GO/Si_3N_4 改性环氧树脂涂层防腐透波性能研究

王贤明[1]，李文[2]，李航[2]，陈守刚[2]，刘盈[2]，肖锋[3]

（1.海洋涂料国家重点试验室，山东 青岛 266071；2.中国海洋大学 材料科学与工程学院，山东 青岛 266100；3.海军潜艇学院，山东 青岛 266199）

摘 要：目的 设计并制备集透波、耐蚀一体化天线罩防护涂层。**方法** 利用 KH550 与 KH560 硅烷偶联剂分别对 GO 与 Si_3N_4 进行改性，分别得到改性的 f-GO 与 f-Si_3N_4，然后将两者进行复合，制得了不同配比的 f-GO/f-Si_3N_4 纳米复合材料，将所得纳米复合物填料对环氧树脂涂层进行改性。通过扫描电子显微镜解析改性填料在涂层中的分布状态，利用电化学交流阻抗、极化曲线、吸水试验等方法，分别评价改性涂层的吸水率、耐蚀性，利用介电常数与介电损耗正切值，评价涂层透波性能。**结果** 借助两种硅烷改性，实现了 f-GO 与 f-Si_3N_4 的化学键合复合。随着 f-GO 在复合填料中比例的增加，复合填料在环氧树脂涂层中的分散性先升高后下降。涂层极化曲线表明，GS-15 改性的环氧树脂涂层具有最小的腐蚀电流密度（1.62×10^{-11} A/cm^2）和最高的腐蚀电位（–0.462 V）。涂层电化学阻抗测试表明，当涂层浸泡至 3000 h 后，GS-15 涂层的$|Z|_{0.01\ Hz}$值为 $9.2\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$，比 GS-0 涂层的低频阻抗模量高约 2 个数量级。涂层吸水率测试表明，GS-15 改性环氧树脂涂层具有最小的吸水率。涂层介电性能测试表明，GS-15 改性环氧树脂涂层的介电稳定性更高，同时具有最低的介电常数和介电损耗。**结论** 在环氧树脂中当复合填料的添加量为 5%时，f-Si_3N_4 与 f-GO 配比为 7∶3 时，复合材料在环氧树脂涂层中的分散性最佳，涂层具有最好的耐腐蚀和透波性能。

关键词：透波防腐；防护涂料；制备；复合纳米填料；氧化石墨烯；氮化硅；环氧树脂

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2021)05-0303-12

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.034

Anticorrosion and Wave Transmission Properties of GO/Si_3N_4 Modified Epoxy Resin Coatings

WANG Xian-ming[1], LI Wen[2], LI Hang[2], CHEN Shou-gang[2], LIU Ying[2], XIAO Feng[3]

(1.State Key Laboratory of Marine Coatings, Qingdao 266071, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3.PLA Naval Submarine Academy, Qingdao 266199, China)

ABSTRACT: This paper is intended to design and prepare a radome protective coating with integrated excellent wave

收稿日期：2020-11-02；**修订日期：**2020-12-24

Received：2020-11-02；**Revised：**2020-12-24

基金项目：海洋涂料国家重点试验室开放课题基金（GZ-19-0004）；中央高校基本科研业务费专项（202065001）

Fund：Supported by the Open Project Fund of State Key Laboratory of Marine Coatings (GZ-19-0004) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (202065001)

作者简介：王贤明（1968—），男，硕士研究生，主要研究方向为特种涂层。

Biography：WANG Xian-ming (1968—), Male, Master, Research focus: special coatings.

通讯作者：陈守刚（1974—），男，博士，教授，主要研究方向为防腐防污涂层。邮箱：sgchen@ouc.edu.cn

Corresponding author：CHEN Shou-gang (1974—), Male, Doctor, Professor, Research focus: anticorrosion and antifouling coatings. E-mail: sgchen@ouc.edu.cn

引文格式：王贤明，李文，李航，等. GO/Si_3N_4 改性环氧树脂涂层防腐透波性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 303-314.

WANG Xian-ming, LI Wen, LI Hang, et al. Anticorrosion and wave transmission properties of GO/Si_3N_4 modified epoxy resin coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 303-314.

transmission and corrosion resistance. Firstly, silane coupling agents of 3-aminopropyl triethoxysilane (KH550) and γ-(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane (KH-560) were used to modify graphene oxide(GO) and silicon nitride(Si_3N_4) to prepare f-GO and f-Si_3N_4, respectively. Then, f-GO and f-Si_3N_4 were combined by covalent bond due to the reaction between the epoxy group and amino group in the modified KH560 and KH550, respectively. Five kinds of f-GO/f-Si_3N_4 composite materials were prepared by regulating the contents of f-GO in the composite materials. After that, the f-GO/f-Si_3N_4 composite materials with mass fraction of 5wt.% were added into the epoxy based composite coatings which were used as nanofiller. The dispersion states of the f-GO/f-Si_3N_4 composite materials were studied by SEM images of coating surface and fracture surface. The anticorrosion performances of the composite coatings were estimated by polarization curves, electrochemical impedances and water absorption. Moreover, the wave transmission performances of the coatings were measured by dielectric constant and dielectric loss tangent. The properties and structure of f-GO and f-Si_3N_4 were confirmed by FT-IR spectra, XPS spectra, TEM images, and TG curves. The results also showed that the dispersion of the f-GO/f-Si_3N_4 composite materials increased at first and then decreased as the content of f-GO in above composite materials increasing. From the polarization curves, the epoxy coating modified by GS-15 obtained the minimum corrosion current density (1.62×10^{-11} A/cm^2) and much more positive corrosion potential (–0.462 V) among the title coating compositions. Electrochemical impedance spectroscopy showed that the $|Z|_{0.01\ Hz}$ of the GS-15 modified epoxy coating after 3000 h immersion was $9.2\times10^{10}\ \Omega$ cm^2, which was two orders of magnitude higher than the low frequency impedance of GS-0 modified epoxy coating. The GS-15 modified epoxy coating also showed the lowest water absorption. The dielectric properties of the coatings could also indicate that GS-15 modified epoxy coating had higher dielectric stability and the lowest dielectric constant and dielectric loss. According to the above results, the f-GO/f-Si_3N_4 modified epoxy coating has the best corrosion resistance and wave transmission performance, when the ratio of f-Si_3N_4 to f-GO is 7 to 3 with 5wt.% addition of the composite nanofiller in the composite coatings.

KEY WORDS: wave transmission and corrosion resistance; protective coatings; preparation; composite nanofiller; graphene oxide; silicon nitride; epoxy resin

天线罩是保护天线系统免受外部环境影响的结构物，它不仅需要具备良好的电磁波穿透性能，同时应具有优异的机械性能来抵抗外部环境侵蚀，从而保护天线系统，防止环境因素对天线工作状态的影响和干扰，提高其可靠性[1-3]。因此，天线罩性能的好坏将直接影响天线系统的功能。特别是针对海洋环境下的海军舰艇，所使用的天线系统需要面对海洋严酷的腐蚀环境（高温、高湿、强紫外辐射、海浪雨水冲击等），这对天线罩的性能提出了更高要求[4-5]。在天线罩表面进行涂层防护是保护其免受恶劣环境直接侵蚀的有效途径，因此探索具有优异电磁波透过性能同时能够承受复杂海洋环境侵蚀的天线罩涂层材料具有重要的科学意义[6-9]。

环氧树脂涂层是目前应用最多、使用范围最广的海洋防腐涂层，但纯环氧树脂防腐蚀能力有限[10-11]。在环氧树脂涂层中添加填料，制备环氧树脂基复合防腐涂层是提高环氧树脂涂层防腐蚀能力的有效途径，与此同时作为天线罩表面防护涂层，良好的电磁波透过性同样重要。然而目前天线罩表面涂层材料大都仅考虑其耐腐蚀性能，同时考虑涂层耐蚀与透波双重功能的涂层材料还鲜有报道。研究发现氮化硅（Si_3N_4）具有较低介电常数以及介电损耗，同时具有高强度、高硬度、电绝缘、抗热震、耐腐蚀、耐磨损等一系列优良性能，被公认为最有希望的新型透波材料[12-14]，并且利用 Si_3N_4 对环氧树脂涂层进行耐蚀性调控已有报道。例如，张永兴等人[15]将 Si_3N_4 添加到环氧树脂涂层中发现，添加 5%（占环氧树脂的质量分数）改性后的 Si_3N_4，可有效提高涂层的防腐蚀性能。

因此，设想将 Si_3N_4 应用于环氧树脂涂层改性，以期协同提升涂层透波与耐蚀性能。然而随着 Si_3N_4 在环氧树脂涂层中添加量的增大，其在涂层中较差的分散性极大制约了其进一步应用。近年来，研究人员创新性地将二维（2D）材料作为填料应用到涂层耐腐蚀性能调控中，开展了大量的相关试验研究，取得了一系列创新性研究成果[16-18]。其中，氧化石墨烯（GO）由于其比表面积大、密度小、含氧基团多、活性强，常用于功能纳米材料的改性，提升纳米材料在涂层中的分散性[19-20]。鉴于此，本文拟借助 Si_3N_4 优异的力学性能和介电性能以及 GO 较大的比表面积与界面活性，首先制备 Si_3N_4/GO 纳米复合材料，然后将所制备的复合材料加入环氧树脂中，制备基于 Si_3N_4/GO 纳米复合材料的环氧树脂复合涂层，以期获得具有优异透波及耐蚀能力的多功能涂层。

1 试验

1.1 材料

试验中 GO 采用 Hummer 方法制备，制得的 GO

尺寸为 3~5 μm，Si_3N_4采用 β-Si_3N_4，尺寸为 0.5~1 μm。E44 环氧树脂购于南通星辰合成材料有限公司，聚酰胺固化剂购于蓝星新材料股份有限公司无锡树脂厂。所用的金属基体为 Q235 碳钢，其成分（以质量分数计）为：C≤0.18%，Mn≤1.4%，Si≤0.35%，S≤0.050%，P≤0.045%。电化学试验用试样的标准尺寸分别为 1 cm×1 cm×0.2 cm。直径为 35 mm、厚度为 1 mm 的样品用于介电常数与介电损耗角正切值测试。

1.2　过程

1.2.1　功能化 GO（f-GO）制备

0.5 g GO 与 1 g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷（KH-550）同时加入 120 mL 乙醇溶液并超声处理 0.5 h，然后加入 15 mL 去离子水，在 60 ℃下搅拌 5 h。最后将混合溶液在 10 000 r/min 下离心 15 min，采用去离子水与乙醇反复清洗 3 次，最终获得 KH550 改性的功能化 GO（f-GO）。

1.2.2　功能化 Si_3N_4（f-Si_3N_4）制备

2 g Si_3N_4与 2 g γ-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷（KH-560）同时加入 100 mL 乙醇溶液并超声处理 0.5 h，然后添加 15 mL 去离子水并利用草酸调节溶液 pH 为 4，接着在 60 ℃下搅拌 5 h。最后将搅拌后的溶液在 10 000 r/min 下离心 15 min，采用去离子水与乙醇反复清洗 3 次，最终获得 KH560 改性的功能化 Si_3N_4（f-Si_3N_4）。

1.2.3　f-GO/f-Si_3N_4复合材料制备

首先将一定量的 f-GO 添加到 100 mL 二甲基甲酰胺（DMF）溶液中并超声处理 15 min，然后将一定量的 f-Si_3N_4添加到上述溶液中并超声处理 15 min。然后，以 10 000 r/min 离心 15 min，过滤并用去离子水和乙醇反复洗涤 5 次，接着在 60 ℃下干燥 24 h。最终获得 5 种不同配比的 f-GO/f-Si_3N_4复合材料，如表 1 所示（所有涂层中复合材料占环氧树脂涂层的质量分数为 5%）。

表 1　f-Si_3N_4与 f-GO 的质量比

Tab.1 The mass ratios of f-GO/f-Si_3N_4 samples

Name	f-Si_3N_4/wt.%	f-GO/wt.%
GS-0	5	0
GS-5	4.5	0.5
GS-10	4	1
GS-15	3.5	1.5
GS-20	3	2

1.2.4　f-GO/f-Si_3N_4复合材料改性环氧树脂涂层制备

涂层制备过程中环氧树脂与固化剂聚酰胺的质量比为 2∶1，溶剂采用质量比为 7∶3 的二甲基苯与正丁醇的混合物。包含 5%的 f-GO/f-Si_3N_4复合材料改性环氧树脂涂层制备方法为：首先将 0.5 g 的 f-GO/f-Si_3N_4复合材料添加到 10 g 环氧树脂中，然后添加聚酰胺固化剂与溶剂，然后采用球磨法在室温下以 360 r/min 研磨 6 h，使溶液充分混合，下一步将溶液涂覆到打磨好的碳钢表面，所制备的涂层在 30 ℃下固化 24 h，然后在 60 ℃下固化 24 h，最终涂层的干膜厚度为(150±30) μm。

1.3　表征与测试方法

1.3.1　材料表征

采用 ATR-Nicolet-is50 光谱仪进行样品的傅里叶变换红外光谱（FT-IR）分析，红外光谱的分辨率为 1.0 cm^{-1}时，波数范围为 400~4000 cm^{-1}。采用规格为 EA 10 Plus 的 X 射线光电子能谱仪（XPS）进行样品 XPS 分析，辐射源为 Al-Ka，压力为 10^{-7} Pa。热重分析（TGA）使用 CHNS/O 分析仪（Dupont 2200）在空气气氛下进行，同时样品以 10 ℃/min 的速率从 25 ℃加热到 800 ℃。

1.3.2　性能测试

1）电化学测量。采用经典的三电极系统进行涂层电化学阻抗谱（EIS）和塔菲尔（TAFEL）曲线测量，其中饱和 KCl 溶液中的 Ag/AgCl 电极作为参比电极，铂电极（20 mm×20 mm）作为对电极，含有涂层保护的 Q235 碳钢作为工作电极，测试过程在室温下进行，三电极体系浸泡于 3.5%NaCl 溶液中，测试频率范围为 10^5~10^{-2} Hz，测量信号源为振幅 20 mV 的正弦波。测试仪器采用 GAMRY-600 电化学工作站，并利用商业软件 ZsimpWin 对试验数据进行分析。

2）吸水率测量。涂层吸水率通过对涂层在 3.5%NaCl 溶液中不同浸泡时间的质量变化来测量，测量精度设置为 0.0001 g，为消除偶然误差，每组测量取 6 个平行样本。

3）透波性能测试。利用 Novocontrol 宽频介电阻抗谱仪对涂层的透波性能进行表征，并在 10^7~100 Hz 的频率范围内进行室温测量，以确定涂层的介电常数（ε）和介电损耗正切值（tanδ）。

2　结果及分析

2.1　f-GO/f-Si_3N_4复合材料表征

图 1 为 f-GO/f-Si_3N_4纳米复合材料制备过程反应原理图。首先利用 KH550 水解后的高活性的硅羟基（图 1a）与 GO 上的环氧基反应（图 1c）得 f-GO，同时利用 KH560 水解后产生的高活性硅羟基（图 1b）与 Si_3N_4上的羟基反应（图 1d），获得 f-Si_3N_4。最终利用 f-Si_3N_4上 KH560 的氨基与 f-GO 上 KH550 的环氧基，发生开环反应，实现 f-Si_3N_4与 f-GO 的共价接枝（图 1e）。

为对图 1 中各阶段反应产物进行表征，图 2 分别为 Si_3N_4、f-Si_3N_4、GO、f-GO、GS-15 的 TEM 图。从图 2 可以看出，Si_3N_4 和 GO 分别被 KH560 和 KH550 改性后出现了明显的分界面，分散性提升，且 GO 的褶皱和折叠减少。表明这两种原始填料被硅烷包覆或接枝，并且在图 2e 中可以同时观察到 Si_3N_4 以及 GO 形貌，从而推断这两种填料是被两种硅烷偶联剂共接枝到一起。

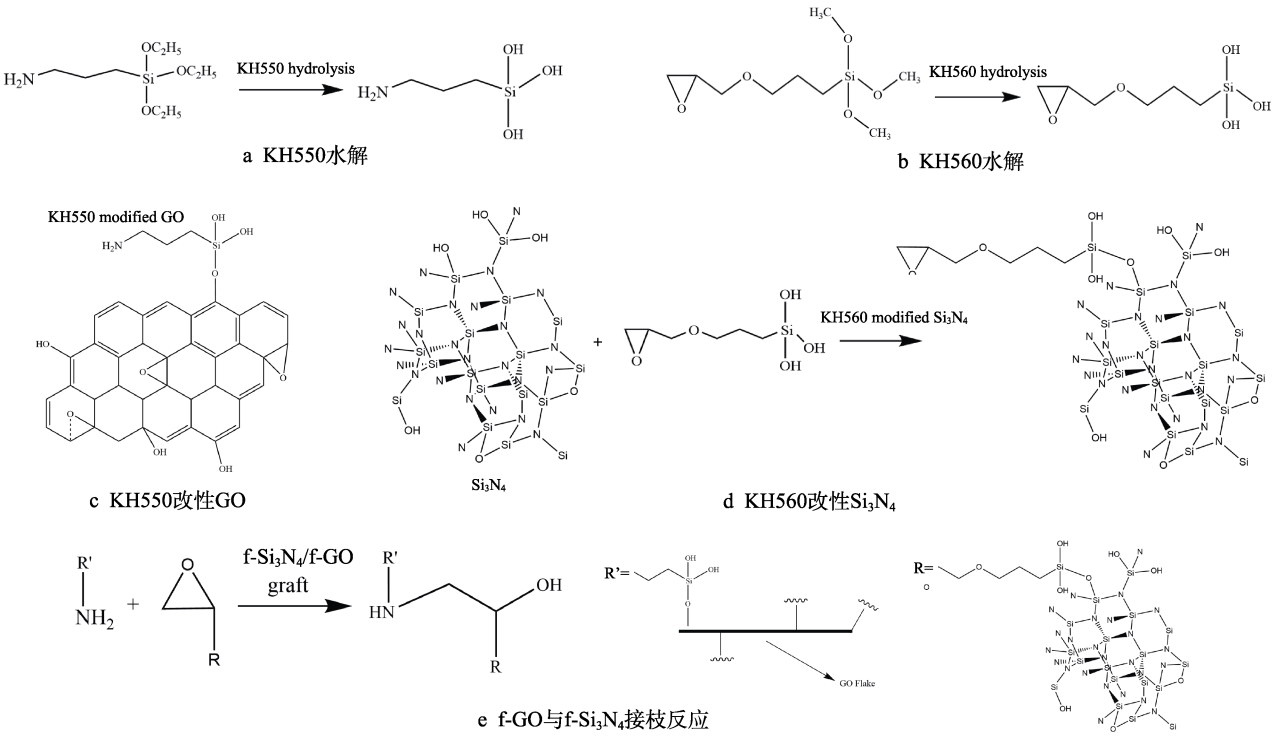


图 1　f-GO/f-Si_3N_4 复合材料反应原理图

Fig.1 The reaction mechanism during preparation of f-GO/f-Si_3N_4 composite materials: (a) KH550 hydrolysis; (b) KH560 hydrolysis; (c) KH550 modified GO; (d) KH560 modified Si_3N_4; (e) Reaction between f-GO and f-Si_3N_4

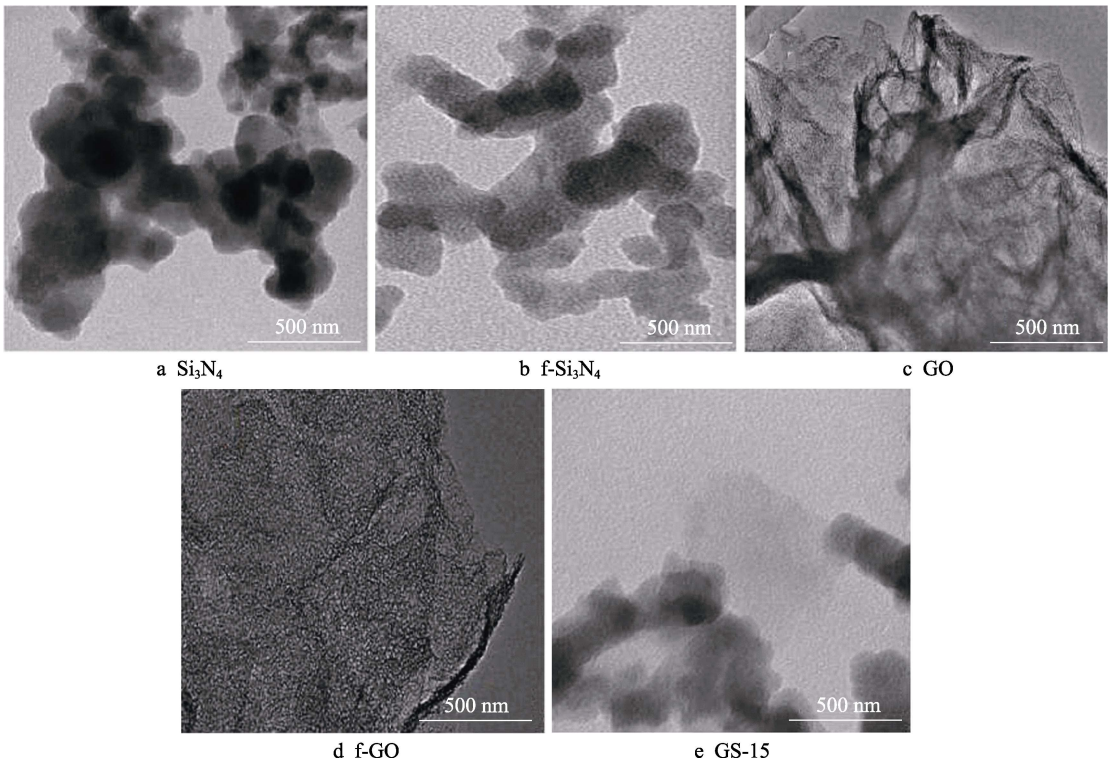


图 2　TEM 图像

Fig.2 TEM images of (a) Si_3N_4, (b) f-Si_3N_4, (c) GO, (d) f-GO, and (e) GS-15

进一步表征了改性过程中各阶段反应，图 3 为不同材料 Si_3N_4、f-Si_3N_4、GO、f-GO、GS-15 的红外光谱图。GO 的 FT-IR 谱图在 3400、1721、1626、1393、1089 cm^{-1} 处分别对应于—OH 伸缩振动、羧基 C═O 伸缩振动、芳香族 C═C 伸缩振动、O—H 变形振动和环氧基团 C—O—C 伸缩振动[21]。f-GO 的 FT-IR 谱图中，C—O—C 对应的峰消失，1561、1120、1027 cm^{-1} 处出现的 3 个新峰分别对应于—NH_2、Si—O—C、Si—O—Si 的振动，这可间接证实 KH550 已接枝在 GO 表面[22]。Si_3N_4 在 840 cm^{-1} 处出现的吸收带归属为 Si—N 键。1039 cm^{-1} 处的条带是由于 Si—O—Si 吸收峰，表明硅羟基之间发生了缩合反应[23]。f-Si_3N_4 在 2925 cm^{-1} 处出现—CH_2 的特征峰，C—O—C 和 Si—O—Si 在 1038 cm^{-1} 处合并为一个宽峰，同时 Si—N 键的特征峰振动谱带的位置发生了轻微偏移，证实了 KH560 成功地对 Si_3N_4 进行了改性。1267 cm^{-1} 处出现酰胺键 C—N 的拉伸振动，说明 f-GO 中的氨基与 f-Si_3N_4 中的环氧基团发生了化学反应，证实了 f-GO/f-Si_3N_4 之间是以化学键合复合而成。

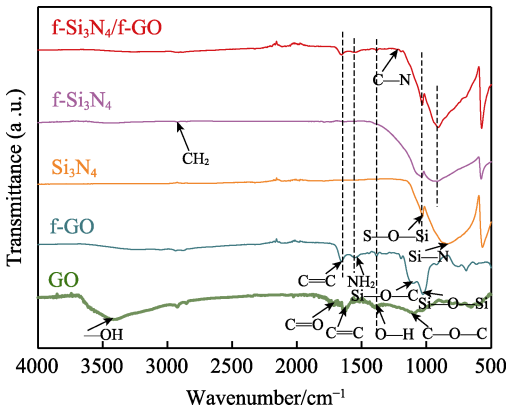


图 3　所制备材料的红外吸收光谱图

Fig.3 The FT-IR spectra of different materials

进一步采用 XPS 对 GS-15 样品中的化学键信息进行分析。从图 4a 可以看出，样品中主要包含 C、O、Si 等元素。根据 C1s 光谱可以看出 5 个峰（图 4b），中心键能分别为 C—Si（283.7 eV）、C—O（287.7 eV）、C—O/C—O—Si（285.6 eV）和 C═C/C—C（284.8 eV）键[24]；根据 O1s 光谱（图 4c）可以看出 2 个键能峰，分别对应 C—O/C—O—Si（532.2 eV）与 Si—O—Si（532.7 eV）键；根据 Si2p 光谱可以看出 3 个键能峰（图 4d），分别对应 Si—N（101.9 eV）、Si—O—Si（102.3 eV）与 Si—C（101.2 eV）键[25]。这些化学键的存在表明 GS-15 样品中同时存在 f-GO 与 f-Si_3N_4。与此同时，XPS 分析结果未发现 C—O—C 键，这表明 f-GO 上修饰 KH550 上的氨基与 f-Si_3N_4 上修饰 KH560 上的环氧基发生反应，间接证明 f-GO

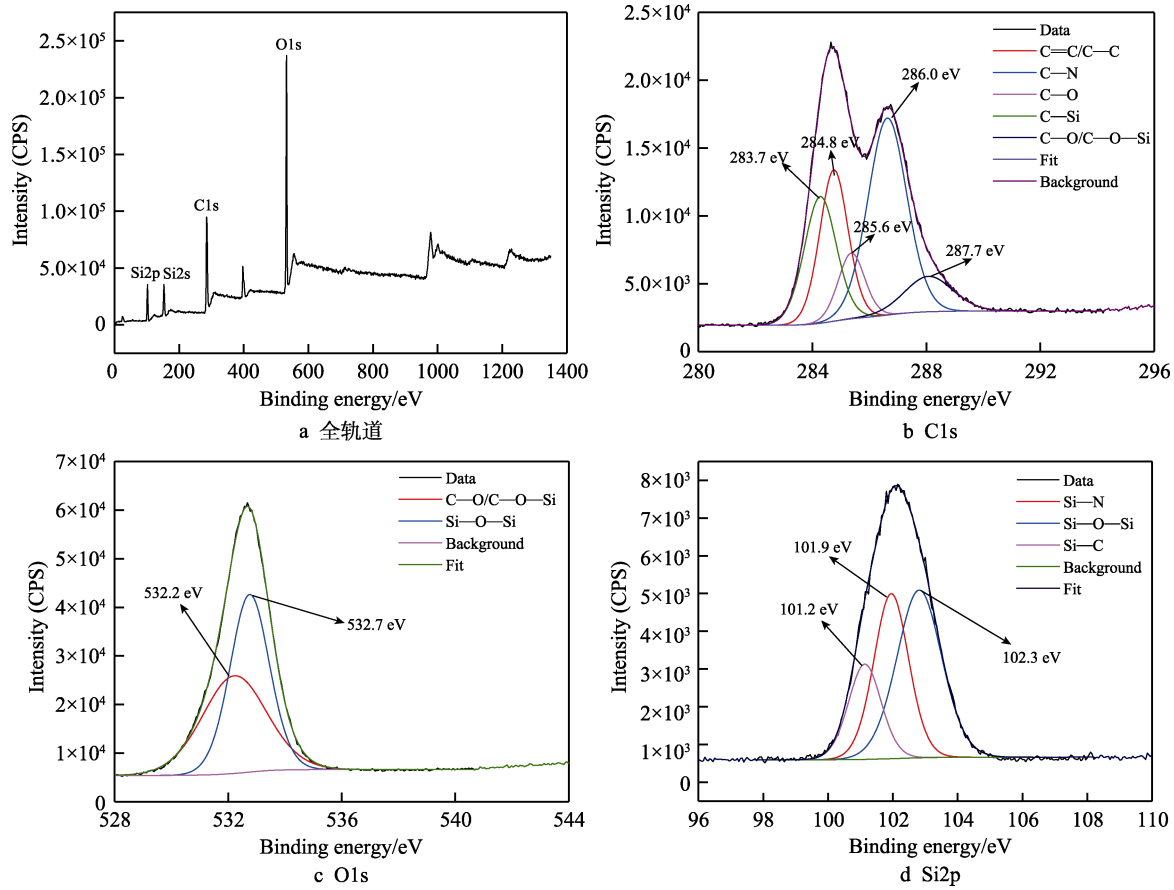


图 4　GS-15 样品中全轨道、C1s、O1s、Si2p 轨道的 XPS 图谱

Fig.4 The XPS spectra of the GS-15 sample: (a) spectra of survey; (b) C1s; (c) O1s; (d) Si2p

与 f-Si_3N_4 发生了共价接枝。

为进一步证明 f-GO 与 f-Si_3N_4 的复合，对未改性 Si_3N_4、未改性 GO 以及 GS-15 样品进行热重（TG）分析。从图 5 可以看出，在 800 ℃下 3 个样品的失重率分别为 1.02%、3.12%和 9.45%。由于 Si_3N_4 的稳定性好，所以其显示出最小的失重率，微弱的质量变化是由于表面吸附水的挥发以及表面硅羟基分解所产生。相比于 Si_3N_4，GO 的稳定性稍差，其质量损失除表面吸附水损失外，GO 上含氧官能团的分解增加了其质量损失。GS-15 样品的失重率最大，这是由改性硅烷分子链分解造成的。这一结果进一步证明了 GO 与 f-Si_3N_4 的成功改性。

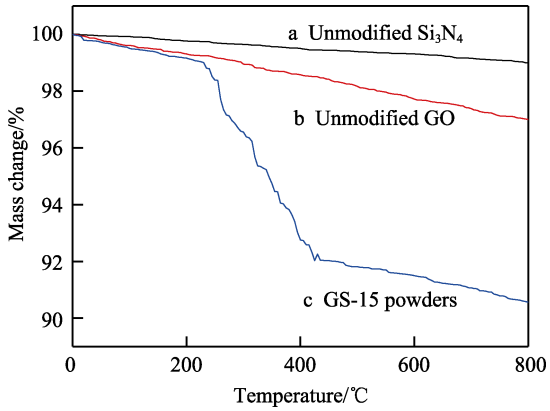


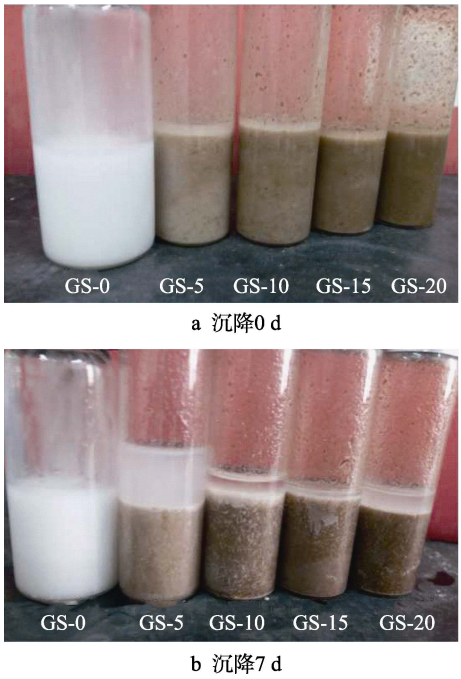
图 5　未改性的 Si_3N_4 和 GO 及 GS-15 样品的 TG 曲线

Fig.5 TG curves of unmodified Si_3N_4, unmodified GO and GS-15 powders

2.2　f-GO/f-Si_3N_4 复合材料改性环氧树脂涂层表征

沉降试验可间接反映涂料成膜物质对填料的承载能力及分散能力，若填料与成膜物树脂具有优异的亲和力，则成膜物质的承载能力好、填料达到完全沉降的时间长。因此，首先将所制备的材料分别放置于环氧树脂中，搅拌均匀，如图 6a 所示。从图 6 可以看出，当沉降试验开始时，所有溶液都是均匀的，并且此时均没有明显的分层现象。沉降一周后（图 6b），由于 Si_3N_4 利用 KH560 进行改性，而 KH560 与环氧树脂的亲和力较强，故 f-Si_3N_4 沉降不明显。所有溶液均出现了不同程度的分层和沉淀现象。但掺入 GS-15 填料的溶液沉降现象最不明显，这是由于复合 f-GO 后，f-Si_3N_4 与环氧树脂的亲和力下降，易发生沉降。随着 f-GO 在复合填料中比例的增加，f-GO 中会有大量氨基暴露于环氧树脂中，而氨基与环氧基具有较高的亲和力，故复合填料的分散性升高。然而过多的 f-GO 会导致 GO 不同片层间的团聚，从而发生沉降。

图 7 为用所制的纳米材料制备的环氧树脂复合涂层表面的 SEM 图。图 7a 是单独 f-Si_3N_4（GS-0）改性涂层的 SEM 图，可以看出 Si_3N_4 在环氧树脂涂层中发生了团聚（颗粒状物质），其分散性较差，这是由于 f-Si_3N_4 具有较小的颗粒尺寸和较大的比表面积，表面能较大，从而造成颗粒之间的相互吸引，发生团聚。图 7b 为 GS-5 改性的环氧树脂涂层，可以发现 Si_3N_4 的团聚减少，但仍有大量的团聚存在，涂层中存在较多的裂纹孔隙。随着 GO 含量的增加，涂层裂纹减少（图 7c），当 GO 的加入量增加到 1.5%（GS-15）时，填料的分散性最好（图 7d），涂层致密均匀，涂层孔洞等缺陷明显减少。这是由于 GO 和 Si_3N_4 比例恰当，使得绝大多数 Si_3N_4 都被负载到 GO 片上，Si_3N_4 随着 GO 在涂层中分散。但是当 GO 的加入量为 2%时，GO 由于过量同样发生团聚（图 7e），涂层表面不再致密，缺陷增多。涂层脆断横截面的 SEM 图如图 8 所示。从图 8 可以看出，掺入 GS-15 复合填料的环氧树脂涂层保持相对光滑的形态，其余 4 种涂层中 GO 均有比较明显的褶皱和堆叠现象，都存在较多的缺陷，这进一步表明 GS-15 在涂层中具有最好的分散性。



a 沉降0 d

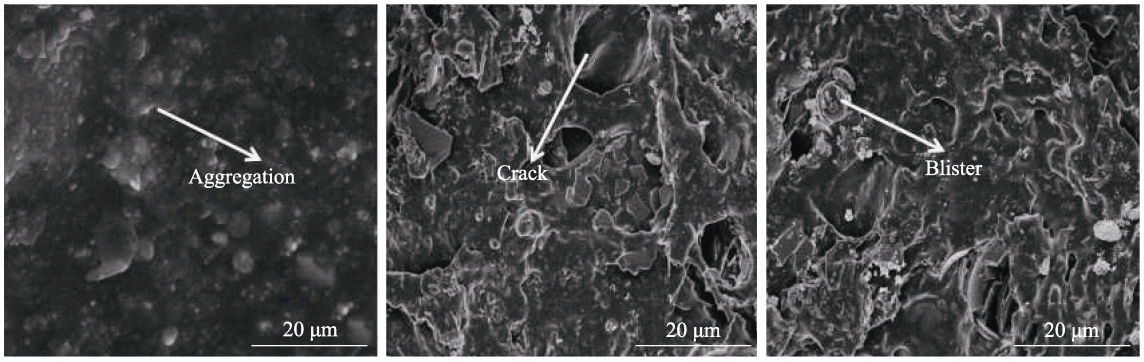
b 沉降7 d

图 6　不同复合填料的沉降试验

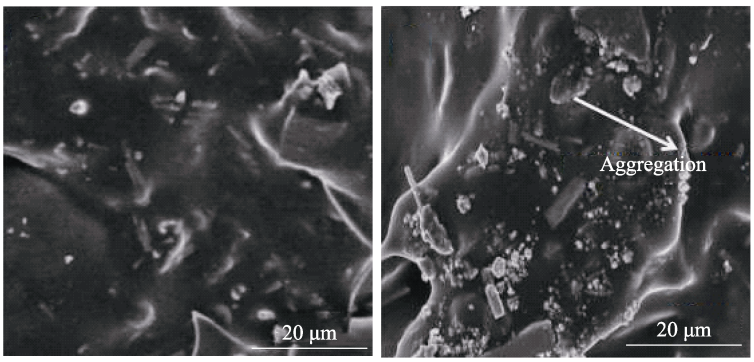
Fig.6 The sedimentation of GS-0 to GS-20 (a) subsided for 0 day and (b) for 7 days

2.3　f-GO/f-Si_3N_4 复合材料改性环氧树脂涂层的耐蚀性能

在–0.3 V 至 0.3 V 范围的电位窗口下，不同涂层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线如图 9 所示，根据极化曲线，表 2 为计算获得的腐蚀电流密度和腐蚀电位。从图 9 以及表 2 中可以看出，随着填料中 GO 的比例增加，腐蚀电流密度呈现出先减小后增大的趋



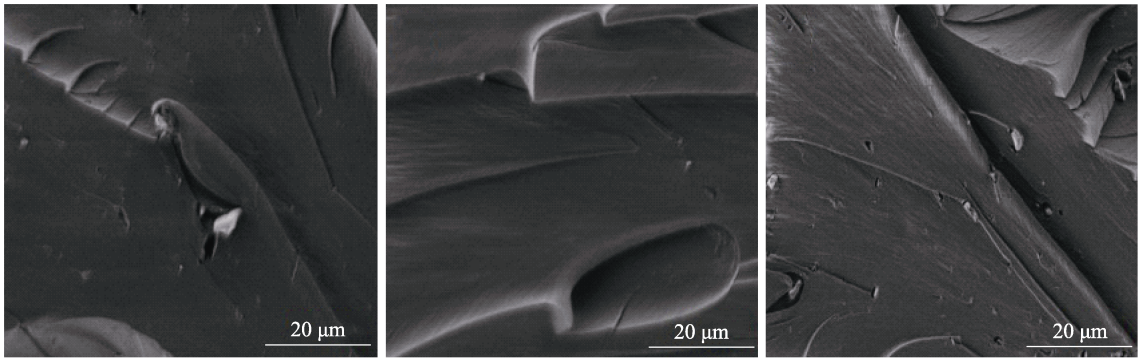
a GS-0涂层　　b GS-5涂层　　c GS-10涂层



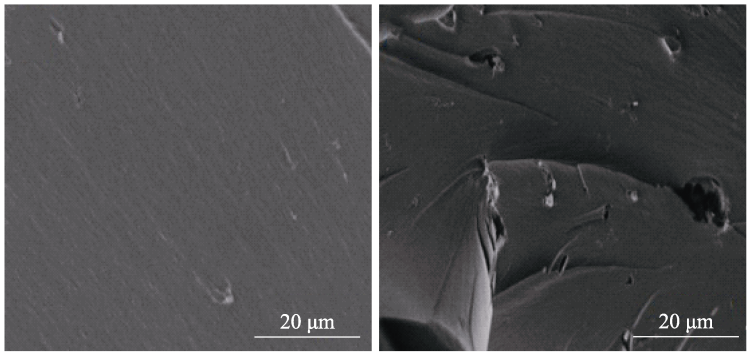
d GS-15涂层　　e GS-20涂层

图 7　不同的涂层的 SEM 图像

Fig.7 SEM imagine of different coatings: (a) GS-0 coating, (b) GS-5 coating, (c) GS-10 coating, (d) GS-15 coating, and (e) GS-20 coating



a GS-0　　b GS-5　　c GS-10



d GS-15　　e GS-20

图 8　涂层经过脆断后断面的扫描电镜图像

Fig.8 SEM cross-sectional images: (a) GS-0, (b) GS-5, (c) GS-10, (d) GS-15, and (e) GS-20 modified coatings

势，腐蚀电位则呈现出先向正方向偏移后向负方向偏移的趋势，GS-15 改性的环氧树脂涂层具有最小的腐蚀电流密度（J_{corr}=1.62×10^{-11} A/cm^2）和最高的腐蚀电位（E_{corr}=–0.462 V），这表明 GS-15 改性的环氧树脂

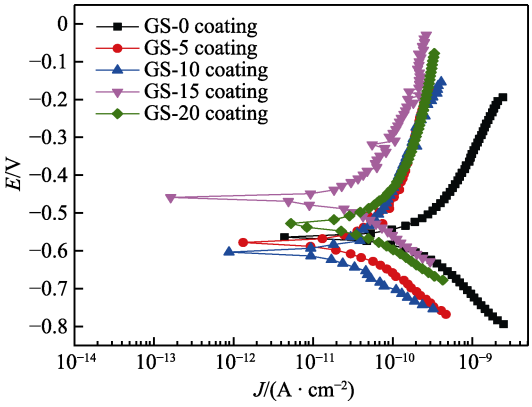


图 9　Q235 碳钢表面不同复合填料改性环氧树脂涂层的极化曲线

Fig.9 The polarization curves for Q235 carbon steels coated by epoxy coatings with different fillers

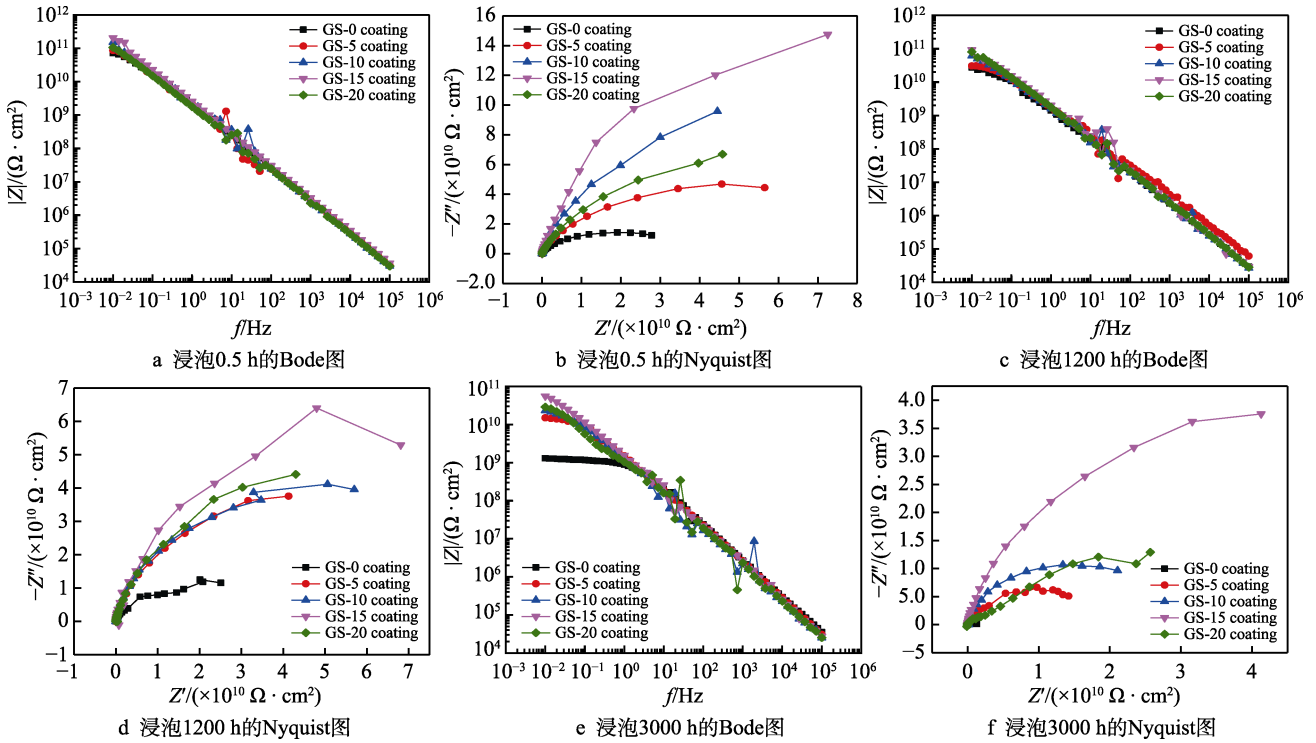
涂层具有最佳的耐蚀性。这是由于 GO 自身具有增强涂层致密性以及阻挡腐蚀介质在涂层中扩散的物理屏障作用，从而使得涂层腐蚀电流密度随着 GO 含量的增加而下降，但随着 GO 含量的继续增加，GO 发生团聚，填料在涂层中的分散性变差，涂层的致密性下降，腐蚀介质易于在涂层中扩散，水和腐蚀性离子进入基底的速率将大大加快，导致涂层的耐腐蚀性能下降。

电化学交流阻抗谱（EIS）常用来分析涂层对腐蚀介质的抵御程度，也可分析腐蚀过程、腐蚀发生的位置、涂层的破坏程度等。图 10 分别为添加 GS-0、GS-5、GS-10、GS-15、GS-20 填料的涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸渍不同时间后的 Bode 图和 Nyquist 图谱。通常情况下，在 Bode 图中，低频阻抗模量（$|Z|_{0.01\ Hz}$）是描述涂层防腐蚀性能的最直接判据。在浸泡的初始阶段，添加 GS-15 改性的环氧树脂涂层具有最大的 $|Z|_{0.01\ Hz}$ 值，为 $2.06\times10^{11}\ \Omega\cdot cm^2$，而 GS-0 有最小 $|Z|_{0.01\ Hz}$ 值，为 $8.6\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$（图 10a）。与此同时，在 Nyquist 图谱（图 10b）中，GS-15 涂层具有最大的容抗弧，并且所有涂层的 Nyquist 图谱都只表现出一个容抗弧。这说明在浸渍初期，所有涂层和金属基底都是一

表 2　不同涂层腐蚀电流密度与腐蚀电位

Tab.2 Corrosion current density and corrosion potential of different coatings

	GS-0 coating	GS-5 coating	GS-10 coating	GS-15 coating	GS-20 coating
J_{corr}/(A·cm^{-2})	1.07×10^{-10}	3.38×10^{-11}	8.77×10^{-11}	1.62×10^{-11}	5.25×10^{-11}
E_{corr}/V	–0.567	–0.5511	–0.531	–0.462	–0.528
β_a/(mV·decade^{-1})	–0.210 83	–0.166 19	–0.105 95	–0.153 07	–0.135 14
β_c/(mV·decade^{-1})	0.270 16	0.741 05	0.510 21	0.324 62	0.183 23



a 浸泡0.5 h的Bode图　b 浸泡0.5 h的Nyquist图　c 浸泡1200 h的Bode图

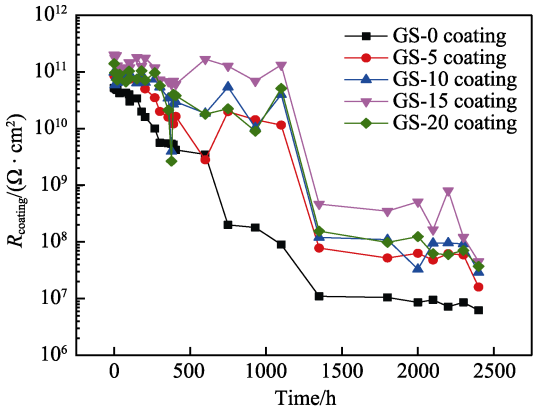
d 浸泡1200 h的Nyquist图　e 浸泡3000 h的Bode图　f 浸泡3000 h的Nyquist图

图 10　涂层在 3.5%NaCl 中浸泡不同时间的 EIS 曲线

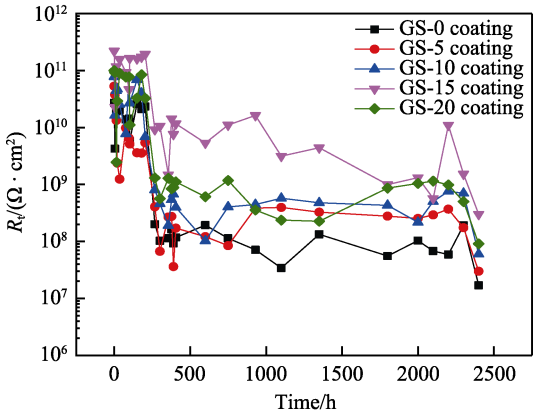
Fig.10 EIS curves of coatings: (a) Bode plots of immersion for 0.5 h, (b) Nyquist plots of immersion for 0.5 h, (c) Bode plots of immersion for 1200 h, (d) Nyquist plots of immersion for 1200 h, (e) Bode plots of immersion for 3000 h, and (f) Nyquist plots of immersion for 3000 h

个完整的体系，并未出现分离现象，涂层可作为一个物理屏障防止外部腐蚀介质（如 Cl^-、SO_4^{2-}、H_2O、O_2、CO_2）与金属基底接触。随着浸渍时间增加到 1200 h，所有$|Z|_{0.01\ Hz}$值都有所降低，这是由于水和腐蚀介质进入涂层，涂层导电性增加。但 GS-15 改性的涂层的$|Z|_{0.01\ Hz}$值仍然高达 $1.2\times10^{11}\ \Omega\cdot cm^2$（图 10c），浸泡 1200 h 后，GS-0 涂层的 Nyquist 图谱中几乎形成了一个半圆弧，这意味着腐蚀介质已经到达了涂层和基底的界面。当浸泡至 3000 h 后，GS-15 涂层的$|Z|_{0.01\ Hz}$值仍有约 $9.2\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$，而 GS-0 涂层的低频阻抗比 GS-15 涂层低约 2 个数量级（图 10e）。这表明 GS-15 改性的环氧树脂涂层在浸泡 3000 h 后仍然具有良好的保护性能，而 GS-0 改性涂层防护效果急剧下降。

涂层孔隙电阻（$R_{coating}$）可以作为涂层防腐蚀性能的另外一个评价指标。通常当涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡后，涂层的 $R_{coating}$ 会下降，这是由于溶液中的一些腐蚀性离子和水通过涂层孔隙不断侵入涂层内部，使得涂层抵挡腐蚀介质的能力下降而引起的。涂层的 $R_{coating}$ 与浸渍时间的关系如图 11a 所示。可以看出，GS-0 改性涂层的 $R_{coating}$ 在浸渍初期为 $5.2\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$，浸泡 300 h 后，下降至 $5.6\times10^{9}\ \Omega\cdot cm^2$，在 2400 h 时涂层的 $R_{coating}$ 进一步下降至 $6.2\times10^{6}\ \Omega\cdot cm^2$。对于添加 GS-5 改性的涂层，$R_{coating}$ 明显增加，浸渍初期电阻为 $8.6\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$，比 GS-0 涂层的初始电阻高约 4 个数量级。浸泡 300 h 后，$R_{coating}$ 值急剧下降，为 $2.0\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$。随着浸泡时间的增加，在浸泡 2400 h 后 $R_{coating}$ 降至 $1.6\times10^{7}\ \Omega\cdot cm^2$。GS-10 改性后涂层的阻抗值高于上述两种涂层，涂层电阻在开始时为 $9.8\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$，浸泡 300 h 后，涂层电阻值降至 $5.4\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$。随着浸泡时间进一步延长，在浸泡 2400 h 后 $R_{coating}$ 降至 $2.9\times10^{7}\ \Omega\cdot cm^2$。GS-15 涂层的 $R_{coating}$ 在所有涂层中最高，在浸渍初期为 $2.0\times10^{11}\ \Omega\cdot cm^2$，浸泡 300 h 后，降至 $7.2\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$。随着浸泡时间继续增加，浸泡 2400 h 后 $R_{coating}$ 降至 $4.5\times10^{7}\ \Omega\cdot cm^2$。GS-20 改性涂层在浸渍初期，涂层电阻为 $1.4\times10^{11}\ \Omega\cdot cm^2$，浸泡 300 h 后，电阻降至 $5.7\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$。随着浸泡时间的增加，浸泡 2400 h 后涂层电阻降至 $3.7\times10^{7}\ \Omega\cdot cm^2$。电荷转移电阻 R_{ct} 是涂层与金属基底之间电荷转移难易程度的量，较大的 R_t 值表示较小的腐蚀速率。如图 11b 所示为 GS-0、GS-5、GS-10、GS-15、GS-20 改性环氧树脂涂层 R_{ct} 值随浸渍时间变化的曲线。在浸渍初期，GS-0 改性涂层的 R_{ct} 值为 $2.7\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$，浸泡 240 h 后减小到 $2.0\times10^{8}\ \Omega\cdot cm^2$，当浸泡时间增加到 2000 h 时，$R_{ct}$ 值下降至 $1.7\times10^{7}\ \Omega\cdot cm^2$。对于 GS-5 改性环氧树脂涂层，在浸渍初期 R_{ct} 值为 $5.3\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$，浸泡 2000 h 后，$R_{ct}$ 值下降至 $3\times10^{7}\ \Omega\cdot cm^2$。GS-10 改性环氧树脂涂层在浸渍初期 R_t 值为 $7.8\times10^{10}\ \Omega\cdot cm^2$，浸泡 240 h 后下降到 $8.0\times10^{8}\ \Omega\cdot cm^2$，当浸泡时间增加到 2000 h 时，$R_{ct}$ 值下降至 $6\times10^{7}\ \Omega\cdot cm^2$。对于 GS-15 改性涂层，浸渍初期 R_{ct} 值为 $2.2\times10^{11}\ \Omega\cdot cm^2$，当浸泡时间增加到 240 h 后，$R_{ct}$ 值减小到 $2\times10^{9}\ \Omega\cdot cm^2$，当浸泡时间增加到 2000 h 时，$R_{ct}$ 值仍高于其他涂层，为 $3\times10^{9}\ \Omega\cdot cm^2$。对于 GS-20 改性环氧树脂涂层，浸渍初期 R_{ct} 值为 $1.2\times10^{11}\ \Omega\cdot cm^2$，当浸泡时间为 240 h 后减少到 $1.3\times10^{9}\ \Omega\cdot cm^2$，当浸泡时间增加到 2000 h 时，$R_{ct}$ 值进一步下降至 $9.1\times10^{7}\ \Omega\cdot cm^2$。这些结果表明，GS-15 改性过的环氧树脂涂层对 Q235 碳钢基底提供的防护效果最好。



a 孔隙电阻$R_{coating}$与浸渍时间的关系



b 电荷转移电阻R_t与浸渍时间的关系

图 11　各涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡后涂层孔隙电阻 $R_{coating}$ 和电荷转移电阻 R_t 与浸渍时间的关系

Fig.11 The coating pore resistance $R_{coating}$ (a) and charge transfer resistances R_t (b) as a function of the immersion time of the GS-0 coating, GS-5 coating, GS-10 coating, GS-15 coating, and GS-20 coating in 3.5wt.%NaCl solution

有机涂层在吸水后会使其耐腐蚀性能下降。通常通过研究在 3.5%NaCl 溶液中浸泡后涂层的质量变化趋势来研究涂层中吸水性能。图 12 为 5 种不同填料改性环氧树脂涂层的吸水率和时间的关系图。可以看出，在浸渍初期所有涂层的吸水率均快速增加。浸泡 216 h 后，所有涂层的吸水性均趋于稳定。在稳定阶段，5 种涂层中 GS-15 涂层的吸水率最小，对水有最好的屏蔽效果，且随着 GO 掺入量的增大，吸水率呈

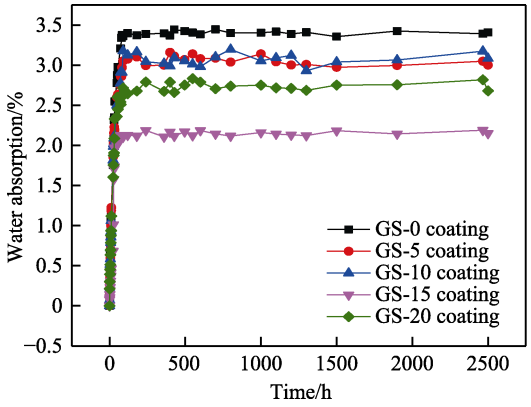


图 12　涂层吸水率随时间变化

Fig.12 Time evolution of water absorption of the coatings

下降趋势，这是由于 GO 本身具有较好的腐蚀介质屏蔽效果。对于 GS-20 改性涂层，其吸水性高于 GS-15 改性涂层，主要是由于一方面 GO 属于一种亲水性材料，过多的 GO 导致涂层吸收更多的水，从而增大涂层吸水率；另一方面，过多地添加 GO 会导致其在涂层中团聚，涂层致密性下降，涂层吸水率上升。

2.4　f-GO/f-Si_3N_4 复合材料改性环氧树脂涂层的耐蚀机理

图 13 为复合涂层的耐蚀机理示意图。当 f-Si_3N_4 单独加入到环氧树脂中时，由于 f-Si_3N_4 和环氧树脂之间的界面相容性较差，使得 f-Si_3N_4 颗粒发生团聚并且二者的界面出现缺陷，这些缺陷为水和其他电解质在涂层中的扩散提供了通道，当涂层在腐蚀介质中的放置时间逐渐延长时，使得腐蚀产物不断增加，同时在涂层内产生气泡，会使涂层快速失效。但通过 f-GO 对 f-Si_3N_4 进行改性后，一方面借助 GO 与环氧树脂基体间良好的界面相容性，提升了改性填料在涂层中的分散性；另一方面，复合填料形成框架架构可以共同抑制水和其他电解质在涂层中扩散，腐蚀介质不容易到达金属基底，腐蚀产物不容易积累。

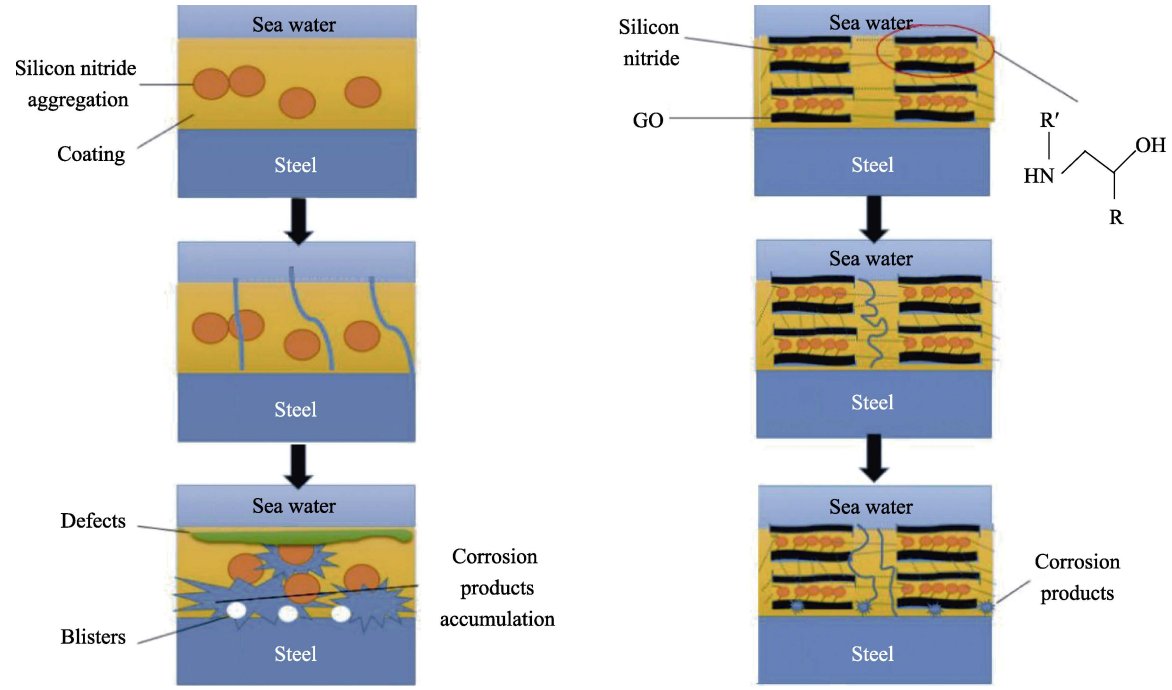


图 13　f-GO/f-Si_3N_4 改性环氧树脂涂层防腐机理图

Fig.13 Anti-corrosion mechanism of f-GO/f-Si_3N_4 modified epoxy coating

2.5　f-GO/f-Si_3N_4 复合材料改性环氧树脂涂层的透波性能

透波材料是指能透过电磁波且几乎不改变电磁波性质（包括能量）的材料，通常由材料的介电常数（ε）和介电损耗正切值（tanδ）来衡量透波材料的透波性能。ε 是描述材料的极化行为和对电场响应能力的宏观物理量，而 tanδ 描述了材料在施加电场后介质损失能量的大小，其值越大，能量损耗越多。一般而言，理想透波材料 ε 的范围为 1~4，tanδ 的范围为 10^{-1}~10^{-3}。图 14 为 5 种不同比例 f-GO/f-Si_3N_4 复合材料改性环氧树脂涂层介电常数与介电损耗正切值随电磁波频率的变化曲线。

通常在高频电磁环境下，由于介电材料偶极子未来得及产生电偶极矩，从而会使介电常数与介电损耗下降，这与从图 14a 与图 14b 观察到的现象一致。从图中还可以看出，随着 f-GO 含量的增加，涂层的 ε 与 tanδ 表现出先下降后上升的趋势，并且 GS-10 和 GS-15 改性涂层的 ε 与 tanδ 均小于其他涂层（图 14c 与图 14d），同时具有更好的频率稳定性。这是由于：（1）硅烷偶联剂的改性降低了 GO 以及 Si_3N_4 中含氧官能团的极化率，可有效降低 f-GO/f-Si_3N_4 复合填料

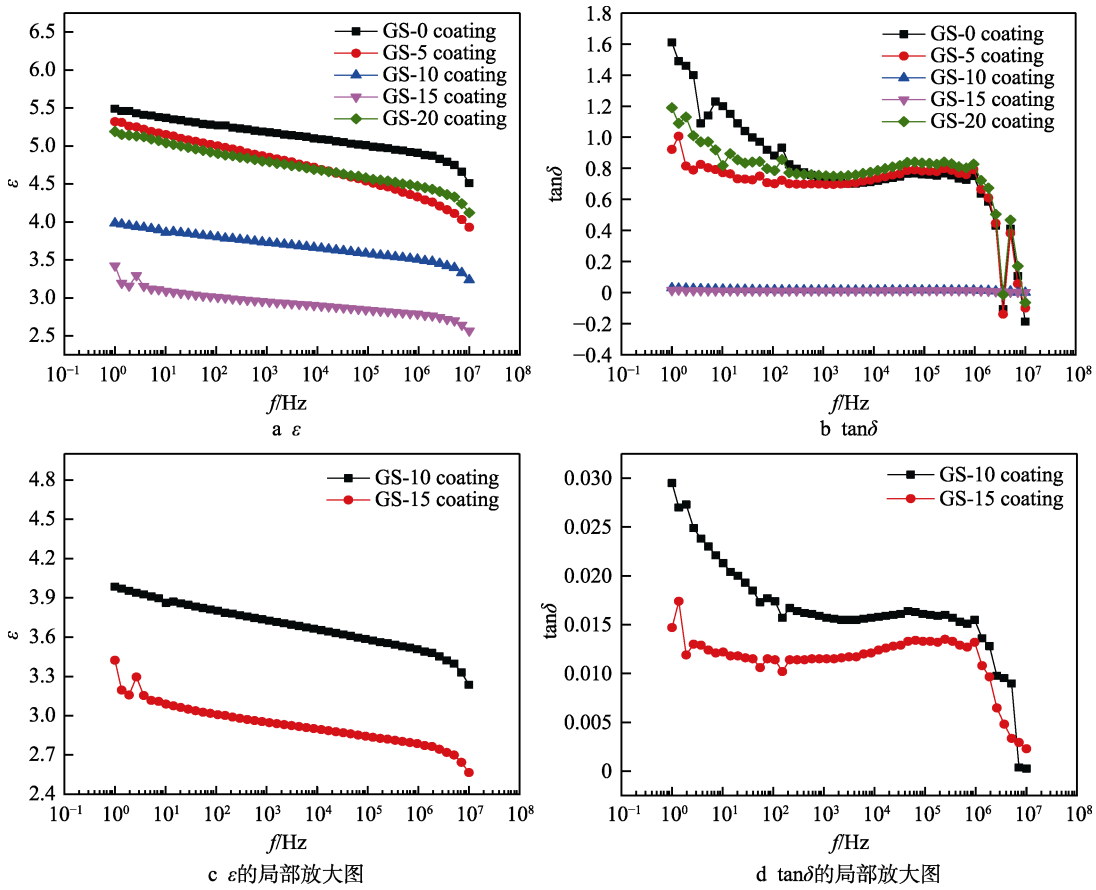


图 14　不同涂层的介电性能

Fig.14 The dielectric properties of different coatings: (a) ε, (b) tanδ, (c)partial enlargement of ε and (d) tanδ

自身的 ε 和 tanδ；（2）随着复合填料中 f-GO 含量的增加，复合填料与环氧树脂的亲和力增强（图 6），环氧树脂对填料的包覆能力增强，同时涂层交联程度增加，致密性增强，从而降低涂层整体的 ε 和 tanδ。随着 f-GO 含量继续增加：（1）f-GO/f-Si_3N_4 复合填料在涂层中易发生团聚，涂层中孔洞增多，由于空气具有较高的介电常数，从而增大了涂层的整体介电常数；（2）由于 GO 自身的褶皱和堆叠结构，过量的 f-GO 使得电磁波在进入涂层内部结构时会发生多次反射、折射，从而延长了电磁波的传播路径，增加了 tanδ，从而导致涂层的透波性能下降。

3　结论

1）二维片层状 GO 在涂层中的“迷宫效应”，增加了腐蚀介质在涂层中的传输路径，增强了涂层耐蚀性；同时 f-GO 改性的 Si_3N_4 复合填料在涂层中具有良好的分散性，显著降低了涂层介电常数和介电损耗正切值，提升了涂层的透波性能。

2）在环氧树脂中复合填料的添加量为 5%时，且 f-Si_3N_4 与 f-GO 配比为 7∶3 时，涂层具有最好的耐腐蚀性能和透波性能。

参考文献：

[1] 王飞, 石佩洛. 树脂基复合材料在雷达天线罩领域的应用及发展[J]. 宇航材料工艺, 2017, 47(2): 10-13.
WANG Fei, SHI Pei-luo. Application and development of resin matrix composites for radomes[J]. Aerospace materials & technology, 2017, 47(2): 10-13.

[2] 代丽红, 白飞明, 张怀武, 等. 智能雷达天线罩的研究发展[J]. 电子科技, 2012, 25(2): 112-115.
DAI Li-hong, BAI Fei-ming, ZHANG Huai-wu, et al. Latest progress of the radome[J]. Electronic science and technology, 2012, 25(2): 112-115.

[3] 刘佩风, 陈津虎, 胡彦平. 某天线加速贮存试验与寿命评估方法研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(3): 98-102.
LIU Pei-feng, CHEN Jin-hu, HU Yan-ping. Accelerated storage testing and life assessment method of antenna[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(3): 98-102.

[4] 刘丽红, 闫杰. 天线罩涂层海洋环境下老化行为研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 175-179.
LIU Li-hong, YAN Jie. Study of the aging behaviors of radome coatings in marine atmospheric environment[J]. Equipment environmental engineering, 2010, 7(6): 175-179.

[5] 李留东, 谢基明. 飞机雷达罩用涂层材料工艺研究[J].

工程塑料应用, 1996, 24(6): 34-37.
LI Liu-dong, XIE Ji-ming. The process study on coating system for radome[J]. Engineering plastics application, 1996, 24(6): 34-37.

[6] 包宁, 林彬. 天线罩表面涂层的研究[J]. 弹箭与制导学报, 2005, 24(5): 553-554.
BAO Ning, LIN Bin. Investigation on surface of radom[J]. Journal of projectiles, rockets, missiles and guidance, 2005, 24(5): 553-554.

[7] 李红彬, 邢政鹏, 杨显锋, 等. 纳米 SiO_2 改性硅树脂天线罩涂层性能测试[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(5): 370-375.
LI Hong-bin, XIN Zheng-peng, YANG Xian-feng, et al. Testing of the properties of silicone resin coating modified with nano SiO_2 for quartz radome[J]. Advanced ceramics, 2016, 37(5): 370-375.

[8] 刘丽红, 闫杰. 典型大气环境玻璃钢天线罩聚氨酯涂层工艺老化行为研究[J]. 环境技术, 2011, 32(1): 40-43.
LIU Li-hong, YAN Jie. A study on the aging behaviors of polyurethane coatings with GFRP radome in typical atmospheric environment[J]. Environmental technology, 2011, 32(1): 40-43.

[9] 石毓锬, 胡晓兰, 梁国正, 等. 飞行器天线罩的雨蚀及防护[J]. 化工新型材料, 2001(1): 7-10.
SHI Yu-tan, HU Xiao-lan, LIANG Guo-zheng, et al. A review of rain erosion and protection of radoes[J]. New chemical materials, 2001(1): 7-10.

[10] 韩恩厚, 陈建敏, 宿彦京, 等. 海洋工程结构与船舶的腐蚀防护-现状与趋势[J]. 中国材料进展, 2014, 33(2): 65-76.
HAN En-hou, CHEN Jian-min, SU Yan-jing, et al. Corrosion protection techniques of marine engineering structure and ship equipment—Current status and future trend[J]. Materials China, 2014, 33(2): 65-76.

[11] JIN F, LI X, PARK S. Synthesis and application of epoxy resins: A review[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2015, 29: 1-11.

[12] LOGESH G, RASHAD M, LODHE M, et al. Mechanical and dielectric properties of carbon fiber reinforced reaction bonded silicon nitride composites[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 767: 1083-1093.

[13] LI L, ZHU B, WANG H, et al. Preparation of low dielectric constant porous silicon nitride ceramics for radome application[J]. Solid state phenomena, 2018, 281: 610-615.

[14] YANG X, LI B, ZHANG C, et al. Fabrication and properties of porous silicon nitride wave-transparent ceramics via gel-casting and pressureless sintering[J]. Materials science and engineering: A, 2016, 663: 174-180.

[15] ZHANG Y, ZHAO M, ZHANG J, et al. Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with silane functionalized silicon nitride[J]. Journal of polymer research, 2018, 25(5): 130.

[16] SUN W, WANG L, WU T, et al. Inhibiting the corrosion promotion activity of graphene[J]. Chemistry of material, 2015, 27(7): 2367-2373.

[17] CHANG C, HUANG T, PENG C, et al. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites[J]. Carbon, 2012, 50(14): 5044-5051.

[18] CHEN C, QIU S, CUI M, et al. Achieving high performance corrosion and wear resistant epoxy coatings via incorporation of noncovalent functionalized graphene[J]. Carbon, 2017, 114: 356-366.

[19] RAMEZANZADEH B, GHASEMI E, MAHDAVIAN M, et al. Covalently-grafted graphene oxide nanosheets to improve barrier and corrosion protection properties of polyurethane coatings[J]. Carbon, 2015, 93: 555-573.

[20] YE Y, ZHANG D, LI J, et al. One-step synthesis of superhydrophobic polyhedral oligomeric silsesquioxane-graphene oxide and its application in anti-corrosion and anti-wear fields[J]. Corrosion science, 2019, 147: 9-21.

[21] YAO Y, LI J, ZHANG H, et al. Facile synthesis of covalently connected rGO-COF hybrid material by in-situ reaction for enhanced visible-light induced photocatalytic H_2 evolution[J]. Journal of material chemistry A, 2020, 8: 8949-8956.

[22] POURHASHEM S, VAEZI M, RASHIDI A, et al. Distinctive roles of silane coupling agents on the corrosion inhibition performance of graphene oxide in epoxy coatings[J]. Progress in organic coatings, 2017, 111: 47-56.

[23] SHIH-LIANG K, CHENG-CHUNG L. Optical and structural properties of silicon nitride thin films prepared by ion-assisted deposition[J]. Optical materials, 2010, 32: 956-960.

[24] RAMEZANZADEH B, AHMADI A, MAHDAVIAN M. Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets[J]. Corrosion science, 2016, 109: 182-205

[25] SHAO Y, HUANG H, ZHANG T, et al. Corrosion protection of Mg-5Li alloy with epoxy coatings containing polyaniline[J]. Corrosion science, 2009, 51: 2906-2915.