

掺铁尾矿泡沫水泥复合材料的吸波性能研究

何楠^{1,2} 郝万军^{1,2*} 陈伟鹏² 赵旭²

(1.海南大学材料与化工学院,海口 570228;

2.海南热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室,海口 570228)

摘 要 以海南昌江铁尾矿为掺料,采用物理发泡法制备了泡沫水泥复合吸波材料,研究了铁尾矿用量对材料电磁参数和吸波性能的影响。研究表明:铁尾矿能有效改善水泥的电磁参数,在铁尾矿用量为 150%(wt,质量分数)条件下,厚度为 18mm 的泡沫水泥复合吸波材料,对 2~18GHz 频段的电磁波的最大吸收值为 -22dB,具有较好对电磁波吸波性能。

关键词 铁尾矿,泡沫水泥,电磁参数,吸波性能

Research on absorbing property of iron tailing blended foamed cement composite

He Nan^{1,2} Hao Wangjun^{1,2} Chen Weipeng² Zhao Xu²

(1.College of Materials & Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228;

2.Key Laboratory of Hainan Tropical Island Resources Advanced Materials, Ministry of Education, Haikou 570228)

Abstract Iron tailings in Changjiang, Hainan province was taken as the additive to prepare foamed cement composite material for wave absorbing with the physical foaming method, and the influence of iron tailings amount on electromagnetic parameter and absorbing property of materials were studied. The results showed that the optimum adsorption condition was that iron tailings can effectively improve the electromagnetic parameters of cement. When iron tailings were doped in cement by 150wt% and its thickness was 18mm, The maximum absorption value of electromagnetic waves was -22dB in the 2~18GHz band. The composite had good absorbing property to electromagnetic wave.

Key words iron tailing, foamed cement, electromagnetic parameter, absorbing property

电子设备的大量使用导致城市空间电磁环境的持续恶化,电磁污染不仅对人体健康有较大的危害,还会对信息传导造成干扰^[1]。水泥基吸波材料在吸收电磁污染方面有优异的性能^[2],在军事和民用领域均广泛应用。电磁防护材料除了要具有良好的电磁波吸收性能外,还应具有适宜的生产成本才能广泛地推广使用。

有科研人员以硅灰和粉煤灰^[3]、高铁粉煤灰^[4]及天然的磁铁矿粉^[5-6]作为吸波剂,测试其电磁波吸收性能。由于水泥基吸波材料存在密度及厚度大、吸收频段窄和成本高等缺点,可在水泥中加入多孔集料及其他低介电常数的颗粒来降低复合材料的有

效介电常数^[7-8],改良水泥基材料的匹配特性,采用炭黑包覆聚苯乙烯泡沫(EPS)^[9]、石墨和膨胀珍珠岩^[10]分别与水泥复合,制成具有一定电磁波吸收功能的水泥基材料。

矿物资源的开发利用是人类发展经济的重要手段之一,矿物开采活动带来的废弃物往往会对矿区周边自然环境造成破坏。海南昌江石绿铁矿是亚洲最大的富铁矿,矿区周边产生大量尾矿泥,对矿区生态环境带来负面影响,金属尾矿泥的有效利用是当前迫切需要解决的环境问题之一^[11]。矿物尾料中由于含有铁或其他金属的氧化物而具有衰减损耗电磁波的作用^[12],并且其来源广泛、价格低廉,是一种

基金项目:国家科技部十二五重大科技支撑项目(2012BAJ02B08-3);科技部创新基金项目(14C26214602911);海南省重大项目(ZDZX2013015)

作者简介:何楠(1994-),男,硕士,主要从事硫氧镁水泥复合功能材料的研究。

联系人:郝万军。

可大量推广使用的吸波材料。

本研究通过分析泡沫水泥对水泥基吸波材料的吸波性能,以海南昌江铁尾矿为掺料,采用物理发泡法制备了发泡水泥吸波材料。研究了发泡水泥的吸波性能,并对铁尾矿的用量、试样厚度对吸波性能进行了分析。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

复合硅酸盐水泥(42.5R,烧失量低于 7.5%,28d 抗压强度不低于 46.2MPa),海南华盛天涯水泥有限公司;铁尾矿,海南昌江;发泡剂(植物蛋白复合材料),河南华泰建材开发有限公司;硬脂酸钙(分析纯),天津市大茂化学试剂厂。

机械搅拌器(MICROSTAR 7.5 型),德国艾卡公司;X 射线荧光光谱仪(XRF,ZSX Primus II 型),日本理学株式会社;微波网络矢量分析仪(AV3629D 型)、矢量网络分析仪(HP8720B 型),四十一研究所。

1.2 样品的制备

泡沫水泥复合吸波材料铁尾矿用量及厚度见表 1。按表 1 铁尾矿的用量,称取水泥与铁尾矿不同配合比混合后,采用机械搅拌器(MICROSTAR 7.5 型,德国艾卡公司)进行搅拌,控制水灰比为 1.00:0.35;硬脂酸钙的用量是水泥质量的 2%(wt,质量分数,下同);发泡剂与水的质量配合比为 1:60,样品干密度为 0.80~0.85g/cm³,养护 28d 后,即制得泡沫水泥复合吸波材料。

表 1 泡沫水泥复合吸波材料铁尾矿用量及厚度表

样品编号	铁尾矿用量 ^① /%	样品厚度/mm
1 [#] 、2 [#] 、3 [#] 、4 [#]	0	9、12、15、18
5 [#] 、6 [#] 、7 [#] 、8 [#]	50	9、12、15、18
9 [#] 、10 [#] 、11 [#] 、12 [#]	100	9、12、15、18
13 [#] 、14 [#] 、15 [#] 、16 [#]	150	9、12、15、18

注:①%为 wt,质量分数,下同。

1.3 样品的测试

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF,ZSX Primus II 型,日本理学株式会社)对铁尾矿进行化学成分分析,测试电压 30~60V,测试电流 60~120A。采用微波网络矢量分析仪(AV3629D 型,四十一研究所)对样品的电磁波吸收性能进行测试,测试波段频率为 2~18GHz。采用矢量网络分析仪(HP8720B 型,四十一研究所)对样品进行电磁参数测试,测试

样品是将材料磨成粉末与熔融的石蜡按一定体积配合比混合,在同轴模具中制成厚度为 3~5mm,内径为 3mm,外径为 7mm 的同轴试样,测试频率为 2~18GHz。

2 结果与讨论

2.1 铁尾矿的物质组成分析

铁尾矿主要化学成分及其含量见表 2。从表 2 可知,铁尾矿中含大量低介电常数的二氧化硅(SiO₂),填充至水泥基体后可引导入射电磁波进入材料内部并得到损耗,而铁(Fe)元素以氧化铁(Fe₂O₃)形式分散于矿物相中,形成与磁赤铁矿、赤铁矿等有关的尖晶石形态,可以提升铁尾矿的磁损耗。少量的氧化锆(ZrO₂)等金属氧化物在外界电磁场的作用下可以引发各种极化弛豫损耗,具有一定的介电损耗性能。

表 2 铁尾矿主要化学成分及其含量

化学成分	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O
质量分数/%	2.41	8.92	35.3	1.58
化学成分	CaO	Fe ₂ O ₃	BaO	CO ₂
质量分数/%	3.23	37.2	1.81	6.63

2.2 发泡水泥电磁波吸收性能分析

良好的吸波材料,要与空气有良好的阻抗匹配特性,使入射电磁波最大量进入材料内部损耗。因此,可在结构上对水泥基吸波材料进行阻抗匹配设计,创造特殊的边界条件,使入射电磁波能最大化地进入材料内部进行损耗吸收。中空球体结构的发泡水泥结构示意图见图 1。从图可以看出,发泡水泥的气孔内部由空气填充,外壁是一层均匀的水泥浆体,电磁波在泡沫水泥的单元封闭气孔中折射反射,发生损耗。中空球体结构可等效为球形谐振腔^[13],通过调节发泡水泥孔径径长改变谐振频率,达到对一定频段的电磁波实现较好吸收效果,同时吸波材料应具有一定的力学性能保证其实用性,本

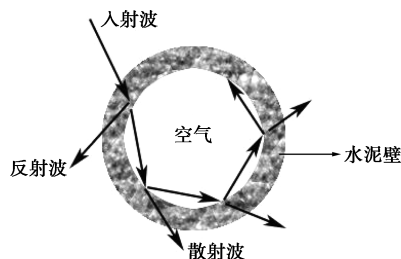


图 1 中空球体结构的发泡水泥结构示意图

研究选用干密度在 $0.8 \sim 0.85 \text{ g/cm}^3$ 之间的泡沫水泥作为研究对象,该密度范围内其力学性能、隔热性能较好,气孔直径在 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 之间^[14-15],电磁波吸收频率为 $2 \sim 18 \text{ GHz}$ 。

2.3 铁尾矿用量对电磁波吸收性能的影响

泡沫水泥是一个比较复杂的多相混合体系^[16],电磁波在材料中的衰减损耗情况极为复杂,难以得到精确解释。电磁波在非均匀介质中所表现出的传播特性通常以有效介质理论来近似来解释^[17]。有效介质理论指出,材料的有效介电常数受材料中的每一组分影响^[18],根据这一理论,在发泡水泥中掺入磁损耗掺料和介电损耗掺料,调节复合材料的电磁参数,可以有效提高材料的电磁波吸收性能^[19]。含大量铁元素矿物的复介电常数实部一般较大,虚部在 $0 \sim 0.2$ 内变化,而复磁导率的实部和虚部均随铁氧体的含量增加而增大^[20-21],因此本研究使用含大量微米、纳米结构的铁尾矿作为掺料调节发泡水泥的电磁参数。在泡沫水泥复合吸波材料的厚度为 18 mm 条件下,泡沫水泥复合吸波材料的电磁波吸收曲线见图 2。从图可以看出,添加铁尾矿后对泡沫水泥吸波材料的电磁波吸收性能有一定的改善作用,随着铁尾矿用量增加,电磁波吸收曲线有整体向下移动的趋势,吸收性能逐渐变好,由于铁尾矿中金属粒子具有较大的比表面积,表面原子数量及其活性大大增加,增加了对入射电磁波的多重反射和散射损耗,增强了材料对电磁波的吸收,表现为掺入铁尾矿样品的吸收峰比没掺铁尾矿样品更宽,进一步验证了铁尾矿有一定的电磁波吸收特性,铁尾矿用量为 150% 条件下,制得的泡沫水泥复合吸波材料厚度为 18 mm ,在频率为 7.5 GHz 左右出现最大吸收峰,峰值为 -22 dB ,在 $2 \sim 18 \text{ GHz}$ 范围内优于 -10 dB 的带宽为 13.6 GHz ,吸收效果较好。这是由于铁尾矿的掺入增强了电磁波在试样中的损耗特性的同时,受泡沫水泥中复杂的孔结构的影响,增加了电磁波的传输距离,使峰位出现的位置有一定的变

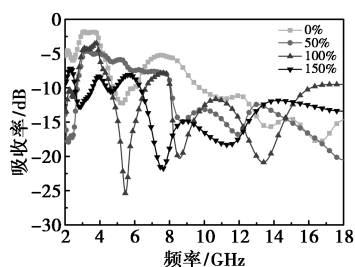


图 2 不同铁尾矿用量下泡沫水泥复合吸波材料的电磁波吸收曲线图

化,由于铁尾矿的添加使泡沫水泥复合吸波材料的吸收峰逐渐宽化,有效改善了对电磁波的吸收性能。

2.4 材料厚度对吸波性能的影响

单层吸波板设计模型图见图 3。从图可以看出,单层吸波板设计模型广泛采用的是一种底面为金属导体的单层吸波板设计模型,厚度(d)为吸波板底面为金属反射板,通过掺入不同的吸波剂改善吸波板电磁参数,使进入吸波板内部的电磁波在经过底面反射后,在材料内部被完全吸收,实现了对电磁防护的目的。

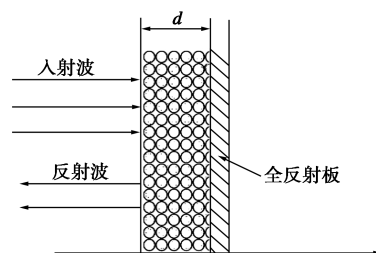


图 3 单层吸波板设计模型图

在铁尾矿用量 150% 条件下,不同厚度泡沫水泥复合吸波材料的电磁波吸收曲线见图 4。从图可以看出,随着泡沫水泥复合吸波材料厚度的增加,电磁波吸收峰值呈增大的趋势,峰值位置逐渐向低频移动,在铁尾矿用量为 150% 条件下,泡沫水泥复合吸波材料厚度为 9 mm ,在 8.8 GHz (-17.6 dB) 和 5.4 GHz (-10.5 dB) 处,有 2 个明显的吸收峰;厚度增加到 12 mm ,有 3 个吸收峰,分别在 5.4 GHz (-24.9 dB)、 8.6 GHz (-19.5 dB) 和 13.5 GHz (-20.6 dB);厚度为 15 mm ,有 4 个吸收峰,在 2.6 GHz (-10.39 dB)、 7.5 GHz (-16.8 dB)、 11.7 GHz (-15.86 dB) 和 14.4 GHz (-22.48 dB);厚度为 18 mm ,在 $2 \sim 18 \text{ GHz}$ 范围内同样具有 4 个较为明显的吸收峰,分别为 2.8 GHz (-12.7 dB)、 4.6 GHz (-10.5 dB)、 7.5 GHz (-21.8 dB) 和 11.5 GHz (-18.2 dB),对电磁波的吸收性能好于以上其他厚度的泡沫水泥复合吸波材料。

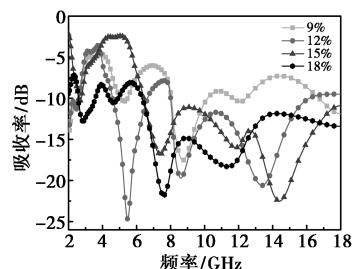


图 4 不同厚度泡沫水泥复合吸波材料的电磁波吸收曲线图

3 结论

采用简单易行的物理发泡法制备了泡沫水泥复合吸波材料。铁尾矿的掺入可提高水泥材料介电常数和电磁参数的虚数部分,有利于改善泡沫水泥复合吸波材料的电磁波吸波性能。发泡水泥能有效改善水泥吸波材料的吸波性能,对于密度为 $0.80 \sim 0.85 \text{ g/cm}^3$ 的泡沫水泥材料,铁尾矿的掺入和厚度的增加均可在一定程度提高其吸波性能。在铁尾矿用量为 150%,厚度为 18mm 的泡沫水泥复合吸波材料,在 $6 \sim 18 \text{ GHz}$ 频段对电磁波的吸收值均低于 -10 dB ,在 $2 \sim 18 \text{ GHz}$ 频段内,最大吸收值为 -22 dB 。研究泡沫水泥复合吸波材料对推广廉价电磁防护建材的开发有积极意义,为有效利用铁尾矿、防止矿区土壤污染开拓了新的思路。

参考文献

- [1] Zhang Y F, Hao W J, Li B Y. Double-layered cement composites with superior electromagnetic wave absorbing properties containing carbon black and expanded polystyrene[J]. Advanced Materials Research, 2013(2): 747-752.
- [2] 张月芳,郝万军.吸波材料研究进展及其对军事隐身技术的影响[J].化工新型材料,2012,40(1):13-15.
- [3] 解帅,冀志江,杨洋,等.电磁波吸收建筑材料的应用研究进展[J].材料导报,2016(13):63-70.
- [4] 张建业.高铁粉煤灰特性及其水泥基复合材料吸波性研究[D].重庆:重庆大学,2010.
- [5] 关博文,丁冬海,熊锐,等.掺天然磁铁矿水泥基复合材料电磁波吸收性能研究[J].功能材料,2015,46(2):2019-2022,2027.
- [6] 马应霞,雷文娟,喇培清. Fe_3O_4 纳米材料制备方法研究进展

[J].化工新型材料,2015,43(2):24-26.

- [7] 刘祥莹,闻午,刘渊.核壳型复合吸波材料研究进展[J].化工新型材料,2015,43(6):7-9,13.
- [8] 张雪平,刘学东,陈海文,等.磁性泡沫塑料的开发与应用现状[J].化工新型材料,2011,39(1):40-41.
- [9] 徐腊梅,陶敏,聂鹏程.含 EPS 和炭黑的水泥基吸波材料研究[J].武汉大学学报(工学版),2015,48(2):182-186.
- [10] 严超,吴传海,丁庆军.掺膨胀珍珠岩水泥基复合吸波材料的研究[J].公路,2013,26(3):160-163.
- [11] 廖香俊.海南石碌铁矿矿区环境地球化学及环境治理研究[D].北京:中国地质大学,2008.
- [12] 吕淑珍,陈宁,王海滨,等.掺铁氧体和石墨水泥基复合材料吸收电磁波性能[J].复合材料学报,2010,27(5):73-78.
- [13] 李宝毅,段玉平,刘顺华.基于空心球壳结构的吸波平板的吸波性能研究[J].功能材料,2011,42(9):1731-1734.
- [14] 李国栋,毕万利,孙晓婷,等.物理发泡泡沫混凝土的制备与性能研究[J].硅酸盐通报,2017(2):733-737.
- [15] 朱明,王方刚,张旭龙,等.泡沫混凝土孔结构与导热性能的关系研究[J].武汉理工大学学报,2013,35(3):20-25.
- [16] 吴凡.泡沫混凝土功能建材的制备与性能研究[D].海口:海南大学,2014.
- [17] Alexopoulos A. Effective response and scattering cross section of spherical inclusions in a medium[J]. Physics Letters A, 2009,373(35):3190-3196.
- [18] 丁世敬,葛德彪,申宁.复合介质等效电磁参数的数值研究[J].物理学报,2010,59(2):943-948.
- [19] Li Baoyi, Duan Yuping, Zhang Yuefang, et al. Electromagnetic wave absorption properties of cement-based composites filled with porous materials[J]. Materials and Design, 2011,32(5):3017-3020.
- [20] 关博文,杨涛,熊锐,等.掺天然磁铁矿粉沥青混合料电磁波吸收性能[J].建筑材料学报,2016,19(1):198-203.
- [21] 赵华.掺磁铁矿料沥青混合料微波特性与路用性能研究[D].西安:长安大学,2016.

收稿日期:2017-06-13

修稿日期:2018-07-21

(上接第 100 页)

参考文献

- [1] 吴红焕,王晓艳,张玲,等.碳纤维吸波材料的研究进展[J].材料导报,2007,21(5):115-117.
- [2] 朱秋荣,侯文生,史晟,等.碳微球的研究进展[J].化工进展,2014,33(7):1780-1785.
- [3] 张翼,齐暑华,段国晨,等.纳米石墨微片/聚丙烯酸酯导电电压敏胶的制备研究[J].航空材料学报,2011,31(6):62-67.
- [4] 顾书英,吴琪琳,任杰.纳米碳纤维的制备及其表面结构分析[J].功能材料,2004,35(z1):2842-2846.
- [5] Slepian G Y, Maksimenko S A, Lakhtakia A, et al. Electromagnetic response of carbon nanotubes and nanotube ropes[J]. Synthetic Metals, 2001,124(1):121-123.
- [6] Chae H K, Siberio-Pérez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004,427(6974):523-527.
- [7] Berger C, Song Z, Li T, et al. Ultrathin epitaxial graphite layers: 2D electron gas properties and a route towards graphene based nanoelectronics[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 19912-

19916.

- [8] 廖宇涛,张兴华.多壁碳纳米管电磁参数的研究和吸波性能模拟[J].材料导报,2006,20(3):138-140.
- [9] 朱春野,谢自立,郭坤敏.气相生长纳米碳纤维的形态控制[J].无机材料学报,2004,19(3):599-604.
- [10] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6):1339-1339.
- [11] 江学良,余露,张姣,等.水热合成单分散碳球的制备与表征[J].武汉科技大学学报,2015,38(2):101-105.
- [12] Li Z W, Lin G Q, Kong L B. Microwave reflection characteristics of Co_2Z barium ferrite composites with various volume concentration[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2008, 44(10):2255-2261.
- [13] Jiang S C, Xing L Y, Li B T, et al. Study on wave-absorbing properties advanced stiffened grid structure[J]. Hangkong Cailiao Xuebao (Journal of Aeronautical Materials), 2006, 26(3):196-198.

收稿日期:2017-06-19

修稿日期:2018-07-24