

文章编号:1005-0523(2015)03-0103-05

掺石墨水泥基复合材料电磁波吸收性能研究

邱静静¹, 关博文², 丁冬海³, 张宏超¹

(1.同济大学道路与交通工程教育部重点实验室,上海 201804;2.长安大学材料科学与工程学院,陕西 西安 710061;3.西安建筑科技大学材料与矿业学院,陕西 西安 710055)

摘要:以水泥净浆为基体、高纯石墨粉为电磁波吸收剂,制备了掺石墨水泥基复合材料。采用矩形波导法测试不同石墨掺量下的水泥基复合材料的电磁参数,并基于传输与阻抗理论计算得到试验样品的反射损耗 R_L ,另外又定义了损耗因子 $\tan \delta$,最后根据广义匹配定律定义了 M 值。结果表明,15%石墨的水泥基复合材料低频段具有较高的介电常数,且其在吸波层厚度为5 mm时,出现两个吸收峰,分别为 $R_L=-34.9$ dB和 $R_L=-53.75$ dB,反射损耗 $R_L < -10$ dB的频带达到0.43 GHz(3.62~3.95 GHz),有效吸收频带较窄。此外,石墨粒径组成尺寸对掺石墨水泥基复合材料吸波能力有一定影响。

关键词:石墨;水泥基复合材料;吸波性能;除冰

中图分类号:U414;TB34

文献标志码:A

目前,国内传统的道路融雪除冰方法主要有人工除雪法、机械除雪法和融雪剂融化法等,但这些被动方法不仅效率低、成本高,使路面的维修费用增加,而且易对道路路面以及自然环境产生破坏。因此,亟需一种环保、高效和节能的新型融雪除冰技术在道路路面与机场跑道上应用和推广。随着科研人员和道路工作者对道路融雪除冰的深入研究以及新领域技术的不断拓展,微波加热融雪除冰技术越来越备受关注,而该技术首先要解决的就是吸波材料问题。吸波材料是隐身材料中研究最多、发展最快的材料^[1],而且雷达隐身技术对吸波材料的迫切要求已经成为吸波材料研究最主要的推动力^[2]。此外,电子器件造成的电磁污染也已经成为世界性公害,不仅影响设备的正常工作,而且直接威胁人类的健康,成为世界第4大污染^[3],联合国人类环境会议也已将其列为环境保护项目之一^[4]。

国内外已研究并应用于吸波材料的吸波剂达几十种之多,有些已应用到实际工程中,取得较好的效果。当前应用与研究比较普及的吸波剂主要有下面几类:铁氧体吸波剂、纳米吸波剂、金属与合金微粉吸波剂、纤维类吸波剂、导电聚合物吸波剂、手性吸波剂等。石墨用作水泥基屏蔽材料已有一些研究,但都局限于利用其高电导率制备反射型屏蔽材料。石墨是一种电损耗型吸波材料,具有片层状结构、化学惰性、结构性高和耐高温性好,能很好地减少雷达和红外波信号^[5],并且质量轻,能减少涂层质量,但目前报道少。Wang等对石墨进行表面氧化,大幅度提高了吸波频宽^[6]。将以石墨作为吸波剂,测试吸波层在2.6~4 GHz频段的吸波性能。

1 实验

1.1 实验材料

水泥(陕西秦岭水泥(集团)股份有限公司生产的秦岭牌P.O 42.5)、高纯石墨粉、普通自来水等。

收稿日期:2015-03-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51308062);中国博士后科学基金资助项目(2013M540726);中央高校基本科研业务资金资助项目(2014G1311084)

作者简介:邱静静(1989—),女,硕士研究生,研究方向为道路与机场工程。

通讯作者:张宏超(1975—),男,教授,博士,研究方向为道路材料路面设计。

1.2 实验仪器

水泥净浆搅拌机、烘干箱、电子称、钢模、烧杯、纸杯、手套、隔离剂、玻璃板、矢量网络分析仪(Agilent Technologies E8362B)等。

1.3 试样制备

将高纯石墨粉以质量分数5%, 10%, 15%取代水泥,在室温下与水泥充分干混,然后将已制备的混合物与水在水泥净浆机中进行混合。在混合完全后,将其装入钢模中,振动密实,并将表面抹平,在20℃的标准养护箱中固化成型,24 h后脱模,并在水中养护21 d后烘干待测。用矢量网络分析仪进行测试(测试波段为S波段),得到样品的电磁参数。最后,根据数据作图,通过图像对比,可以直观地得出高纯石墨粉改善水泥吸波性能的程度,并以此作为水泥路面吸波性能设计的指导条件。试验水灰比为0.45。

1.4 试验评价指标

理想吸波材料的基本要求是具有良好的表面阻抗匹配特性与衰减特性^[7]。研究吸波材料的重要参数有

$$\text{介电常数 } \varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1)$$

$$\text{磁导率 } \mu = \mu' - j\mu'' \quad (2)$$

式中: ε' 、 μ' 分别为吸波材料在电场和磁场作用下产生的极化或磁化程度的变量; ε'' 为在外加电场下,材料电偶矩产生重排引起损耗的量度; μ'' 为在外加磁场作用下,材料磁偶矩产生重排引起损耗的量度。根据电动力学,对介质而言,承担着电磁波吸收功能的是电导率和磁导率的虚部 ε'' 和 μ'' ,它们引起能量的损耗。

入射到材料表面的电磁波,主要与材料发生反射、吸收、透过3种作用。电磁波的吸收是一个通过吸波材料把外界电磁波能量转换为热能或其他能量形式的大致过程,吸波材料的吸波性能通常用(3)与(4)表示^[7-8]:

$$R_L = -20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (3)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh \left(j \left(\frac{2\pi f t}{c} \right) \sqrt{\mu \varepsilon} \right) \quad (4)$$

式中: R_L 表示反射损耗,dB; Z_{in} 表示入射波在自由空间与材料界面处的阻抗; Z_0 为入射波在自由空间的阻抗; μ 与 ε 分别表示材料复磁导率与复介电常数; c 为光速; t 为材料厚度; f 为电磁波入射频率^[8]。反射损耗 R_L 为负数,其绝对值越大,电磁波吸收能力越好。一般情况下,当 $R_L = -10$ dB时,吸波材料损耗电磁波能量的90%,此时认为吸波材料开始具有良好的吸波性能,且把 $R_L < -10$ dB时的入射频率范围称为有效工作频宽。

另外定义,介质损耗角 δ ,工程上常用损耗正切 $\tan \delta$ 来表示介质的损耗特性,其定义为复介电常数或复磁导率的虚实部之比。其中,复介电常数的虚实部之比定义为介电损耗因子(或损耗正切) $\tan \delta \varepsilon$,复磁导率的虚实部之比定义为磁损耗因子 $\tan \delta \mu$,即

$$\tan \delta = \tan \delta \varepsilon + \tan \delta \mu = \varepsilon''/\varepsilon' + \mu''/\mu' \quad (5)$$

由式(5)可知, $\tan \delta$ 随 ε'' 和 μ'' 的增大而增大。也即,材料的 ε'' 、 μ'' 和 $\tan \delta$ 越大,吸波性能越好^[9-11]。

2 结果与讨论

2.1 掺石墨水泥基复合材料电磁参数

图1为不同石墨掺量的水泥基复合材料 ε' 和 ε'' 测试结果。图1(a)显示,试验样品的复介电常数实部 ε' ,随着测试频率的增加基本上保持不变,随着石墨含量的增加而增大,特别是15%掺量时增幅高达7,此时 ε' 达到15.72~17.57。图1(b)显示,试验样品的复介电常数虚部 ε'' ,随着测试频率的增加基本上保持不变,随

着石墨含量的增加而增大,同样在15%掺量增幅高达3.5,此时 ε'' 达到3.75~5.08。

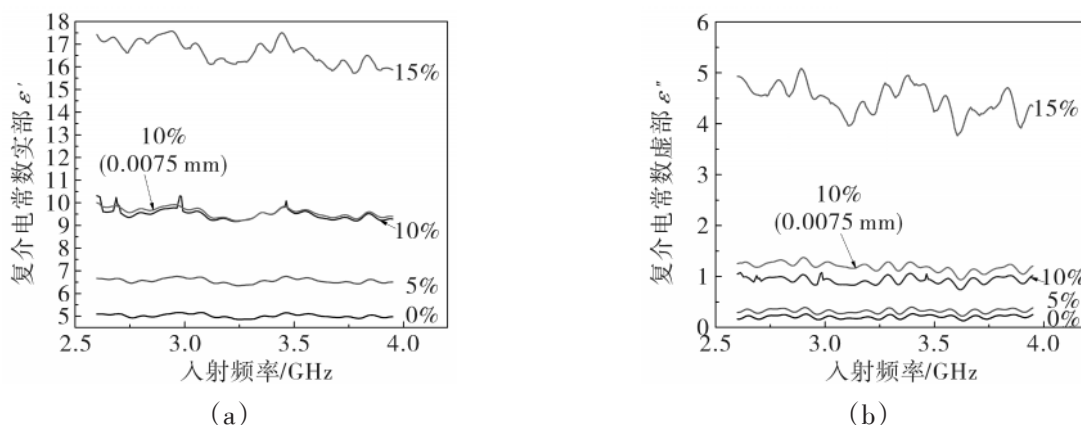


图1 不同石墨掺量水泥基复合材料的复介电常数

Fig.1 Complex permittivity of the cement-based composites with different graphite contents

图2为不同石墨掺量的水泥基复合材料 μ' 和 μ'' 测试结果。图2(a)显示,试验样品的复磁导率实部 μ' ,随着测试频率的变化在中值1附近上下波动,随着石墨含量的增加基本维持在1。图2(b)显示,试验样品的复磁导率虚部 μ'' ,随着测试频率的变化在中值0.01附近上下波动,随着石墨含量的增加基本维持在0.01。由此可见,石墨几乎不表现磁性,或者说呈现极弱的磁性。

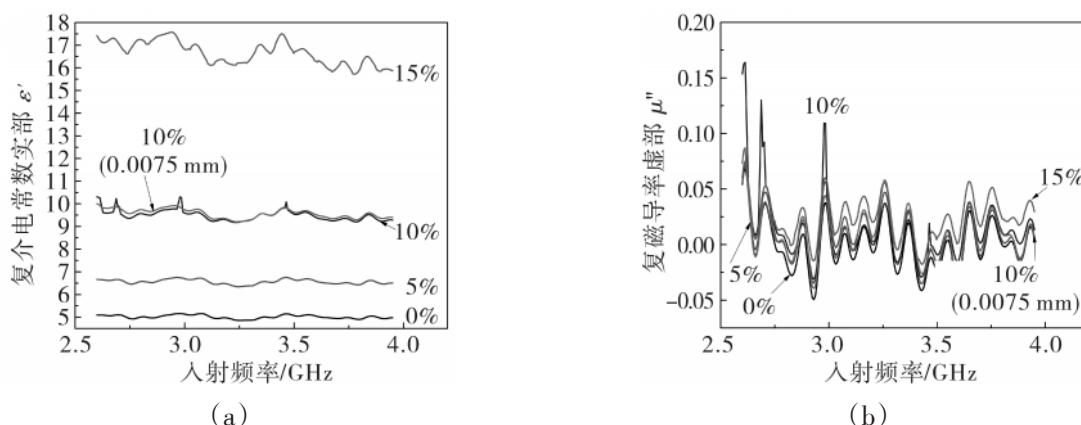


图2 不同石墨掺量水泥基复合材料的复磁导率

Fig.2 Complex permeability of the cement-based composites with different graphite contents

为了研究石墨粉粒径组成对水泥基复合材料吸波性能的影响,又增设了过0.075 mm筛和不过筛石墨粉的对比试验,石墨粉掺量选择10%。图1显示,细粒径组成的石墨粉对复介电常数实部 ε' 没有什么影响,但能一定程度的增大复介电常数虚部 ε'' 。图2显示,细粒径组成的石墨粉对复磁导率实部 μ' 和虚部 μ'' 均没有什么影响,这是因为石墨是电导型吸波剂,改变粒径组成并不能改变其电磁本质。

2.2 掺石墨水泥基复合材料吸波性能

根据传输线理论与阻抗匹配理论,由式(3)和(4)可知,反射损耗 R_L 是自由阻抗 Z_0 、复介电常数 ε 、复磁导率 μ 、光速 c 、吸波层厚度 t 、电磁波入射频率 f 的复合函数。对于既定掺量的某种吸波剂而言, Z_0, ε, μ, c 是确定的,只能通过调整电磁波入射频率 f 或者吸波层厚度 t 以使反射率 R_L 最优。经计算、调整得到的吸波层厚度如表1所示。由表1可以看出,石墨掺量在10%以下时,吸波层厚度均为10.5 mm,且粒径组成对其并不产生影响,而在石墨掺量为15%时,吸波层厚度明显降低,厚度为5 mm。

表1 不同石墨掺量水泥基复合材料的电磁波吸收层厚度

Tab.1 Electromagnetic wave absorbing layer thickness of the cement-based composites with different graphite contents

石墨掺量/%	吸波层厚度/mm
0	10.5
5	10.5
10	10.5
15	5.0
10(0.075 mm)	10.5

基于上述结果,计算了各掺量分别在其吸波层厚度下的反射损耗 R_L 作图3。由图可知,随着测试频率的增加,5%石墨量试验样品的反射损耗基本上保持在-2.5 dB;10%石墨量试验样品在2.61 GHz处产生第1个吸收峰($R_L = -18.34$ dB),在2.69 GHz出现第2个吸收峰($R_L = -13.18$ dB),除此之外,在整个测试频段范围内反射损耗 R_L 基本保持在-10 dB以上;15%石墨量试验样品在3.81 GHz处产生第1个吸收峰($R_L = -34.9$ GHz),在3.85 GHz处产生第2个吸收峰($R_L = -53.75$ dB), $R_L < -10$ dB的带宽为0.43 GHz(3.62 ~ 3.95 GHz)。

依据不同石墨掺量的水泥基复合材料电磁参数经计算得到其吸波损耗因子,如图4所示。图4(a)显示,试验样品的电损耗因子 $\tan \delta_e$ 随着测试频率的增加基本上保持不变,随着石墨含量的增加而增大,特别是15%掺量时增幅达到0.16,此时 $\tan \delta_e = 0.26$ 。另外,石墨粒径组成越小, $\tan \delta_e$ 越大。图4(b)显示,试验样品的磁损耗因子 $\tan \delta_m$ 随着测试频率的变化在中值0.01附近上下波动,随着石墨含量的增加基本维持在0.01。这时,石墨粒径组成并不影响 $\tan \delta_m$ 。这和之前得出的结论是一致的,即石墨是一种电损耗型吸波剂,几乎不表现磁性,或者说呈现极弱的磁性。

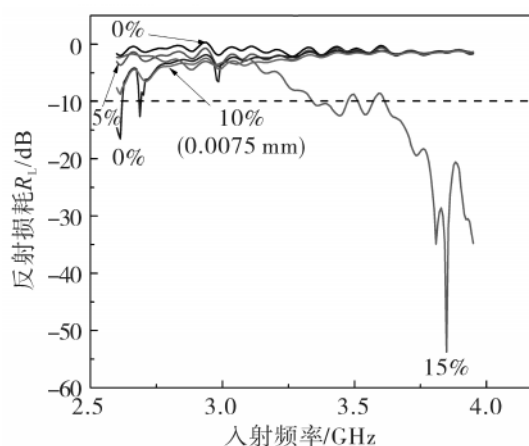
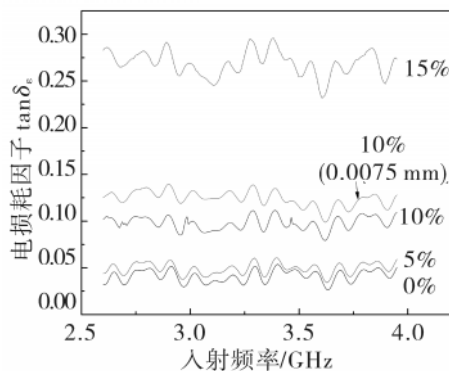
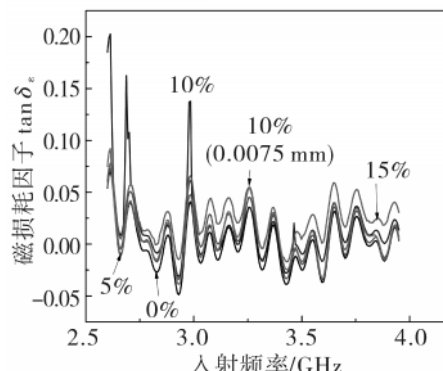


图3 不同石墨掺量水泥基复合材料的反射损耗

Fig.3 Reflection loss for the cement-based composites with different graphite contents



(a)



(b)

图4 不同石墨掺量水泥基复合材料的损耗因子

Fig.4 Loss factor of the cement-based composites with different graphite contents

根据广义匹配定律有: $\varepsilon'\mu''-\varepsilon''\mu'=0^{[12]}$,当材料满足这一关系时可达最低甚至无反射。令 $M=|\varepsilon'\mu''-\varepsilon''\mu'|$,从极限的角度出发可认为广义匹配定律实际上是 M 无限逼近于零的情况,即 M 越靠近于零,匹配度越好。根据这一原则,计算5%,10%,15%与10%(0.075 mm)石墨掺量样品的 M 值如图5所示。由图可知,试验样品的 M 值,随着测试频率的增加而在中值附近上下波动,随着石墨含量的增加而增大。由此可以得知,掺石墨水泥基复合材料的阻抗匹配度不受频率的影响,而是与吸波剂石墨的含量有关,石墨含量越高,匹配度减弱。理想吸波材料的基本要求:①自由空间与材料表面的阻抗匹配,以减少电磁波的反射,要求材料的介电常数和磁导率接近;②进入材料内部的电磁波能尽可能多地被损耗,要求材料具有足够大的电损耗或者磁损耗,即具有足够高的介电常数和磁导率^[13]。而现实中,这两方面却是恰恰相反的,无法同时得到满足,而我们所追求的则是尽可能地缩小波阻抗差。因此,石墨在水泥中的掺量会存在一个最佳值。

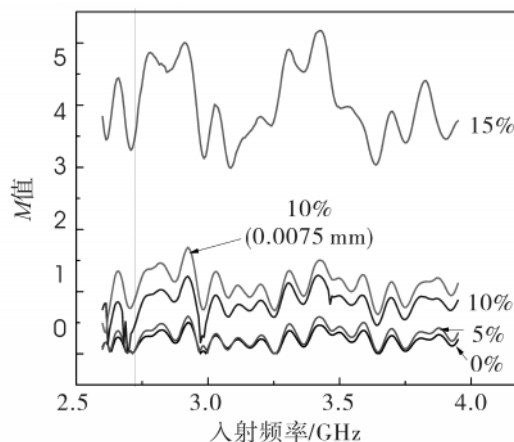


图5 不同石墨掺量水泥基复合材料的 M 值

Fig.5 M value of the cement-based composites with different graphite contents

3 结论

- 1) 掺15%石墨水泥基复合材料在低频段(S段)具有较高的介电常数,表现出明显的电损耗。
- 2) 试验样品在石墨量为15%、吸波层匹配厚度为5 mm时,可以在3.62~3.95 GHz频率范围内具有良好的电磁波吸收能力。值得注意的是,在低频段测试时,有效的吸波频段仅为0.43 GHz,较窄,需要进一步调整石墨掺量或者测试频段。
- 3) 石墨粒径组成尺寸对掺石墨水泥基复合材料吸波能力有一定影响。

参考文献:

- [1] 沈国柱,徐政,张先如.铁氧体和碳纤维双层复合材料吸波性能研究[J]. 同济大学学报:自然科学版, 2008, 36(3): 379-382.
- [2] 董长军,胡凌云,管有助. 聚焦隐身战机[M].北京: 蓝天出版社, 2005:21-50.
- [3] 孟超,高燕,于淼,等. 城市电磁辐射污染的产生与危害[J].安全, 2005(5):29-33.
- [4] KÖNIG, HERBERT L. Biologic effects of environmental electromagnetism [M]. New York: Springer Verlag, 1981:247-271.
- [5] GÖKEMEIJER N J, PENN R L, VEBLEN D R, CHIEN C L. Exchange coupling in epitaxial CoO/NiFe bilayers with compensated and uncompensated interfacial spin structures [J]. Physical Review B, 2001(63):1-4.
- [6] WANG CHAO, HAN XIJIANG, XU PING, et al. The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material [J]. Applied Physics Letters, 2011,98(7):1-3.
- [7] HUO JIA, WANG LI, YU HAOJIE. Polymeric nanocomposites for electromagnetic wave absorption [J]. Journal of Materials Science, 2009,44(15):3917-3927.
- [8] 陈雪刚,叶瑛,程继鹏. 电磁波吸收材料的研究进展[J].无机材料学报, 2011,26(5):449-457.
- [9] 阳开新. 铁氧体吸波材料及其应用[J].磁性材料及器件, 1996,27(3):19-23.
- [10] 巩晓阳,董企铭. 吸波材料的研究现状与进展[J].河南科技大学学报, 2003,24(2):19-22.
- [11] 李黎明,徐政. 吸波材料的微波损耗机理及结构设计[J].现代技术瓷, 2004(2):31-34.
- [12] 秦柏,秦汝虎,金崇君. "广义匹配规律"的论证及在隐身材料中的应用[J].哈尔滨工业大学学报, 1997,29(4):115-117.
- [13] 丁冬海,罗发,周万城,等. 高温雷达吸波材料研究现状与展望[J].无机材料学报,2014,29(5):461-469.

(下转第132页)

On the Unicyclic Bipartite Graphs of Maximal Laplacian Spectrum with Given Maximum Degree

Lin Guoguang, Song Haizhou

(School of Mathematical Sciences, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: By considering the effect of adding and grafting edges to a graph on the Laplacian spectral radius, this paper studies the properties of maximal Laplacian spectrum unicyclic bipartite graphs with order n and the given maximum degree $\Delta > 2$, and concludes that the component of the normalized Laplacian vector which has the largest absolute value is corresponding to a vertex of degree Δ , and this vertex is on the circle.

Key words: unicyclic bipartite graph; maximal degree; Laplacian spectral radius; grafting; vector

(责任编辑 姜红贵)

(上接第 107 页)

Electromagnetic Wave Absorption Performance of the Cement-based Composites with Graphite

Qiu Jingjing¹, Guan Bowen², Ding Donghai³, Zhang Hongchao¹

(1.Key Laboratory of Road and Traffic Engineering of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201800, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China; 3.College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In this study, the cement-based composites were prepared with cement paste as matrix and graphite powders as electromagnetic wave absorbent material. The electromagnetic parameters of composites with different graphite contents were tested through the rectangular waveguide method. And the reflection loss was obtained on the basis of the transmission and impedance theory. In addition, the loss factor $\tan\delta$ was also defined. Finally, the M value was given based on the generalized matching law. Results show that the cement-based composites with 15% graphite by weight possess higher permittivity in low frequency. And it is found that two absorption peaks which are -34.9 dB and -53.75 dB respectively appear in the curve of the reflection loss when the electromagnetic wave absorbing layer thickness of the sample above is 5mm. Moreover, the bandwidth of reflection loss less than -10 dB is 0.43 GHz (ranging from 3.62 GHz to 3.95 GHz). However, the effective absorption frequency band of it is still relatively narrow. Furthermore, the particle size of graphite powders also exerts an effect on electromagnetic wave absorption performance of the graphite-filled cement composites.

Key words: graphite; cement-based composites; electromagnetic wave absorption performance; deicing

(责任编辑 刘棉玲)