冲蚀行为, 重点分析了不同特性的填料(填料尺寸、含量以及种类)增强环氧树脂复合材料在不同的冲蚀工况条件(冲击速度、冲击角度)下所表现的冲蚀特性; 通过对目前抗冲蚀机理的总结与分析, 指出环氧树脂抗冲蚀研究现存的问题并展望其未来发展趋势。

**关键词:** 环氧树脂; 复合材料; 冲蚀磨损; 有机物改性; 填料改性

**中图分类号:** TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)06-0594-08

## Research Progress on Erosion Wear Resistance of Epoxy Resin in Liquid-Solid Two-Phase Flow

YU Jingjing<sup>1,2</sup>, ZHAO Wenjie<sup>1</sup>, WANG Deliang<sup>2</sup>, WU Yinghao<sup>1</sup>, XUE Qunji<sup>1</sup>

(1. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Key Laboratory of

Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(2. Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China)

**Abstract:** Erosion wear will not only cause economic losses, but also have a huge security risk. Fabrication of protective organic coatings on the substrate surface is an efficient and economical method to protect work piece. Epoxy resin displays excellent performance and is a promising erosion-wear resistance material to be applied in liquid-solid two-phase flow area, but it is hard to meet the rigorous demand during practical applications. Therefore, epoxy resin needs to be modified to further improve its erosion-wear resistance performance. This article systematically summarizes the modification methods for improving erosion-wear deterrence ability of epoxy resin, including organic molecular and filler modification. The erosion behavior of organic modified epoxy resin composites is discussed, the effects of different filler properties (filler size, content and type) on strengthening the erosion properties of epoxy resin composites under different working conditions (impact velocity, impact angle) are investigated. Based on the summary and analysis of the current anti-erosion technology, the existing problems and future research development trend of erosion-wear resistance epoxy materials are pointed out.

**Key words:** epoxy resin; composites; erosion-wear; organic modification; filler modification

## 1 前言

冲蚀磨损是一类流动体对材料表面造成破坏的冲击磨损现象, 冲击流从不同角度撞击、犁划、研磨工件表面, 致使工件表面不断被去除, 从而加速工件损坏、失效, 属于低应力磨损范畴<sup>[1-3]</sup>。根据颗粒及其携带介质的不同, 冲蚀磨损可以分为流体冲蚀磨损、气固冲蚀磨损、气蚀和液滴冲蚀等<sup>[4-6]</sup>。冲蚀磨损消耗大量的能源与资源, 在工业生产磨损破坏中, 冲蚀磨损所占比例高

收稿日期: 2017-10-18 修回日期: 2018-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(51775540); 浙江省重点研发计划(2015C01006); 中国科学院青年创新促进会资助项目(2017338)

第一作者: 于晶晶, 女, 1990 年生, 硕士研究生

通讯作者: 赵文杰, 男, 1981 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: zhaowj@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201710013

达8%。且冲蚀磨损问题广泛存在于多种领域,不仅会造成经济损失,更存在巨大的安全隐患<sup>[7,8]</sup>。由液体介质携带有固体粒子冲击材料表面造成的冲蚀破坏在生产生活中较为常见,比较典型的如工作在含沙水域工况中的工件(水轮机叶片、轴流泵、管道、阀门、螺旋桨等),表面易受到冲蚀磨损的破坏导致材料质量损失,液-固流冲蚀磨损是运行在恶劣工况条件下的一种比较复杂的物理化学过程,此过程中影响因素很多,主要包括环境因素(磨粒攻角、冲击速度、冲击时间、环境温度)、磨粒特性(磨粒粒度、磨粒种类)及涂层表面特性(粒度分布、材料显微组织、表面硬度、级配效应、协同效应)等<sup>[9-12]</sup>。为了有效减少流体冲蚀磨损造成的破坏,提高材料的利用率、减少经济损失,通常对零件表面进行强化或局部防护处理,传统的处理方式有:热处理、时效强化、化学镀、电镀、热喷涂等<sup>[13-16]</sup>。但这些方法存在设备昂贵、制备工艺复杂、成本高、现场施工困难等缺点。随着各种工况对材料性能的要求越来越高,这些表面强化处理方式很难满足工业所需的抗冲蚀磨损性能。

基于此,科研工作者采用表面工程技术来赋予材料表面良好的抗冲蚀磨损性能,并进行了大量研究。当前,改性有机树脂材料、颗粒增强有机树脂复合材料等都是抗冲蚀磨损材料的研究重点<sup>[17]</sup>。以环氧树脂为例,环氧树脂具有优异的黏结性、低固化收缩率、良好的化学稳定性、涂膜坚硬稳定等性能,在防腐涂料、粘合剂、电气绝缘材料和复合材料等方面有着重要的应用<sup>[18,19]</sup>。环氧树脂基耐磨复合材料是一种极具潜力的抗冲蚀涂层材料,以及对于腐蚀破坏、磨损损伤的修补材料,其涂敷工艺简单、成本低廉。然而纯环氧树脂粘度大、固化后脆性大易产生裂纹、耐湿热性差、耐冲击强度低、耐磨损性能较差<sup>[20]</sup>,这对环氧树脂的抗冲蚀磨损性能提出了新挑战。目前主要通过两种方法来提高环氧树脂抗冲蚀磨损性能:一是有机化合物改性环氧树脂,二是填料改性环氧树脂复合材料。本文系统总结了利用以上两种途径提高环氧树脂抗冲蚀磨损性能的研究进展。

## 2 有机化合物改性环氧树脂

有机化合物改性环氧树脂,主要是通过化学反应改变环氧树脂的分子结构,从而改善其性能。目前在冲蚀磨损研究领域,有机化合物改性环氧树脂主要是通过使用弹性体对环氧树脂进行增韧<sup>[21]</sup>。用于改性环氧树脂的弹性体主要包括聚氨酯、端异氰酸酯基聚丁二烯液体橡

胶、高分子增韧剂等。热塑性聚氨酯链段能够连续无规地贯穿于热固性的环氧树脂中,形成互穿聚合物网络(IPN)和半互穿聚合物网络(SIPN),控制分子交联状态的不均匀性,形成有利于塑性变形的非均匀结构来实现增韧<sup>[22,23]</sup>。液体橡胶主要是通过和环氧树脂混合,两相间相容性高,固化后析出微粒,产生微观相的分离,形成海岛结构,从而增强环氧树脂的韧性<sup>[24]</sup>。这些方法可以明显提高环氧树脂的韧性,同时又不会降低其它性能,甚至更优。

卢德宏等<sup>[25]</sup>利用聚氨酯增韧环氧树脂,研究聚氨酯和环氧树脂在不同比例(0:1, 1:9, 2:8, 3:7, 4:6)下,涂层的抗浆液冲蚀磨损性能。研究表明:各个组分的聚氨酯改性环氧树脂的冲蚀磨损率随冲蚀角度的变化规律相同,材料表现为从脆性材料向塑性材料过渡的冲蚀磨损特征;随聚氨酯含量增加,表面的犁沟减少,且犁沟越来越不连续,材料表面的磨损犁沟和剥落坑被网状物所阻断,微观角度来看是聚氨酯形成网状物阻断磨损,保护环氧树脂基体,从而提高了抗冲蚀磨损性能。

邢志国等<sup>[26]</sup>通过加入不同量的聚氨酯来改性环氧树脂,研究SiC颗粒增强的聚氨酯改性环氧树脂涂层的抗冲蚀磨损性能,结果表明,复合涂层的抗冲蚀磨损性能随冲蚀角度的不同而变化,如图1。在大角度冲蚀时,材料受到法向颗粒的正面冲击,而使材料发生塑性变形形成冲击凹坑<sup>[27]</sup>,聚氨酯加入量为30%~35%时涂层的抗冲蚀磨损性能最好;而小角度冲蚀时,聚氨酯加入量为5%~15%时可以减缓微切削造成的破坏,有更好的抗冲蚀磨损性能,且无论在大角度还是小角度冲蚀下,改性环氧树脂涂层抗冲蚀磨损性能都好于相同试验条件下白口铸铁。

邓小亮等<sup>[28]</sup>将两种不同摩尔质量(1000和2000 g/mol)的聚丙二醇先后与二苯甲烷二异氰酸酯、缩水甘油发生反应得到两种不同聚醚链段长度端环氧官能团的聚氨酯(ETPU1000、ETPU2000),然后用来改性环氧树脂并进行性能测试。研究发现,随着ETPU含量的增加,共混物的缺口冲击强度先增高后降低,且ETPU2000增韧效果更好。如图2所示,ETPU2000的加入能显著提高环氧树脂的抗冲蚀磨损性能,且在质量分数为15%时形成的冲蚀坑槽数量最少,坑槽较窄浅,冲蚀质量损失值最小;而当质量分数继续增加到35%时,作为分散相粒子的ETPU尺寸变大,分散相与基体的界面处易大块松动导致剥落,反而造成冲蚀磨损量增大,故添加适量的ETPU2000能抑制纯环氧树脂因脆性而产生的疲劳剥落。

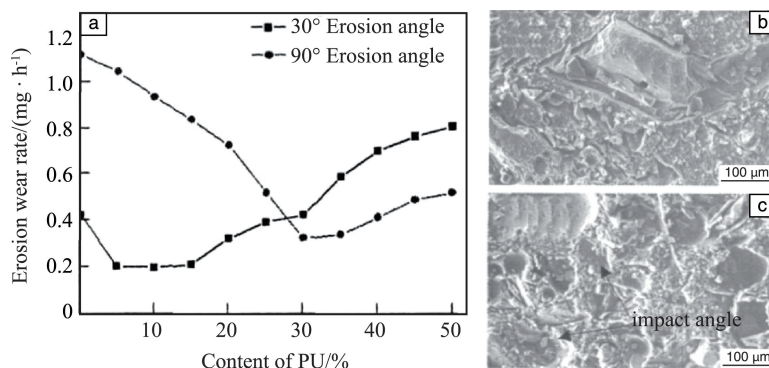


图 1 聚氨酯加入量对涂层抗冲蚀磨损性能的影响 (a); 聚氨酯加入量为 15% 时不同冲蚀角度下, 涂层的表面形貌照片: (b) 30°, (c) 90°<sup>[26]</sup>

Fig. 1 Effect of PU content on erosion-wear resistance of the coating (a); SEM images of coating surface with 15wt% PU at different erosion-wear angles: (b) 30°, (c) 90°<sup>[26]</sup>

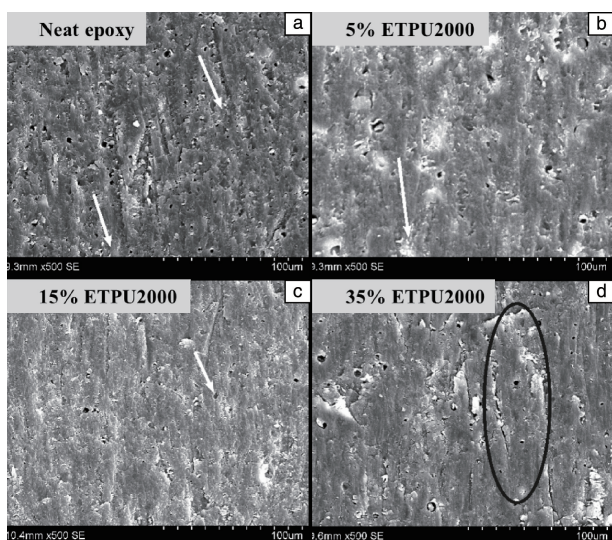


图 2 冲蚀磨损表面的 SEM 照片<sup>[28]</sup>

Fig. 2 SEM images of erosive wear surface<sup>[28]</sup>

胡少坤等<sup>[29]</sup>使用多异氰酸酯和端羟基聚丁二烯液体橡胶 (HTPB) 反应, 制得端异氰酸酯基聚丁二烯液体橡胶, 再用其改性环氧树脂, 得到端异氰酸酯基聚丁二烯液体橡胶-环氧树脂聚合物 (ETPB), 在 ETPB 中分别添加质量分数为 5% 和 10% 的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  填料。冲蚀磨损测试发现, 端异氰酸酯基聚丁二烯液体橡胶对环氧树脂的增韧效果较好, 使得环氧树脂有较好的弹性, 能吸收冲击磨粒的动能, 从而提高环氧树脂抗冲蚀磨损性能。而添加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后的 ETPB 复合涂层的抗冲蚀磨损性能并未提高, 主要是由于两者的相容性与界面结构较差, 强度和刚性增加的同时脆性也变大, 反而降低了抗冲蚀磨损性能<sup>[30]</sup>。

买淑芳等<sup>[31]</sup>用具有多种活性基团特制的高分子增韧剂 (ZRJ) 来改性环氧树脂, 强度与冲蚀磨损测试结果表

明, 增韧剂的含量为环氧树脂的 80% (质量分数) 时效果最好, 断裂韧性、抗开裂性、抗冲蚀磨损性能显著提高, 其中断裂韧性提高最明显, 比原环氧/固化剂体系提高约 9~20 倍; 抗冲蚀磨损强度提高 46%。ZRJ 与环氧树脂形成共混均相后, 随 ZRJ 用量的增加, 分散相颗粒逐渐密集, 使改性的环氧树脂复合材料形成了海岛结构的微观形貌。

综上, 有机化合物改性环氧树脂可以提高环氧树脂的抗冲蚀磨损性能, 有两个主要原因: 一是有机化合物可以提高环氧树脂基体的韧性, 改善环氧树脂易脆性脱裂的情况; 二是在环氧树脂中形成海岛状或网状结构, 保护环氧树脂免受直接冲击造成的剥离破坏, 从而使环氧树脂的抗冲蚀磨损性能提高。

### 3 填料改性环氧树脂复合材料

环氧树脂分子有许多活性基团, 具有很好的相容性, 加入不同的填料可得不同的性能。以环氧树脂为基体, 通过添加具有各类优良性质的固体粒子作为耐磨相, 这些耐磨损的填料一方面可以加强与环氧树脂交联反应, 提高涂层的致密性, 另一方面可以有效保护基体<sup>[32]</sup>。常用于改性环氧树脂的耐磨填料主要有  $\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、粉煤灰、粘土和其他微纳粒子等。填料的加入与环氧树脂发生物理或化学结合, 对提高环氧树脂的机械强度、耐腐蚀性、耐磨性和抗冲蚀等性能发挥了重要作用, 且填料粒子与环氧树脂的结合牢固, 形成较理想的界面, 能起到很好的阻止微裂纹扩展、吸收冲击能量的作用, 实现了补强作用, 从而起到很好的抗冲蚀效果<sup>[33, 34]</sup>。

#### 3.1 $\text{SiC}$ 填料改性

$\text{SiC}$  的化学性质稳定, 具有很高的硬度和一定的韧性, 且耐磨性较好, 是一种用途很广的材料。作为填料改性环氧树脂时,  $\text{SiC}$  能增强环氧树脂的力学性能, 且其硬度和强度高, 有较好的抵抗磨粒冲击和切削的作用,



能够抵抗含砂流体的冲击,减少环氧树脂基体的磨削,以应对较为苛刻的服役环境<sup>[35, 36]</sup>。SiC 改性主要通过单一 SiC 颗粒、级配 SiC 颗粒、SiC 泡沫陶瓷,以及与环氧树脂在泡沫镍中形成颗粒增强型双连续三元复合材料等形式来增强环氧树脂的抗冲蚀磨损性能。

邢志国等<sup>[37, 38]</sup>采用 SiC 填充环氧树脂制备环氧树脂/SiC 复合材料,考察 SiC 含量、SiC 颗粒尺寸和冲击角度对复合涂层冲蚀磨损性能的影响,结果表明, SiC 含量的增加能够提高复合材料的抗冲蚀磨损性能,当 SiC 质量分数为复合材料的 66.66% 时, SiC 颗粒与环氧树脂之间的“阴影效应”和“粘接效应”相互配合较好,此时环氧/SiC 复合材料的抗冲蚀磨损性能最好,其抗冲蚀磨损性能高于相同条件下的白口铸铁,大尺寸 SiC 颗粒 (240  $\mu\text{m}$ ) 比小尺寸 SiC 颗粒 (120  $\mu\text{m}$ ) 更能提高复合材料抗冲蚀磨损性能,且大尺寸 SiC 颗粒/环氧复合材料的抗冲蚀磨损性能优于 Q235 钢。

Lu 等<sup>[39]</sup>通过自制的冲蚀磨损试验机研究了 SiC 颗粒尺寸对 SiC/环氧树脂复合材料冲蚀磨损行为的影响。结果表明,复合材料的冲蚀磨损率随 SiC 颗粒尺寸的增加而降低,当 SiC 颗粒尺寸较大时, SiC 颗粒与环氧树脂之间的结合力增加,这使粘界面处发生变形和开裂更困难,因此在受到冲蚀磨损时不容易被击碎、产生剥落,从而提高抗磨损性能。当不同粒径的 SiC 颗粒复配填充时, SiC/环氧树脂复合材料的抗冲蚀磨损性能最优,这是由于小尺寸 SiC 颗粒能填充在大尺寸 SiC 颗粒形成的间隙中,降低 SiC 颗粒堆积的空隙率。在冲蚀磨损过程中,级配 SiC 颗粒承受侵蚀磨粒的冲击和切削的能力更强,保护环氧树脂免受冲击流的冲蚀,所以有相对更好的抗冲蚀磨损性能。

刘洋等<sup>[40]</sup>研究了级配颗粒 SiC/环氧树脂复合材料的冲蚀磨损性能,实验结果表明:相对于单一颗粒,级配颗粒结构可以增加材料的硬质点,以及冲蚀时产生的弹性碰撞,引发较少的裂纹,从而降低磨损率,提高材料的抗冲蚀磨损性能,通过田口法设计实验进行级配优化,当 SiC 的含量粒径级配体系为 70% 550  $\mu\text{m}$  和 30% 110  $\mu\text{m}$  时具有最好的抗冲蚀磨损效果。

Ren 等<sup>[41, 42]</sup>将环氧树脂通过真空渗透压缩塑模均匀分散于 SiC 泡沫陶瓷中形成共连续相复合涂层,发现在不同的实验条件下,冲蚀率由较大转变为较小中间存在一个过渡点,在转变点之后,逐渐暴露出的 SiC 泡沫陶瓷起到了遮蔽作用保护环氧树脂。冲蚀率随液流中砂含量与流速的增大而增加,且流速的增加引起冲蚀损失更加显著,呈幂指数上升。图 3 中 SiC 泡沫陶瓷为骨架结构,提高了硬度,减少了砂与树脂的接触,复合涂层冲蚀率和冲蚀角度均降低,展现出较好的抗冲蚀磨损性能。

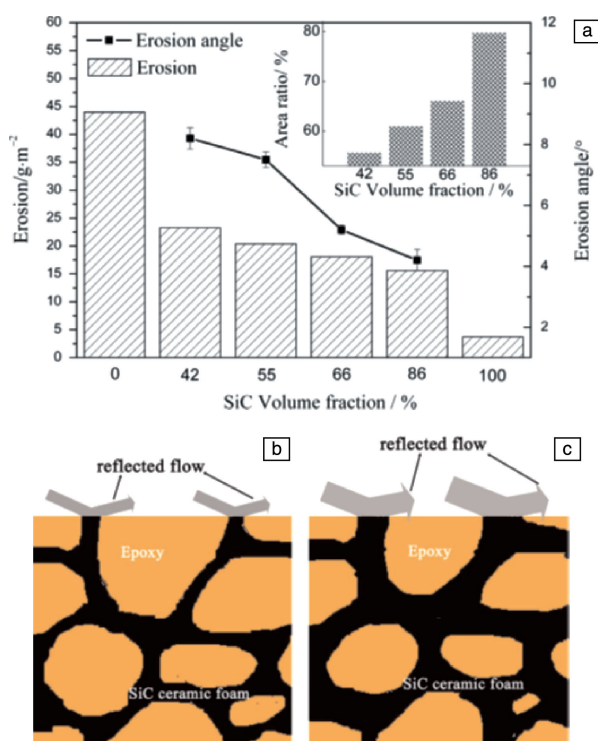


图3 SiC 体积分数对冲蚀率和冲蚀角度的影响(a);低 SiC 体积分数(b)和高 SiC 体积分数(c)的 SiC 泡沫陶瓷/环氧树脂复合材料示意图<sup>[41]</sup>

Fig. 3 Effect of SiC volume fraction on the erosion ( $E$ ) and erosion angle ( $\theta$ ); Sketches of erosion for SiC foam/epoxy resin with low (b) and high (c) SiC volume fraction<sup>[41]</sup>

姜胜利等<sup>[43]</sup>将经过硅烷偶联剂 (KH550) 处理的 SiC 颗粒分散于环氧树脂中,然后通过真空灌注工艺将复合树脂填充于泡沫镍中形成颗粒增强型双连续三元复合材料,研究其在含氯化钠料浆冲蚀条件下的性能。实验结果表明,颗粒增强的泡沫镍/环氧树脂/SiC 复合材料的耐料浆冲蚀性能较好,明显优于环氧树脂/SiC 二元复合材料,主要原因是金属骨架泡沫镍能够提高抗剪切能力,而泡沫镍孔径和体密度的合理组合形成金属网骨架可以吸收传递外力施加的冲击能量与载荷,如图 4 所示。这种结构不但能够改善脆性,而且可以缓和冲击、减少微裂纹,故对于环氧树脂增韧效果较好,较好地提高环氧树脂的抗冲蚀磨损性能。

SiC 填料改性能提高环氧树脂的抗冲蚀磨损性能, SiC 起到抵抗冲击能量、降低切削引起的质量损失、减少裂纹的作用,且在 SiC 含量较高、粒径级配混合时,能最大限度地提高环氧树脂性能。

### 3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 填料改性

$\text{Al}_2\text{O}_3$  具有化学稳定性优良、强度高、硬度大、耐磨、耐腐蚀等特性,应用极为广泛<sup>[44]</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  对氢氧化

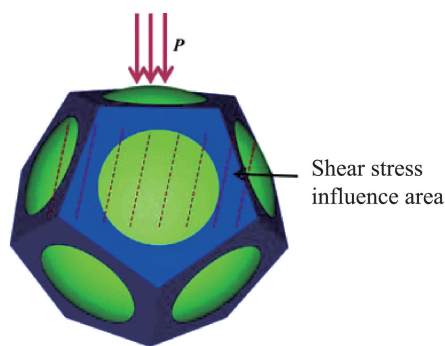


图 4 双连续复合材料单胞受力分析示意图<sup>[43]</sup>

Fig. 4 Force analysis schematic for unit cell of the co-continuous composite<sup>[43]</sup>

钠、砂浆、炉渣、玻璃等有很高的抗侵蚀能力<sup>[45]</sup>。因此,以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为填料来改善环氧树脂的抗冲蚀磨损性能是不错的选择。

李兴会等<sup>[46]</sup>在环氧树脂中添加粒度分别为 420, 250, 180, 150, 125, 88, 63, 45  $\mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  棕刚玉,在冲蚀速度为 4.4 m/s 的条件下进行冲蚀实验,发现颗粒增强环氧树脂涂层的磨损机理主要是切削、犁耕和塑性变形,较大的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  增强颗粒(250  $\mu\text{m}$ )可以抵抗较小的磨粒(75  $\mu\text{m}$ )的冲蚀,因此选用较大颗粒作为耐磨填料比较合适,且以 250  $\mu\text{m}$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  颗粒/环氧树脂涂层为内衬的玻璃陶瓷复合耐磨管已经试用,且使用效果较好。

陈名华等<sup>[47]</sup>使用十六烷基三甲基溴化铵处理蒙脱土,制备有机蒙脱土(OMMT);再用硅烷偶联剂 KH-560 改性纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),然后将 OMMT 和改性后的  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  一起加入环氧树脂中制备复合涂层进行冲蚀磨损性能测试。结果表明,当 OMMT 的质量分数为 7%,  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  质量分数为 4% 时,环氧树脂涂层抗冲蚀磨损性能最好,此配方下的复合材料耐磨性为 Q235 钢的 10.83 倍。另外,他们还研究了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MoS}_2$  的用量对环氧树脂涂层抗冲蚀磨损性能的影响,得出最佳配方为  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量为 8%、 $\text{MoS}_2$  的含量为 12%,此时环氧树脂涂层的抗冲蚀磨损性能是 45 钢的 9 倍,可用来修复磨损砂浆泵叶片,经济效益显著<sup>[48]</sup>。

潘国顺等<sup>[49]</sup>通过加入不同质量分数硅烷偶联剂改性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  来改性环氧树脂。研究发现,偶联剂以“弹性桥”的方式将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和环氧树脂偶联,增强二者之间的结合力,使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在冲蚀磨损的过程中不易脱落,从而提高环氧树脂抗冲蚀磨损性能,且填料质量分数为 75% 时具有最优的抗冲蚀磨损性能,以 45 号钢作参考试样,其相对耐磨性达到 8.2。

Joshi 等<sup>[50]</sup>采用添加不同质量分数(0, 5%, 10%,

15%) 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与玻璃纤维改性环氧树脂,考察不同浆液浓度、冲击角度和冲击速度下的冲蚀磨损行为。结果表明,冲蚀磨损初期表面的环氧树脂基体材料被破坏,紧接着不规则的磨料粒子对填充的纤维产生微切削和微犁耕作用,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  填料的加入增加了复合材料的硬度,其作为能量壁垒减轻了高能冲击流造成的破坏,并且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量越高,这种保护作用越明显。所得结果还表明,冲蚀磨损率随浆液浓度和冲击速度的增大而增加,冲击角度为  $60^\circ$  时冲蚀磨损率较大,这与半塑性材料的冲蚀行为相似,填料的加入改变了环氧树脂的脆性特征,从而提高了抗冲蚀磨损性能。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  与环氧树脂结合较好,改性后的环氧树脂性能优异,综合抗冲蚀磨损性能高于某些金属,并且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  填料改性环氧树脂材料的可应用性较大,有望在实际生产中大规模应用。

### 3.3 粉煤灰填料改性

上述方法虽然能够有效提高环氧树脂的抗冲蚀磨损性能,但仍存在着生产成本低、难以广泛应用等缺点。粉煤灰颗粒是硅酸铝陶瓷组成的空心微球,是燃料发电站的主要废弃副产物,其价格低廉,且粉煤灰的回收利用能减少对环境的污染<sup>[51]</sup>。同时,粉煤灰具有低密度、质轻、填充能力强、表面光滑等优势,良好的可加工性能使其能够均匀分散于聚合物中,是一种性能优良的填充材料<sup>[52, 53]</sup>。目前已有许多研究人员对粉煤灰填充环氧树脂的抗冲蚀磨损性能进行了研究<sup>[54]</sup>。

陈平等<sup>[55]</sup>采用硅烷偶联剂 KH-550 对高铝粉煤灰空心微珠进行表面处理,填充不同含量的粉煤灰改性环氧树脂。结果表明,使用硅烷偶联剂对表面处理,可明显提高微珠与环氧树脂的相容性,从而提高粉煤灰空心微珠/环氧树脂复合材料的抗冲蚀磨损性能,其最佳的添加量是 3%~4%,此时粉煤灰相互间距适中,协同保护基体,冲击引起的挤压变形层较少,浆料也难以进入基体引起微珠颗粒脱裂,因此抗冲蚀磨损性能较好。

刘敬福等<sup>[56]</sup>在环氧树脂中分别添加粉煤灰、纳米  $\text{SiO}_2$ ,研究对比其抗冲蚀磨损性能发现,以纳米  $\text{SiO}_2$  为填料的环氧树脂胶黏剂具有更优的拉伸强度,这是由于粉煤灰尺寸较大;而纳米  $\text{SiO}_2$  尺寸小、比表面积大,具有小尺寸效应,这使得复合材料表面光滑耐磨,因此以纳米  $\text{SiO}_2$  为填料的环氧树脂复合材料抗冲蚀磨损性能高于以粉煤灰为填料的复合涂层。

薛维华等<sup>[57]</sup>对比了两种固化剂(T-31、低分子聚酰胺)和两种填料(粉煤灰、有机蒙脱土)对环氧树脂涂层在不同磨料粒度和冲蚀速度下的冲蚀磨损性能的影响,结果表明,低分子聚酰胺增韧效果好,固化后的环氧树



脂涂层耐磨性能好;粉煤灰是一种玻璃态颗粒,在整体上对环氧树脂起增强作用,在冲蚀过程中作为耐磨相,但是易裸露于表面造成脱落;有机蒙脱土作为填料与环氧树脂通过插层反应、钉扎作用能够阻止大分子链移动,且片层粒子吸收冲击引起的变形能阻碍微裂纹的扩展,其增韧、增强效果优于粉煤灰。

综上,粉煤灰虽然在一定程度上提高了环氧树脂的抗冲蚀磨损性能,可以通过对粉煤灰处理改善其自身缺陷,但由于自身性质,它对于环氧树脂性能的提高有限,综合性能要低于其他填料改性环氧树脂,同时也要根据成本预算、工况需求进行综合调节。

### 3.4 其他填料改性

为了提高环氧树脂的抗流体冲蚀性能,研究者们一直积极探索各种材料,新型的单一填料、多种填料共同混合改性环氧树脂,或者区别于宏观水平的研究方法,在纳米尺度上对环氧树脂进行改性,获得性能更好的材料,赋予材料新的特性或性能,从而提高环氧树脂的机械性能和抗冲蚀磨损性能。

苏高申等<sup>[58]</sup>采用不同质量分数(1%, 3%, 5%, 7%, 9%, 11%)的粘土改性环氧树脂,制备涂层进行冲蚀磨损实验,研究发现各组分粘土/环氧树脂复合涂层的冲蚀磨损率随冲蚀角度变化规律相同,变化曲线呈W形,材料表现出从脆性材料向塑性材料过渡的冲蚀磨损特征,粘土改性环氧树脂的冲蚀磨损率随粘土加入量增加而降低,当粘土加入量在0~1%之间时,环氧树脂的磨损率下降速度大,而随着粘土加入量进一步升高,环氧树脂磨损率降低速度缓慢。

耿刚强等<sup>[59]</sup>采用不同质量分数(1%和5%)的纳米铁粉和球状石墨分别改性环氧树脂,以Q235钢为基底制备复合涂层,经过200 h浆体冲蚀磨损,填料为1%超细石墨改性环氧树脂胶黏层的强韧性较好,其抗冲蚀磨损性能最好,并且在长时间浆体冲蚀过程中,环氧复合胶黏层的浆体冲蚀磨损曲线呈现增重-失重周期性起伏变化。

Pawar等<sup>[60]</sup>采用碱处理的黄麻纤维来改性环氧树脂,得出改性环氧树脂抗冲蚀磨损性能最优的纤维含量是40%(质量分数),在此基础上添加不同含量的花岗岩进一步研究抗冲蚀磨损行为。当花岗岩填料含量较低时,在抗冲蚀磨损中不能起主要作用,花岗岩含量较高时,硬质颗粒能吸收冲击粒子的动能,减少材料塑性变形的能量,且纤维与花岗岩协同作用进一步提高了综合抗冲蚀磨损性能,且纤维和花岗岩的加入,使复合材料表现出半塑性冲蚀行为,这与数值模拟结果一致,更说明混合填料能够有效提高环氧树脂抗冲蚀磨损性能。

孟庆森等<sup>[61]</sup>选用碳纤维丝、玻璃纤维及超细 $\text{Al}_2\text{O}_3$

纤维丝作为增强填料,碳化钨粉、碳化硅粉及雾化铁粉作为耐磨填料,两类添加剂按照3因素、3水平的实验设计方案与环氧树脂复合,制备成复合材料并研究其抗冲蚀磨损性能。研究表明,树脂基复合材料的冲蚀磨损以表面粒子剥落和开裂剥落为主,材料的耐磨性主要受其内应力及填料形状和粒度的影响,碳纤维和雾化铁粉具有较好的增强效果,表面光滑的颗粒填料改性树脂得到复合涂层的耐磨效果较好。

综上所述,目前已存在多种改性环氧树脂的填料,且各种填料的引入均可以提高环氧树脂的抗冲蚀磨损性能,其作用的主要机理有:①填料的加入增强环氧树脂韧性,加强交联反应,改善脆性;②减少空隙与缺陷的存在,提高致密性;③填料的阴影效应保护树脂基底,减少微裂纹扩张,吸收冲击能量;④骨架结构,增强基体抗冲击能力,缓和冲击破坏、减少裂纹。填料在环氧树脂中均匀分散且填料与基体界面结合牢固,是改性的关键,但往往填料材料与环氧树脂的相容性较差,因此,填料在基体中的含量、均匀分散性,以及填料与环氧树脂界面结合特性是制备高性能抗冲蚀磨损复合材料中不可忽视的问题。

## 4 结 语

本文主要总结了两种改性环氧树脂的方法来提高其抗冲蚀磨损性能,无论是有机物还是填料改性环氧树脂,最大的改变体现在环氧树脂从脆性材料向半塑性、塑形材料转变,改性的环氧树脂表现出塑形材料冲蚀磨损特征,或从脆性材料向塑性材料过渡的冲蚀磨损特征,即在冲蚀角为 $30^\circ \sim 45^\circ$ 左右时表现出较大的冲蚀磨损率,此时材料损失主要由微切削和微犁耕引起,伴有较少的挤压引起的疲劳剥落。对环氧树脂的改性能有效增加其韧性,从而提高抗冲蚀磨损性能。

通过对环氧树脂改性方法与机理的总结分析,对今后环氧树脂的改性研究提出几点展望:

(1)高固体含量是改性环氧树脂抗流体冲蚀研究中的主要形式,因此,对填料改性以提高填料与树脂的相容性、加强界面的结合性质,获得集防腐、耐磨、耐冲击于一体的环氧树脂复合材料是研究主路线。

(2)对于冲蚀的研究,目前缺乏一致的表征测试方法,并且实验设备也不规范统一,这使得环氧树脂抗冲蚀磨损改性性能的评判缺乏可比性,这方面应引起研究者的关注。

(3)目前国内外对于环氧树脂冲蚀行为的研究较多,但是对其理论的分析研究还不够深入,对冲蚀磨损理论和模型的研究仍存在片面性,因此深入探讨各因素对改

性环氧树脂抗冲蚀磨损性能的影响, 将使环氧树脂抗冲蚀磨损研究得到质的提升。

(4) 研究人员可尝试将多功能、多形态填料如超硬(金刚石、立方氮化硼等)、超润滑(石墨烯、氧化石墨烯、六方碳化硼等)填料复合用于改性环氧树脂提高其抗冲蚀磨损性能, 另外纤维增强环氧树脂复合材料在抗气-固流体冲蚀方面研究较多, 在液-固两相流环境中的冲蚀行为方面也应加以重视。

## 参考文献 References

- [1] HAGER A, FRIEDRICH K, DZENIS Y. Study of Erosion Wear of Advanced Polymer Composites [C]// Proceedings of the Tenth International Conference on Composite Materials. IV. Characterization and Ceramic Matrix Composites, 1995: 155-162.
- [2] TILLY G. Wear [J], 1973, 23(1): 87-96.
- [3] POOL K, DHARAN C, FINNIE I. Wear [J], 1986, 107(1): 1-12.
- [4] DALILI N, EDRISY A, CARRIVEAU R. Renewable and Sustainable Energy Reviews [J], 2009, 13(2): 428-438.
- [5] ALLEN C, BALL A. Tribology International [J], 1996, 29(2): 105-116.
- [6] 马颖, 任峻, 李元东, 等. 兰州理工大学学报[J], 2005, 31(1): 21-25.  
MA Y, REN J, LI Y D, *et al.* Journal of Lanzhou University of Technology [J], 2005, 31(1): 21-25.
- [7] HOJO H, TSUDA K, YABU T. Wear [J], 1986, 112(1): 17-28.
- [8] CLARK H M I. Wear [J], 1992, 152(2): 223-240.
- [9] MALKA R, NEŠIĆ S, GULINO D A. Wear [J], 2007, 262(7-8): 791-799.
- [10] SASAKI K, BURSTEIN G T. Corrosion Science [J], 1996, 38(12): 2111-2120.
- [11] MADSEN B W. Wear [J], 1988, 123(2): 127-142.
- [12] ANDREWS N, GIOURNTAS L, GALLOWAY A M, *et al.* Wear [J], 2014, 320: 143-151.
- [13] PAN Z Y, WANG Y, LI X W, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology [J], 2012, 21(5): 995-1010.
- [14] PRAVEEN A S, SARANGAN J, SURESH S, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials [J], 2015, 52: 209-218.
- [15] 孙德恩, 黄佳木, 王焱, 等. 功能材料信息 [J], 2014, 11(6): 13-18.  
SUN D E, HUANG J M, WANG Y, *et al.* Functional Materials Information [J], 2014, 11(6): 13-18.
- [16] JIANG B, JIANG S L, MA A L, *et al.* Journal of Materials Engineering and Performance [J], 2014, 23(1): 230-237.
- [17] BARKOULA N M, KARGER-KOCIS J. Journal of Materials Science [J], 2002, 37(18): 3807-3820.
- [18] ARJULA S, HARSHA A. Polymer Testing [J], 2006, 25(2): 188-196.
- [19] MIYAZAKI N, HAMA O T. Journal of Composite Materials [J], 1996, 30(1): 35-50.
- [20] AGLAN H A, CHENOCK T A. Sampe Quarterly [J], 1993, 24(2): 41-47.
- [21] NGUYEN V B, NGUYEN Q B, LIU Z G, *et al.* Wear [J], 2014, 319(1): 96-109.
- [22] ONG S, ISMAIL J, BAKAR M A, *et al.* Journal of Applied Polymer Science [J], 2009, 111(6): 3094-3103.
- [23] 陈兵, 王晓洁, 王喜占, 等. 中国胶粘剂 [J], 2017, 26(2): 55-58.  
CHEN B, WANG X J, WANG X Z, *et al.* China Adhesives [J], 2017, 26(2): 55-58.
- [24] CHIKHI N, FELLAHI S, BAKAR M. European Polymer Journal [J], 2002, 38(2): 251-264.
- [25] 卢德宏, 苏高申, 管桂生, 等. 昆明理工大学学报 [J], 2005, 4: 35-37+42.  
LU D H, SU G S, GUAN G S, *et al.* Journal of Kunming University of Science and Technology [J], 2005, 4: 35-37+42.
- [26] 邢志国, 吕振林, 崔永. 机械工程材料 [J], 2010, 34(1): 84-87+100.  
XING Z G, LV Z L, CUI Y. Materials for Mechanical Engineering [J], 2010, 34(1): 84-87+100.
- [27] FINNIE I. Wear [J], 1995, 186: 1-10.
- [28] 邓小亮, 魏刚, 曾文浩. 塑料工业 [J], 2016, 44(11): 40-44+69.  
DENG X L, WEI G, ZENG W H. Plastic Industry [J], 2016, 44(11): 40-44+69.
- [29] 胡少坤, 于晶, 胡开放, 等. 特种橡胶制品 [J], 2007, 28(5): 37-40.  
HU S K, YU J, HU K F, *et al.* Special Purpose Rubber Products [J], 2007, 28(5): 37-40.
- [30] XIA Y, HUANG Z, PAN W, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2005, 34: 536-539.
- [31] 买淑芳, 方文时, 杨伟才, 等. 水利学报 [J], 2005, 36(12): 1498-1502.  
MAI S F, FANG W S, YANG W C, *et al.* Journal of Hydraulic Engineering [J], 2005, 36(12): 1498-1502.
- [32] KOWSARI K, NOURAEI H, JAMES D F, *et al.* Journal of Materials Processing Technology [J], 2014, 214(9): 1909-1920.
- [33] ZHOU R, LU D H, JIANG Y H, *et al.* Wear [J], 2005, 259(1-6): 676-683.
- [34] SUIHKONEN R, LINDGREN M, SILJANDER S, *et al.* Wear [J], 2016, 358: 7-16.
- [35] CHISHOLM N, MAHFUZ H, RANGARI V K, *et al.* Composite Structures [J], 2005, 67(1): 115-124.
- [36] ABENOJAR J, DEL REAL J C, MARTINEZ M A, *et al.* The Journal of Adhesion [J], 2009, 85(6): 287-301.
- [37] 邢志国, 周新远, 吕振林, 等. 材料工程 [J], 2013(6): 67-71.  
XING Z G, ZHOU X Y, LV Z L, *et al.* Materials Engineering [J], 2013(6): 67-71.
- [38] 邢志国, 吕振林, 谢辉. 摩擦学学报 [J], 2010, 30(3): 291-295.

- XING Z G, LV Z L, XIE H. Tribology [J], 2010, 30(3): 291-295.
- [39] LU Z L, XING Z G, XIE H, *et al.* Effect of SiC Particle Sizes on Erosion Wear Behaviour of SiC/Epoxy Resin Composite [C]. Materials Science Forum. Trans Tech Publications, 2010, 658: 368-371.
- [40] 刘洋, 朱文婷, 惠瑞敏. 科技资讯[J], 2014 (31): 69-70.
- LIU Y, ZHU W T, HUI R M. Science & Technology Information [J], 2014 (31): 69-70.
- [41] REN Z H, ZHENG Y G, JIANG C H, *et al.* Wear [J], 2015, 336: 21-28.
- [42] REN Z H, JIN P, CAO X M, *et al.* Composites Science and Technology [J], 2015, 107: 129-136.
- [43] 姜胜利, 侯思焰, 刘洋, 等. 摩擦学学报[J], 2017, 30(12): 909-913.
- JIANG S L, HOU S H, LIU Y, *et al.* Tribology [J], 2017, 30(12): 909-913.
- [44] FU J F, SHI L Y, ZHONG Q D, *et al.* Polymers for Advanced Technologies [J], 2011, 22(6): 1032-1041.
- [45] 简本成, 顾滨. 轻金属[J], 2001 (8): 21-23.
- JIAN C C, GU B. Light Metal [J], 2001 (8): 21-23.
- [46] 李兴会, 江利. 矿山机械[J], 2009, (14): 28-30.
- LI X H, JIANG L. Mining Machine [J], 2009, (14): 28-30.
- [47] 陈名华, 汪定江, 姚武文. 研究报告及专论[J], 2007, 28(4): 21-23.
- CHEN M H, WANG D J, YAO W W. Research Reports and Monograph [J], 2007, 28(4): 21-23.
- [48] 陈名华, 陈勇, 胡进. 煤矿机械[J], 2007, 28(7): 162-164.
- CHEN M H, CHEN Y, HU J. Coal Mine Machinery [J], 2007, 28(7): 162-164.
- [49] 潘国顺, 曲敬信, 邵荷生. 表面技术[J], 1997, 26(2): 23-24.
- PAN G S, QU J X, SHAO H S. Surface Technology [J], 1997, 26(2): 23-24.
- [50] JOSHI A G, KUMAR M P, BASAVARAJAPPA S. Procedia Materials Science[J], 2014, 5: 863-872.
- [51] TIWARI V, SHUKLA A, BOSE A. Applied Acoustics [J], 2004, 65(3): 263-275.
- [52] LI R K Y, LIANG J Z, TJONG S C. Journal of Materials Processing Technology [J], 1998, 79(1): 59-65.
- [53] CHAOWASAKOO T, SOMBATSOMPOP N. Composites Science and Technology [J], 2007, 67(11-12): 2282-2291.
- [54] SRIVASTAVA V K, PAWAR A G. Composites Science and Technology [J], 2006, 66(15): 3021-3028.
- [55] 陈平, 马峰, 梅华锋, 等. 北京科技大学学报[J], 2014, 36(2): 218-225.
- CHEN P, MA F, MEI H F, *et al.* Journal of University of Science and Technology Beijing [J], 2014, 36(2): 218-225.
- [56] 刘敬福, 李赫亮. 中国胶黏剂 [J], 2005, 14(4): 21-23.
- LIU J F, LI H L. China Adhesives [J], 2005, 14(4): 21-23.
- [57] 薛维华, 刘长海, 李智超. 中国胶黏剂[J], 2006, 15(5): 25-27.
- XUE W H, LIU C H, LI Z C. China Adhesives [J], 2006, 15(5): 25-27.
- [58] 苏高申, 卢德宏, 周荣. 热固性树脂[J], 2006, 21(6): 36-38.
- SU G S, LU D H, ZHOU R. Thermosetting Resin [J], 2006, 21(6): 36-38.
- [59] 耿刚强, 王阳军, 官磊, 等. 表面技术 [J], 2007, 36(1): 14-15.
- GENG G Q, WANG Y J, GUAN L, *et al.* Surface Technology [J], 2007, 36(1): 14-15.
- [60] PAWAR M J, PATNAIK A, NAGAR R. International Polymer Processing [J], 2016, 31(1): 37-50.
- [61] 孟庆森, 刘俊玲, 赵利平, 等. 材料科学与工艺[J], 1999, 7(2): 82-86.
- MENG Q S, LIU J L, ZHAO L P, *et al.* Material Science and Technology [J], 1999, 7(2): 82-86.

(编辑 吴 锐)