



2011 Chinese Materials Conference

Preparation and microwave absorbing properties of three-layered cement-based composites

Xiuzhi Zhang^{a,b,*}, Wei Sun^c

^a School of Materials Science & Engineering, University of Jinan, Jinan, 250022, China

^b Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials

^c School of Materials Science & Engineering, Southeast University, Nanjing, 211189, China

Abstract

Based on the electromagnetic wave propagation and attenuation laws, a three-layered cement-based microwave absorber was designed, which owns an impedance-graded structure. The surface layer is made of mortar with 10% crumb rubber replacing sand, easily realizes matching to the free space. The last layer mortar comprised of 30% wt spinel ferrite and 0.5% carbon fiber, has significant absorbing capability. The medium layer mortar with ferrite forms the impedance graded structure from the surface layer to the last layer. The results show that reflectivity of the three-layer cement-based absorber is below -10 dB in the frequency range from 8 GHz to 18 GHz. This kind of the cementitious composites could be used for buildings protecting from electromagnetic interference (EMI).

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: cement-based composites; ferrites; impedance match; microwave absorbing properties; reflectivity

三层水泥基电磁波吸收材料的制备与性能研究

张秀芝^{1,2}, 孙伟³

1. 济南大学材料科学与工程学院; 2. 山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 济南 250022

*Corresponding author. Tel.: +86-531-82767560.
E-mail address: zhangxz74@126.com.

摘要

依据电磁波传播与损耗原理, 设计了具有阻抗渐变结构的三层水泥基平板吸波体。面层由掺加 10%的橡胶粉砂浆组成, 孔隙率的提高易于实现与空气波阻抗匹配; 底层为强损耗体, 由高掺量的铁氧体及碳纤维板组成, 形成较大的微波损耗; 中间层为过渡层, 构成从面层、中间层、底层的阻抗渐变结构。采用铁氧体粉与碳纤维按一定比例混合, 具有较强的电磁损耗能力。实验结果表明, 8-18 GHz 频率范围内, 三层水泥基吸波结构反射率均小于-10 dB, 可以满足一般建筑物的电磁防护。

关键词: 水泥基复合材料; 铁氧体; 阻抗匹配; 微波吸收性能; 反射率

1. 前言

吸波材料是指可以将入射电磁波转换成热能或其它形式的能量而耗散掉, 或使其因干涉而消失的一类功能材料[1]。电子技术的迅猛发展, 给社会和人类生活带来快捷和方便的同时, 也使空间电磁波辐射越来越严重。电磁波辐射造成的电磁污染, 不仅会影响各种电子设备的正常运转, 而且严重危害人体健康; 更为严重的是, 电磁信息泄密对国家政治、军事以及经济信息的安全会带来极大的危害。因此, 电磁波吸收材料的研究和开发在人类生产、生活和国防建设中均占有重要的地位。水泥基复合材料是目前用量最大一种建筑材料, 具有价格低廉、强度高、耐久性好等优点, 对其电磁屏蔽与吸收性能的开发和利用, 将会对防止电磁干扰、电磁污染和保障环境的电磁安全提供了一条新途径。近几年, 国内外对水泥基电磁屏蔽与吸收材料的研究尤为活跃[2-5]。

目前, 在诸多种类的吸波材料中, 铁氧体是研究比较成熟、应用比较广泛的一种吸波材料, 铁氧体一般是指铁族的其他一种或多种适当的金属元素复合而成的氧化物。铁氧体的吸波性能源于其既有亚铁磁性又有介电性能, 其相对磁导率和相对电导率均呈复数形式, 它既能产生介电损耗又能产生磁致损耗, 因此铁氧体吸波材料具有良好的微波性能。国内许卫东[6]、午丽娟, 等[7]尝试将铁氧体加入水泥中以制备具有电磁波吸收作用的水泥基复合材料。张秀芝, 等[8,9]设计并了双层水泥基吸波体, 与单层水泥基吸波平板相比较, 双层水泥基吸波体拓宽了材料的电磁波吸收频带, 提高了吸波性能。Toshihiro Yamanet 等使用铁氧体作为吸波剂, 对混凝土墙和玻璃墙进行多层结构设计, 制备出在 VHF 和 UHF 小于-14 dB 的宽频吸波体, 并应用于高层建筑上以消除电磁波对电视信号的干扰 [10]。

由于水泥基材料自身具有较高的介电常数, 因此反射系数较高, 且铁氧体一般只在较窄的范围内具有较高的吸收性能, 本文主要研究了采用阻抗渐变式结构, 使用铁氧体与碳纤维相结合, 制备出了一种在较宽频带中 (X 和 KU) 具有较高吸波性能的三层状水泥基材料, 以期使其可以用于建筑物的电磁防护。

2. 实验内容

2.1. 三层吸波结构

带金属板衬底的三层结构吸波体示意图如图 1 所示。当电磁波垂直入射到材料表面时, 其功率反射系数 R 表示为 [11]:

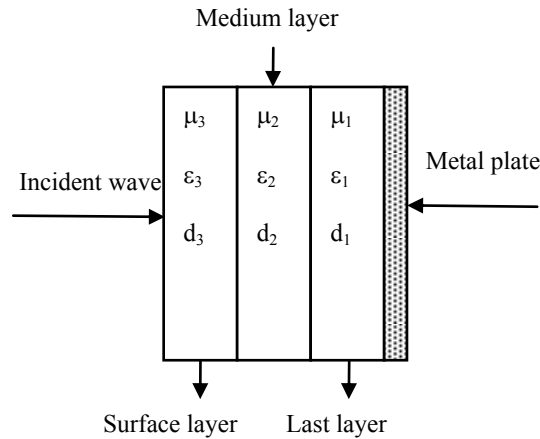


图 1 三层吸波体结构示意图 Fig1. Diagrammatic sketch of three-layer absorber

$$R = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = \eta_3 \frac{Z_{in2} + Z_3 \operatorname{th}(\gamma_3 d_3)}{\eta_3 + Z_{in2} \operatorname{th}(\gamma_3 d_3)} \quad (2)$$

$$Z_{in2} = \eta_2 \frac{Z_{in1} + Z_2 \operatorname{th}(\gamma_2 d_2)}{\eta_2 + Z_{in1} \operatorname{th}(\gamma_2 d_2)} \quad (3)$$

$$Z_{in1} = Z_1 \operatorname{th}(\gamma_1 d_1) \quad (4)$$

$$\gamma_n = j\omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \mu_n \epsilon_n} = j\omega \sqrt{\mu_n \epsilon_n} \quad n = 1, 2, 3 \quad (5)$$

其中, Z_{in} 、 Z_{in2} 、 Z_{in1} 分别为从吸波体表面 (即面层表面)、中间层表面、底层表面的垂直输入波阻抗。 η 和 γ 为每一层特性阻抗和波的传播常数; Z_0 为自由空间的波阻抗; ϵ_n 和 μ_n 为每一层的相对介电常数和相对磁导率。

2.2. 原材料及配合比

水泥: 江南小野田 P·II 52.5; 橡胶粉: 天津异彩橡胶有限公司生产, 细度为 40 目。高效减水剂: 苏州弗克建材有限公司生产的聚羧酸系粉剂。碳纤维采用上海新兴碳素有限公司生产的 PAN 基短切碳纤维, 直径 $7\mu\text{m}$, 长 10mm , 密度 1.77g/cm^3 。金宁三环富士通生产的尖晶石型 FP 锰锌铁氧体粉, 平均粒径分别为 $17.6\mu\text{m}$ 。

表 1 每一层的配合比 Table 1 Mix proportion of each layer

	C	w/c	B/S	A/%
A	1	0.3	1:1.5	RG40 10%(取代砂)
B	1	0.3	1:1.5	FP 20%
C	1	0.3	1:1.5	CFR 0.5% +30% FP

Note: C, w/c, B/S, CFR and A stand for cement, the ratio of water to cement, the ration of blender to sand, carbon fiber and admixture, respectively.

表 2 每层材料组成及厚度 Table 2 Material composition of each layer and thickness

Sample	Surface (matched) layer		Second layer		Last layer	
	Mix proportion	Thickness/mm	Mix proportion	thickness/mm	Mix proportion	thickness/mm
1	A	10	B	10	C	10
2	A	5	B	15	C	10

为减少水泥基体的差异对实验结果的影响，本实验采用统一的水泥砂浆配合比：水泥：砂：水的质量比为：1:1.5:0.3；减水剂用量为水泥质量的 0.5%，铁氧体粉掺量为水泥质量的 30%，橡胶粉砂浆是以橡胶粉取代砂子质量百分比进行计算。将称量好的原材料，倒入胶砂搅拌机中搅拌，使其均匀混合，再加入所需的水和高效减水剂，继续搅拌至所需流动度后将混合料倒入 180 mm ×180 mm×30 mm 的钢模中，根据需要制填满模具后置于振动台上振动 1 min，刮平试样表面，再把试样与钢模一起置于养护室内养护 24 h。拆模后，试样在标准条件（温度 20±2 °C，湿度 >90%）养护 28 d。因样品中的自由水对测试有很大的影响，因此样品测试前先在 60°C 下干燥处理。

2.3. 样品的制备及测试

电磁参数的测定采用传输/反射法：将吸波剂与石蜡按一定质量比混合后浇注加工成内外径分别为：3.04 mm 和 7.00 mm 的环形试样，采用 Agilent 公司生产的 PANE8363B 矢量网络分析仪进行测试，测试频率在 2~18 GHz。

吸波材料反射率测试方法依据 GJB2038-94《雷达吸波材料反射率测试方法进行》。采用弓形法反射率测试系统（由信号源，矢量网络分析仪和测试天线系统组成），测试试样在 8~18 GHz 的反射率。

3. 结果与讨论

3.1. 表面层的选择

吸波材料能很好地吸收电磁波应具备两个基本条件下：(1)当电磁波传播、入射到材料表面时，能够最大限度地使电磁波进入到材料内部，以减少电磁波在材料表面的直接反射，即阻抗匹配；(2)当电磁波一旦进入材料内部，并在内部传播，能够迅速并几乎全部地将其衰减掉，即最大能量损耗[12]。

阻抗匹配性是电磁波损耗材料基本要求，若要达到表面反射为零，要求材料表面阻抗与自由空间阻抗相等，即要求在整个频率范围内介电常数 ϵ_r 与磁导率 μ_r 相等，这是很难做到的。在匹配设计时一般采用使材料表面介质的特性尽量接近于空气的性质，从而达到使材料表面反射尽量小。

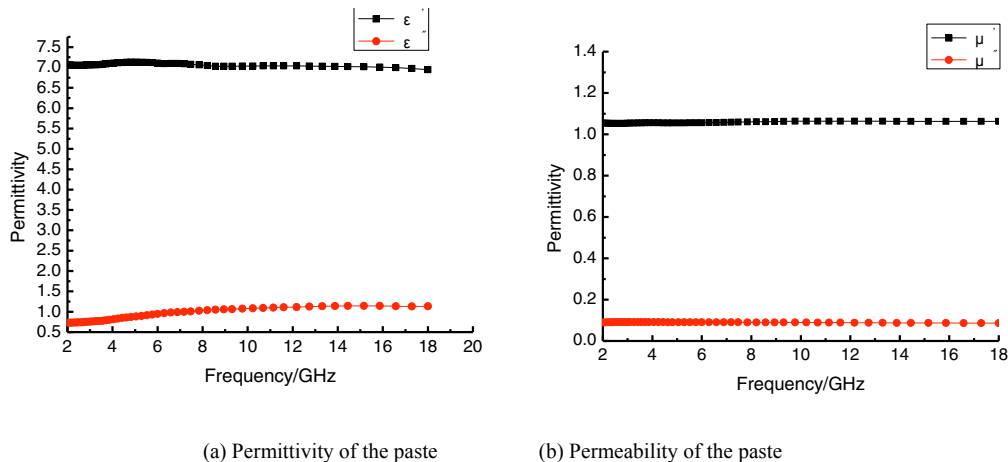


图 2 硬化水泥浆的电磁参数 Fig. 2 Electromagnetic parameters of cement paste with 0.3 w/c

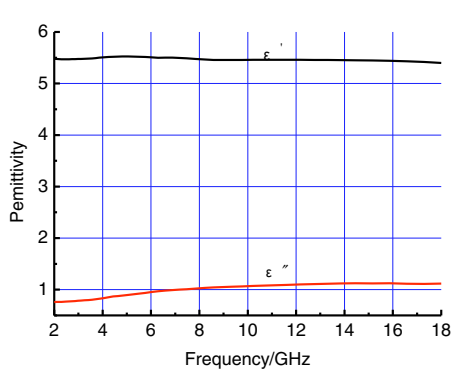
由图 2 可知，与自由空间相比，硬化水泥基浆体具有较高的介电常数，因此为使材料表面与空间相匹配，需降低水泥基材料的介电常数。橡胶粉是一种橡胶废料，在混凝土中掺入橡胶颗粒，不仅可以提高混凝土的韧性和抗冻性，同时还增加了其引气性。Khatib 和 Bayomy 做了许多关于橡胶混凝土的研究工作表明：由于橡胶微粉是非极性分子容易在粗糙的表面吸附空气，因此，橡胶粉掺量越大，混凝土含气量越高，自重越小[13,14]。因此本实验采用橡胶粉水泥砂浆作为表面层材料。

由汞压入法（MIP）测得水灰比为 0.3 时，硬化水泥净浆、砂浆及掺加 10%橡胶粉的砂浆的孔隙率见表 3。

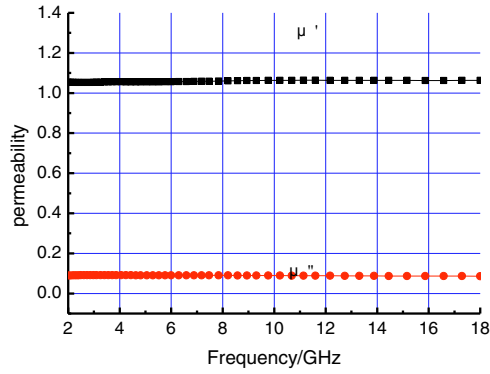
表 3 基体的孔特征 Table 3 Pore characteristic of matrix

Sample	Porosity/%	Mean/nm	Media/nm
paste	9.082	26.1	38.7
mortar	12.95	29.0	57.4
Mortar (RB)	22.84	88.6	2263.6

由表 3 可以看出，橡胶粉掺入可以使总砂浆内部的孔隙率有很大的提高，且平均孔径与中值孔径也均有较大的提高，由硬化浆的电磁参数及砂浆内的孔隙率，根据等效媒质理论^[10]计算得普通砂浆及橡胶砂浆的介电常数如图 3 和图 4。

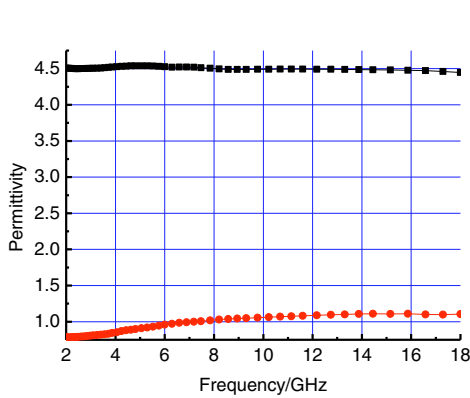


(a) Permittivity of mortar

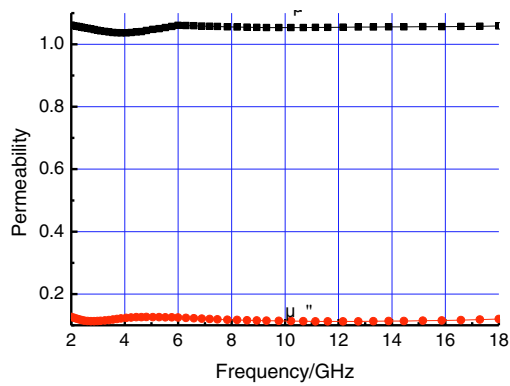


(b) Permeability of mortar

图 3 $w/C=0.3$ 的砂浆的电磁参数 Fig. 3 Electromagnetic parameters of cement paste with 0.3 w/c



(a) Permittivity of mortar with 10% rubber powder



(b) Permeability of mortar with 10% rubber powder ferrite

图 4 橡胶砂浆的电磁参数 Fig. 4 Electromagnetic parameters of mortar with 10% rubber powder

由图 3 和 4 可知，当砂浆中引入橡胶粉后，砂浆的介电常数降低，而磁导率变化不大。这主要是橡胶粉砂浆的孔隙率较普通砂浆增加而引起的。

图 5 所示为水灰比相同的情况下，不同水泥基样品在相同频率下对电磁波的反射率。由图中可以看出，水泥净浆的反射系数大于砂浆的。这是由于材料内部不同的孔隙率决定的，在相同水灰比的情况下，硬化水泥净浆内部结构相对均匀，孔隙率较小，所以与自由空间相比，硬化水泥净浆表面阻抗较大，由于材料表面阻抗的不匹配，使得样品的反射率增加。当掺入集料后，基体中将会引入部分空气，随着集料尺寸和数量的增加，水泥基体中的含气量也相应地增加，因此在相同 w/c 下，硬化水泥砂浆的平均反射率比水泥净浆和砂浆相对有所降低。因此，选取橡胶粉砂浆作为层状吸波材料的表面层具有一定的可行性。

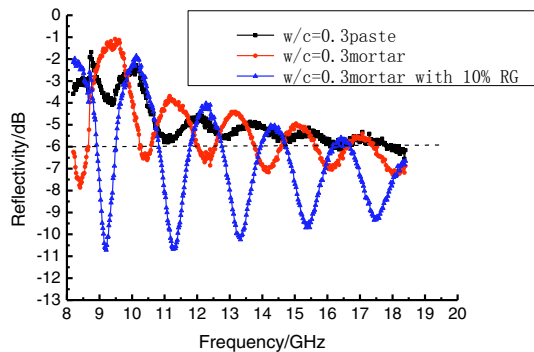


图 5 三种不同基体的反射率 Fig.5 Reflectivity of different cement matrix

3.2. 过渡层及底层的选择

以石蜡为粘结剂，将铁氧体与其充分混合后制成试样，测试粉末的填充量为 75wt%，铁氧体的电磁参数测试结果如图 6 所示。

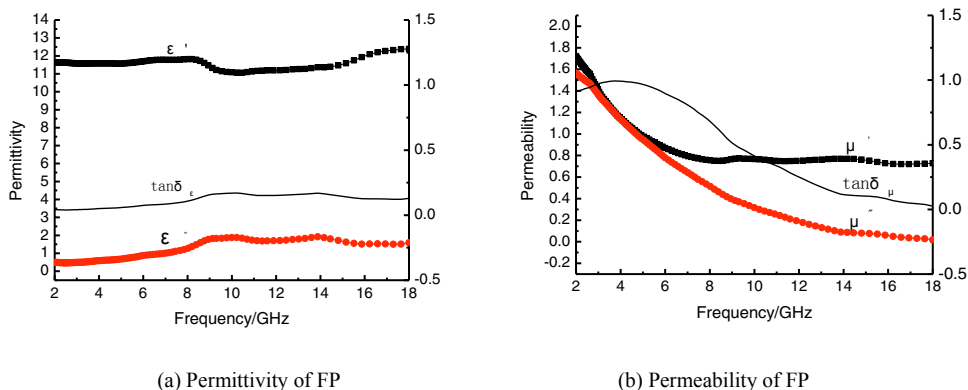


图 6 FP 铁氧体的电磁参数 Fig.6 Complex electromagnetic parameters of FP ferrite

由图 6 可知，FP 型铁氧体的介电常数的实部与虚部均较高；而且磁导率的实部和虚部也较高，随着频率的增加磁导率下降，因此 FP 作为微波吸收剂的吸波机理应当是兼具介电损耗与磁损耗的特点。铁氧体是一种既有一定介电常数和介电损耗、又有一定磁导率和磁损耗的双复合介质。它除了具有一般电介质材料的欧姆损耗、极化损耗、离子和电子共振损耗外，还具有铁氧体特有的畴壁共振损耗、磁矩自然共振损耗和粒子共振损耗。在微波波段把铁氧体作为吸收剂主要是利用了它的畴壁共振和自然共振损耗。因此，铁氧体的吸波机理分别为介电损耗和磁滞损耗 [15]。

由于铁氧体粉比水泥浆体具有更高的介电常数和磁导率，因此当将 FP 铁氧体加入水泥基材料时，使水泥基材料自身的电性能发生了改变，增加了其对微波的损耗。如图 7 所示，当水泥基体中加入 FP 铁氧体，介电常数随之增加。

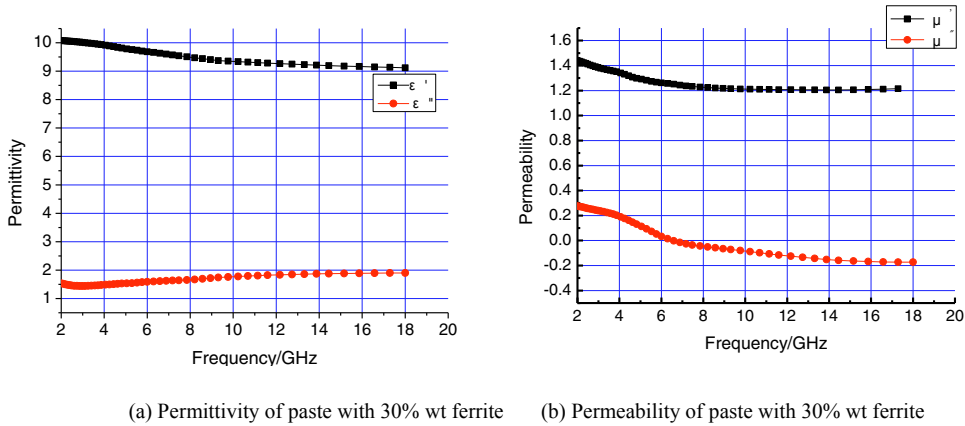


图 7 掺加 30%铁氧体的电磁参数的硬化水泥静浆的电磁参数 Fig. 7 Electromagnetic parameters of cement paste

3.3. 三层吸波材料的反射率

三层吸波材料设计使面层、过渡层及底层的介电常数及磁导率均有一定的增加，呈现渐变结构，使材料在较高的频率范围具有较高的吸收性能。三层水泥基平板材料反射率测试结果如图 8 所示。

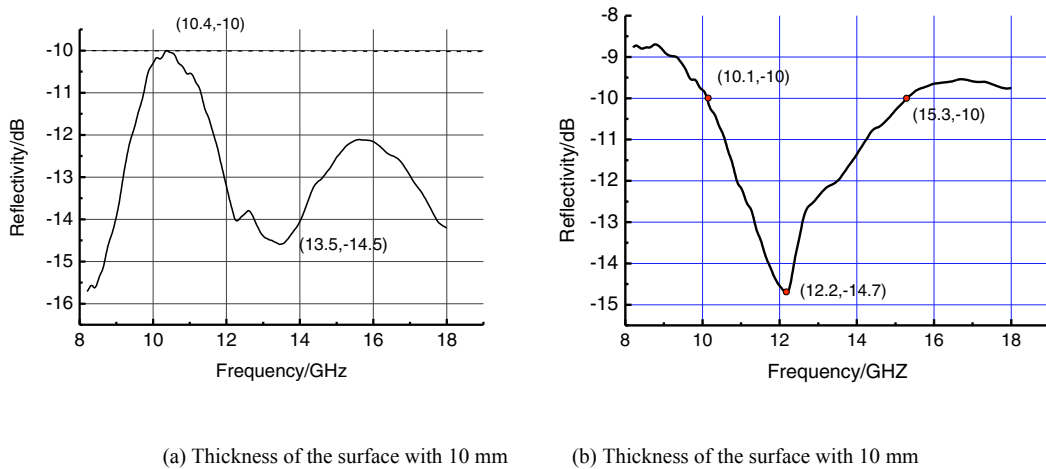


图 8 三层水泥基吸波材料的反射率 Fig.8 Reflectivity of three-layer absorber

由图 8 可知，采用以橡胶粉砂浆作为匹配层，实现了与自由空间波阻抗相匹配，使入射来的电磁波大部分进入吸波材料而被损耗。中间层由掺加铁氧体的水泥砂浆组成，因为铁氧体具有较大的磁导率和介电常数，兼具有电损耗和磁损耗性能。底层由较高掺量的铁氧与碳纤维组成，兼具磁损耗与电损耗，构成从面层到底层的过渡结构碳纤维作为导电材料，还可形成半波谐振子与入射电磁波谐振而产生谐振感应电流，形成较大的损耗。三层水泥基吸波体反射系数测量结果表明，在 8~18 GHz 频率范围内，反射率在-10 dB 以下。

4. 结论

1. 橡胶粉可以在砂浆中引入气体，使材料的孔隙率增加，降低材料的介电常数，从而改善材料表面的阻抗匹配性能；
2. 由匹配层、过渡层和强损耗层组成的三层水泥基吸波体，在 8-18 GHz 频率范围内，反射率在 -10 dB 以下，厚度为 30 mm，具有良好的吸波性能。
3. 匹配层使入射来的电磁波尽可能多地进入材料内部，底层为强损耗层，极大地损耗入射来的电磁波能量，中间层形成由表面层到底层的电磁常数梯度过渡，兼具损耗的功能。

References

- [1] Zhou XW. *Functional Materials*, Beijing: Beijing University of Technology Press; 2002, p. 236-262.
- [2] Guan HT, Liu SH, Duan YP, et al. Cement based electromagnetic shielding and absorbing building materials. *Cement & Concrete Research* 2006;**28** (5):468-474.
- [3] Wen SH, Chung D D L. Partial replacement of carbon fiber by carbon black in multifunctional cement- matrix composites. *Carbon* 2007;**45**(3):505-513.
- [4] Wang C, Li KZ, Li HJ, et al. Influence of CVI treatment of carbon fibers on the electromagnetic interference of CFRC composites. *Cement & Concrete Composites* 2008;**30** (6):478-485.
- [5] Ou JP, Gao XS, Han BG. *J Chin Ceram Soc* 2006;**34** (6):901-907.
- [6] Xu WD, Yang Y, Zhang BS, et al. *Ordnance Material Science and Engineering* 2003;**26** (6):6-9.
- [7] Wu LJ, Shen GZ, Xu Z, et al. Eelectromagnetic wave absorbing properties of cement-based composite doped with ferrites and SiC fibers. *Journal of the Chinese Ceramic Society* 2007;**35**(7):904-908.
- [8] Zhang XZ, Sun W, Zhao JF. Microwave absorbing properties of single-layer and double-layer cementitious plates. *Journal of the Chinese Ceramic Society* 2009;**37** (7):1218-1223.
- [9] Zhang XZ, Sun W. Microwave absorbing properties of double-layer cementitious composites containing Mn-Zn ferrite. *Cement & Concrete Composites* 2010;**32**(9):726-730.
- [10] Yamane T, Numata S, Mizumoto T, et al. Development of wide-band ferrite fin electromagnetic wave absorber panel for building wall. *Electromagnetic Compatibility IEEE International Symposium* 2002;**2**:799-804.
- [11] Chung YC, Kim BW, Park DC. *IEEE Transactions on Magnetics* 2000;**36** (4):1188.
- [12] Xing LY. *Stealthy Materials*, Beijing: Chemical Industry Press; 2004, p. 20-21.
- [13] Khatib ZK, Bayomy FM. Rubberized Portland cement concrete. *Journal of Materials Civil Engineering* 1999;**(11)**:206-213.
- [14] Segre J. Use of tire rubber particles as addition to cement paste. *Cement and Concrete Res* 2000;**30** (9):1421-1425.
- [15] Li JL, Chen KH, Fan LQ, et al. Current status and developments in radar absorbing materials. *Journal of Functional Materials* 2005;**36**(8):1151-1154.