

电磁防护水泥基复合材料研究进展

李 莹^{1,2}, 王思佳¹, 董春雷¹, 杨冬蕾³, 张 鹏^{1,2}, 雷东移^{1,2}, 王 瑾¹, 路宇豪¹(1. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266520; 2. 海洋环境混凝土技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266520;
3. 建筑材料工业技术情报研究所, 北京 100024)

摘 要: 日益严重的电磁辐射威胁军事安全、人类健康和信息安全, 开发具备电磁防护功能的水泥基复合材料是建筑体系抵抗雷达监测和对抗电磁污染的有效方法。本文主要以水泥作为基体材料, 分别从电磁波吸收和电磁波屏蔽 2 个方面总结提高水泥基复合材料电磁防护能力的措施及效果。简要介绍了水泥基复合材料的电磁波吸收机理, 着重阐述填充型和结构型(包括超结构)2 大类电磁波吸收水泥基复合材料的研究进展; 并介绍了水泥基复合材料的电磁波屏蔽机理, 详细综述碳基、金属、复合 3 种填充型电磁波屏蔽水泥基复合材料的研究现状, 最后对电磁防护水泥基复合材料的进展进行总结和展望。

关键词: 电磁波吸收; 电磁波屏蔽; 水泥基复合材料; 超结构

中图分类号: TU528.35 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)11-3631-19

网络出版时间: 2024-06-13



近年来, 大国对抗愈加激烈, 信息化战争中电磁空间内的激烈交锋, 迫切需要军事通讯站、指挥中心等国防建筑具有电磁防护功能, 从而实现雷达隐身, 以对抗雷达侦察监测, 避免军事机密泄露^[1-2]。同时, 随着 5G、6G 通讯技术的迅猛发展, 电磁波作为信息传播的载体在生活中随处可见(见图 1a), 为降低电磁波对人类健康的危害, 医院、研究所及住宅等民用建筑也会采取相应措施来应对日益严重的电磁污染问题。混凝土作为国防工程的基础性建筑材料, 介于导电材料与绝缘材料之间, 在电磁频段中属于低损耗介质, 自身无法吸收或屏蔽电磁波, 电磁防护能力差^[3]。水泥作为混凝土最常用的无机胶凝材料, 成为建筑电磁防护材料的主要研究对象。研制出高效、宽频带、强吸收和优异建筑性能的水泥基复合材料是保证国民健康、国防安全的重要举措。近 15 年来, 电磁波吸收及电磁波屏蔽水泥基复合材料引起了人们的广泛关注见图 1b~图 1c。

本文结合国内外研究现状, 着重从吸波组分

(包括碳基、磁性及二者复合 3 类吸波剂), 结构设计(如多孔结构、多层结构和超结构)2 方面阐述电磁波吸收水泥基复合材料的吸波性能影响规律及研究现状; 随后详述了碳材料、金属材料及复合类 3 种填充组分对水泥基复合材料屏蔽性能的影响因素, 进而指出电磁波屏蔽水泥基复合材料的发展趋势。最后对电磁防护水泥基复合材料的未来进行展望。

1 电磁波吸收水泥基复合材料

电磁波吸收水泥基复合材料是指通过调控吸波组分或合理结构设计, 优化水泥表面的阻抗匹配, 增加内部的衰减机制, 以实现电磁波的高效吸收。按照采取的方式不同, 电磁波吸收水泥基复合材料可以分为填充型和结构型 2 种。

1.1 电磁波吸收机理

入射的电磁波通过电磁波吸收材料时, 会经历反射、吸收、透射 3 个过程^[4]。通常来说, 理想电磁波吸收材料需要满足良好的阻抗匹配特性和较强

收稿日期: 2024-02-09。 修订日期: 2024-03-17。

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U22A20244、U23A20673); 青岛科技支持计划(2021KJ045); 西海岸新区科技惠民专项(2022-41、2021-102)

第一作者: 李 莹(1988—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 张 鹏(1981—), 男, 博士, 教授;

雷东移(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-02-09. Revised date: 2024-03-17.

First author: LI Ying (1988—), female, Ph.D., Associate Professor.

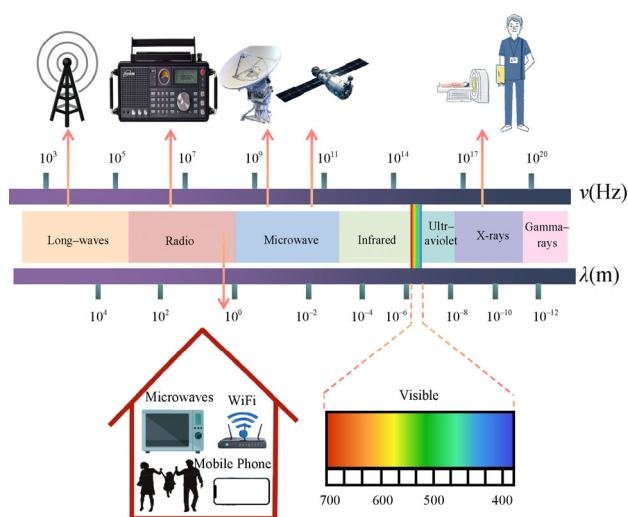
E-mail: liying@qut.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Peng (1981—), male, Ph.D., Professor.

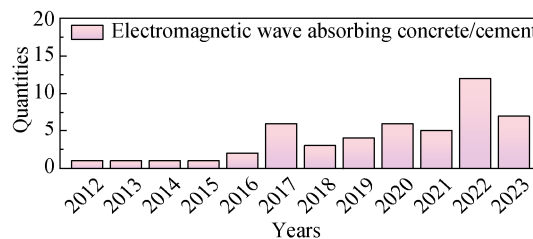
LEI Dongyi (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: peng.zhang@qut.edu.cn;

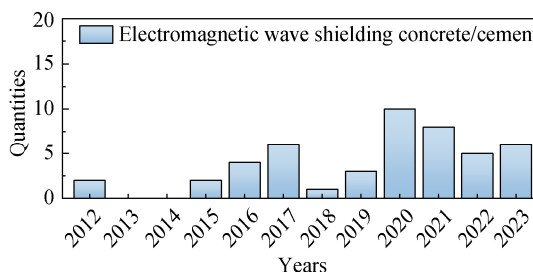
leidongyi@qut.edu.cn



(a) Electromagnetic waves in civil and military applications



(b) Number of publications on “Electromagnetic wave absorption cementitious composites/concrete”, 2012–2023



(c) Number of publications on “Electromagnetic wave shielding cementitious composites/concrete”, 2012–2023

图 1 电磁波在军民领域的应用和 2012–2023 年“电磁防护水泥基复合材料/混凝土”的出版物数量
Fig. 1 Electromagnetic waves in civil and military applications and number of publications on “Electromagnetic protective cementitious composites/concrete”, 2012–2023

的衰减能力。

阻抗匹配系数 Z 表征电磁波最大限度进入吸波材料的能力, 通过式(1)计算, Z 值越接近于 1, 表示阻抗越匹配, 入射的电磁波更容易进入材料内部进行衰减。

衰减能力表示材料内部对电磁波的损耗能力, 一般用衰减常数 α 来表示, 见式(2)。 α 越大, 材料的损耗能力越强, 衰减能力与电磁波频率及材料的复介电常数和复磁导率的虚部密切相关。

$$Z = \frac{Z_{in}}{Z_0} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \right] \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c}$$

$$\sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2} + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' + \mu''\epsilon')^2} \quad (2)$$

式中: Z_{in} 为材料界面波阻抗; Z_0 为自由空间的波阻抗; ϵ_r 和 μ_r 分别是吸波材料的复介电常数和复磁导率; f 为频率; c 为电磁波在自由空间中的传播速度; d 为吸波体厚度; ϵ' 和 μ' 分别为复介电常数和复磁导率的实部, 代表材料的储存能力; ϵ'' 和 μ'' 分别为复介电常数和复磁导率的虚部, 代表材料的损耗能力。通常, 吸波体的吸波性能是阻抗匹配与衰减性能的共同作用。

根据传输线理论, 材料的电磁波吸收性能一般由反射损耗率(R_L)表示, 见式(3):

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

当 $R_L < -10$ dB 时, 代表 90% 的入射电磁波被吸收, 这被定义为有效吸收性能指标, 所对应的频宽为有效带宽(EAB)。 R_L 的绝对值越大, EAB 越宽, 代表该材料的衰减性能和匹配特性越好, 吸波性能越优异。

因此, 军民用水泥基复合材料要想提高电磁防护性能要从上述 2 个条件入手: 一方面, 通过调整水泥中吸波组分介电常数与磁导率的值, 或通过结构设计优化阻抗匹配, 使电磁波尽可能多的进入水泥内部进行损耗; 另一方面, 通过增加介电损耗与磁损耗能力的吸波组分衰减电磁波, 或采用特殊的结构设计引入额外的损耗路径提高电磁衰减能力。因此, 吸波组分与结构设计都是改善水泥电磁波吸收性能的有效举措。

1.2 填充型电磁波吸收水泥基复合材料

填充型电磁波吸收水泥基复合材料是指以水泥为基体, 引入吸波剂复合而成的一种功能性材料, 具有较好的吸波性能, 能克服涂覆型吸波材料易腐蚀、脱落等缺点。根据吸波剂实现的损耗机制不同, 主要分为碳基材料、磁性材料及二者复合填充型电磁波吸收水泥基复合材料。

1.2.1 碳基电磁波吸收水泥基复合材料 碳基材料如炭黑(CB)、碳纤维(CF)、石墨烯(G)、碳纳米管(CNT)等可在水泥材料中形成良好的导电网络, 增强水泥的导电性, 导致载流子引起的宏观电

流增加,从而将电磁能转化为热能,提高电磁波吸收能力^[5]。

良好导电性的炭黑可提高复合材料的介电常数,增强介电损耗性能,且低廉的价格使其在水泥中应用较为广泛。Zhang 等^[6]引入炭黑调节水泥基复合材料的相对介电常数,并通过散射衰减电磁波,当炭黑的含量(质量分数)为 5%时,最低反射损耗值为-10.6 dB,低于-6 dB 的有效带宽为 8.15 GHz。但单纯添加炭黑材料,在提高导电性的同时会导致阻抗失配。Wei 等^[7]提出引入大长径比、低介电常数的玻璃纤维作为透波剂和纤维增强剂,改善由炭黑造成的阻抗失配现象,5%(质量分数)的炭黑和 9%(质量分数)的玻璃纤维填充水泥的最低反射损耗率为-11.2 dB,低于-6 dB 的有效带宽为 9 GHz。此外,Dai 等^[8]发现具有特殊结构的炭黑能表现出更加优异的电磁波吸收性能。如枝状结构炭黑在水泥中易形成链状的导电通道,提高了水泥的介电常数,且增大了电磁波在内部的反射与散射,当含量(质量分数)仅 2.5%时,其最低反射损耗为-20.3 dB,有效带宽达到 11.6 GHz,凭借其纳米级表面效应与填充效应,在 3%(质量分数)的阈值范围内有效地抑制了水泥基复合材料抗压强度的下降。

碳纤维具有低密度、高模量、高强度、耐腐蚀性好、导电性强等优点,一维碳纤维在水泥基材中能搭接成致密的导电网络,通过传导损耗提高水泥的吸波性能。当电磁波进入碳纤维时,电子吸收电磁能量,跳跃穿过石墨中的缺陷及石墨层之间的界面(见图 2a)^[9]。Li 等^[10-11]探究了碳纤维增强水泥基复合材料的反射损耗率与其掺量之间的关系(见图 2b):在 0.6%(质量分数)时最低反射损耗率为-23 dB,超过此值后,碳纤维反射电磁波,并随着碳纤维的电导率和比表面积增大,屏蔽性能提高,虽然碳纤维的桥连作用能提高水泥基材的抗折强度,但过多的碳纤维在基材中呈束状,间隙的大量气泡反而降低了抗压强度。欧进萍等^[12]提出纤维砂浆在中高频时的吸波性能要优于素砂浆,低频段并无改善,当体积掺量为 0.1%,长度为 6 mm 时,纤维砂浆在 13~18 GHz 频段的雷达最大检测距离降低 80%~90%。Wang 等^[13]提出碳纤维的掺入可以降低冻融循环后水泥基体的孔隙率,提高冻融耐久性;且碳纤维可以显著改善水泥基复合材料在冻融循环条件下的吸波性能。

纳米碳材料,如碳纳米管、石墨烯等具有较大

的比表面积,产生的表面效应易引起界面极化和多重反射与散射,且纳米粒子的尺寸效应还可以降低电磁能量范围内的电子能级,为衰减电磁波引入新的通道。因此纳米碳材料较常规碳材料表现出更加优异的吸波性能。

高纵横比的碳纳米管在水泥基体中形成有效导电网络,其内部电子通过跳跃和迁移的方式对电磁波做出响应,协同内部的晶格缺陷,如图 2c 所示^[14],通过传导损耗与极化弛豫衰减电磁波。如图 2d 所示,Wang 等^[15]利用多壁碳纳米管的界面极化弛豫效应衰减电磁波,当厚度为 25 mm,填充含量(质量分数)为 0.6%时,最强吸收峰为-28 dB;当掺量为 0.9%时,有效带宽为 7.1 GHz。但碳纳米管在水泥中的分散性较差,易团聚,严重影响其吸波性能。因此 Nam 等^[16]掺入 10%(质量分数)的硅粉削弱碳纳米管之间的 van der Waals 力,当多壁碳纳米管为 0.6%(质量分数),厚度仅为 2.35 mm 时,X 波段的有效带宽可达到 3.2 GHz。

石墨烯作为二维纳米碳材料,稳定的晶体结构赋予碳原子更好的导电性(见图 2e),成为水泥基复合材料中优异的导电填料。Sun 等^[17]利用多层石墨烯片堆叠形成的 3D 结构,增强水泥基复合材料内部的界面极化损耗,同时结合石墨烯自身的高导电性、共振吸收等特点,使掺入 10%(体积分数)石墨烯的水泥基复合材料的电磁波吸收能力达到普通水泥基材料的 7 倍;但掺量高于 6%(体积分数)时,石墨烯发生团聚形成薄弱区,降低了复合材料的抗压强度。吕兴军^[18]发现 0.06%(质量分数)的石墨烯纳米片(见图 2f)填充的普通硅酸盐水泥和硫铝酸盐水泥基体都表现出较好的吸波性能,提出吸波性能主要受石墨烯本身决定,其次受基体所含的金属氧化物、水化程度及孔隙影响,在低于 0.08%(质量分数)的掺量范围内,石墨烯对 2 种基体的抗压强度都起到了积极作用。

表 1 总结了碳基材料填充水泥基复合材料的吸波性能,不同水泥基体的吸波性能主要取决于吸波填料的类型及掺量。其中,碳基材料的结构特性对提高水泥基复合材料的吸波性能发挥了显著效果,在低掺量下即能获得较好吸波性能。除纳米尺寸效应外,碳纳米管的管状结构及石墨烯的二维片层结构在增强多重反射与散射及界面极化方面发挥极大作用,因此成为电磁波吸收水泥砂浆的热点填料。

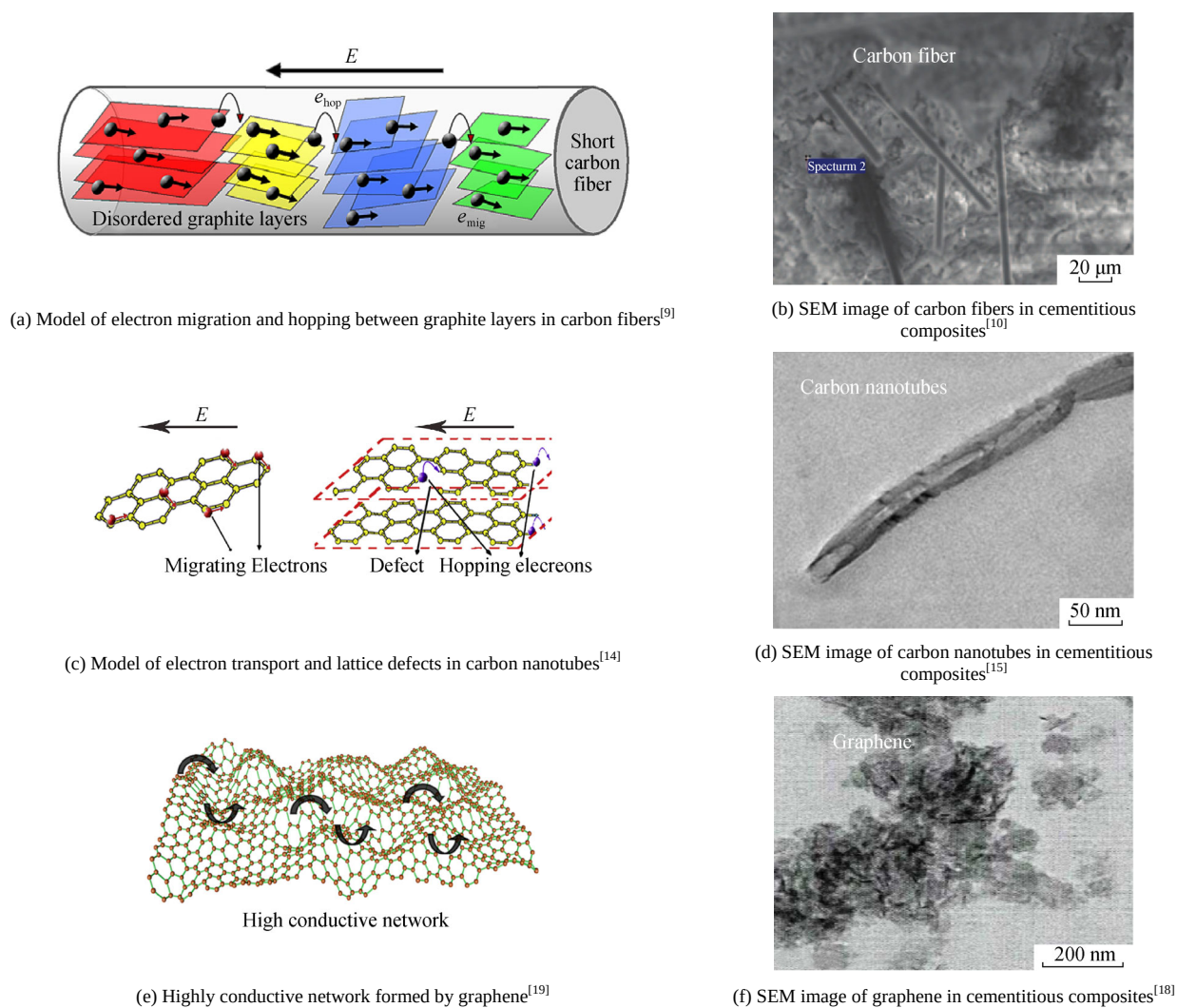


图2 相关碳材料的作用机理图和在水泥基复合材料中的扫描图

Fig. 2 Mechanism of action of relevant carbon materials^[9, 14, 19] and scanning images in cementitious composites^[10, 15, 18]

表1 碳基材料水泥基复合材料的吸波性能总结

Table 1 Summary of wave-absorbing properties of cementitious composites of carbon-based materials

Filler	Fraction	Thickness/mm	EAB/GHz	R_L /dB	Ref.
CB	5%(in mass)	20.0	8.15 (<-6 dB)	-10.6	[6]
CB/glass fiber	5%/9%(in mass)	10.0	9.00 (<-6 dB)	-11.2	[7]
high-structure CB	2.5%(in mass)	30.0	11.6 (<-10 dB)	-20.3	[8]
CF	0.6%(in mass)	10.0	1.85 (<-10 dB)	-23.0	[10]
CNT	0.6%(in mass)	25.0	7.10 (<-10 dB)	-28.0	[15]
CNT/SF	0.6%/10%(in mass)	2.4	3.20 (<-10 dB)	-27.6	[16]
MLGs	10%(in volume)	10.0	1.59 (<-10 dB)	-33.0	[17]
G	0.06%(in mass)	20.0	11.00 (<-5 dB, ordinary portland cement)	-35.0	[18]
		20.0	10.00 (<-5 dB, sulfated aluminum cement)	-32.0	

EAB is effective absorption bandwidth below a certain reflection loss value. R_L is minimum reflection loss values. CB is carbon black. CF is carbon fiber. G is graphene. CNT is carbon nanotubes. SF is silica fume. MLGs is multilayer graphene.

1.2.2 磁性电磁波吸收水泥基复合材料 磁性吸波材料包括金属、铁氧体和磁性工业固体废弃物。磁性金属主要由铁、钴、镍及其合金组成的磁性超

细微粉和磁性纤维；铁氧体是由铁元素与1种或多种金属元素组成的复介质材料；含有磁损耗能力的金属氧化物和磁性矿物组成成分的固体废弃物，也是电

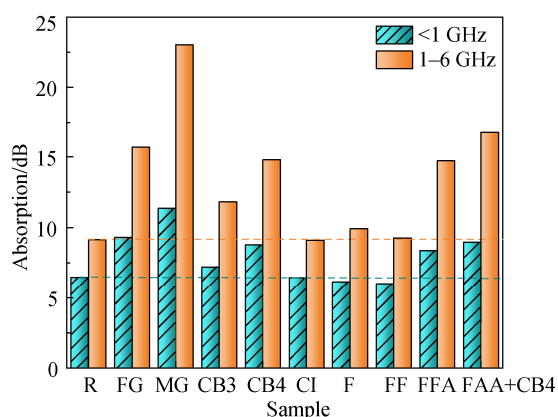
磁波吸收水泥基复合材料的研究热点材料之一。

Wang 等^[20]发现羟基铁粉形成的孔洞利于载流子流通,在交变电磁场下形成的附加磁场与外部磁场相抵消,可降低反射率,并通过磁损耗增强单掺碳纤维水泥基复合材料的电磁波吸收性能。部分研究者研究了磁性吸波剂掺量对水泥基复合材料吸波性能的影响。Stefaniuk 等^[21]在图 3a 对比了相同质量的炭黑、石墨(MG/FG)、羰基铁粉(CI)、铁氧体(F)等多种吸波剂对水泥基复合材料吸波性能的改善程度,由于羰基铁粉在水泥中的体积含量较低,改善的吸波性能可忽略不计。Xiong 等^[22]研究了相等掺量的羰基铁粉、氧化镍、二氧化钛对水泥基复合材料吸波性能的影响,发现 3%(质量分数)的羰基铁粉表现出最差的电磁波吸收性能。因此,磁性电磁波吸收水泥基复合材料的吸波性能主要受其掺量影响,当磁性金属掺量较少时,电磁波吸收性能差。

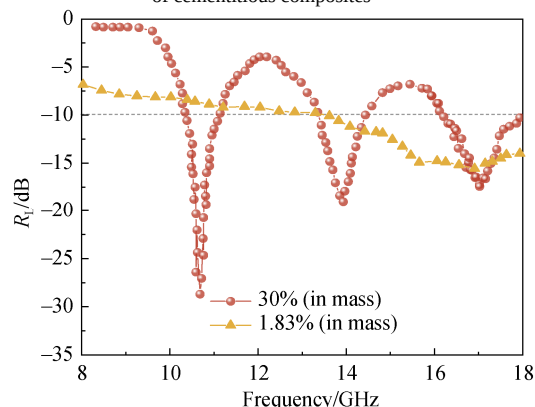
铁氧体具备较高的磁性和一定的介电性质,在电磁波吸收水泥基复合材料领域受到了极大的关注^[23]。如图 3b 所示,Zhang 等^[24]利用 Mn-Zn 铁氧体的介电

损耗、磁损耗和磁滞环路损耗衰减电磁波。掺量(质量分数)30%,厚 20 mm 时,最低反射损耗率为-28.6 dB,但铁氧体与水泥基材弱的界面粘性,降低了水泥基复合材料的力学性能。在此基础上,又研究了 2 种尖晶石型 Mn-Zn 铁氧体粉对水泥基复合材料吸波性能的影响^[25],当总掺量为 30%(质量分数)时,无论是单层还是双层水泥基板,2 种铁氧体混合吸波剂要明显优于单一铁氧体粉。据调研,大多数磁性材料的含量达到 30%(质量分数)时,才能获得较好的吸波性能。但通过图 3c 对比,发现纳米铁氧体凭借尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应,在低掺入量时,仍表现出优异的吸波性能。如图 3d 所示,熊国宣等^[26]在水泥基复合材料中掺入纳米棒状钡铁氧体,当含量仅为 1.83%(质量分数),厚度 20 mm 时,在 2~18 GHz 范围内有效吸波带宽为 6 GHz。

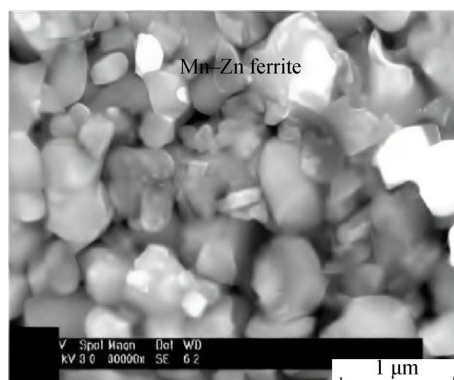
虽然纳米磁性材料较普通磁性材料吸波性能更好,但在水泥中易团聚,难分散。Wang 等^[27]采用 SiO₂ 包裹 Fe₃O₄ 改善在水泥中的分散性(见图 4a),抑制其氧化,通过增强界面极化程度,优化阻抗匹



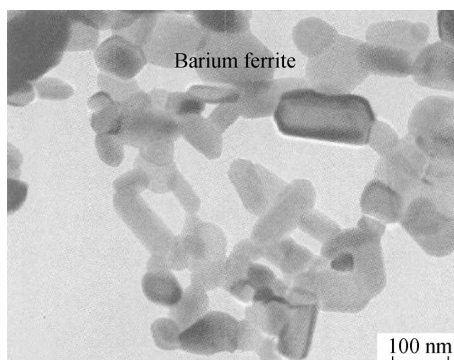
(a) Effect of the same mass of wave absorber on the wave absorbing properties of cementitious composites^[21]



(c) Absorption properties of micron and nanoferrite in cement^[24,26]



(b) Scanning diagrams of Mn-Zn ferrite^[24]



(d) Transmission diagrams of barium nanoferrite^[26]

FG and MG are graphite. CI is carbonyl iron powder. F is ferrite.

图 3 吸波材料对水泥基复合材料吸波性能的影响^[21, 24, 26]及各铁氧体的微观照片^[24, 26]

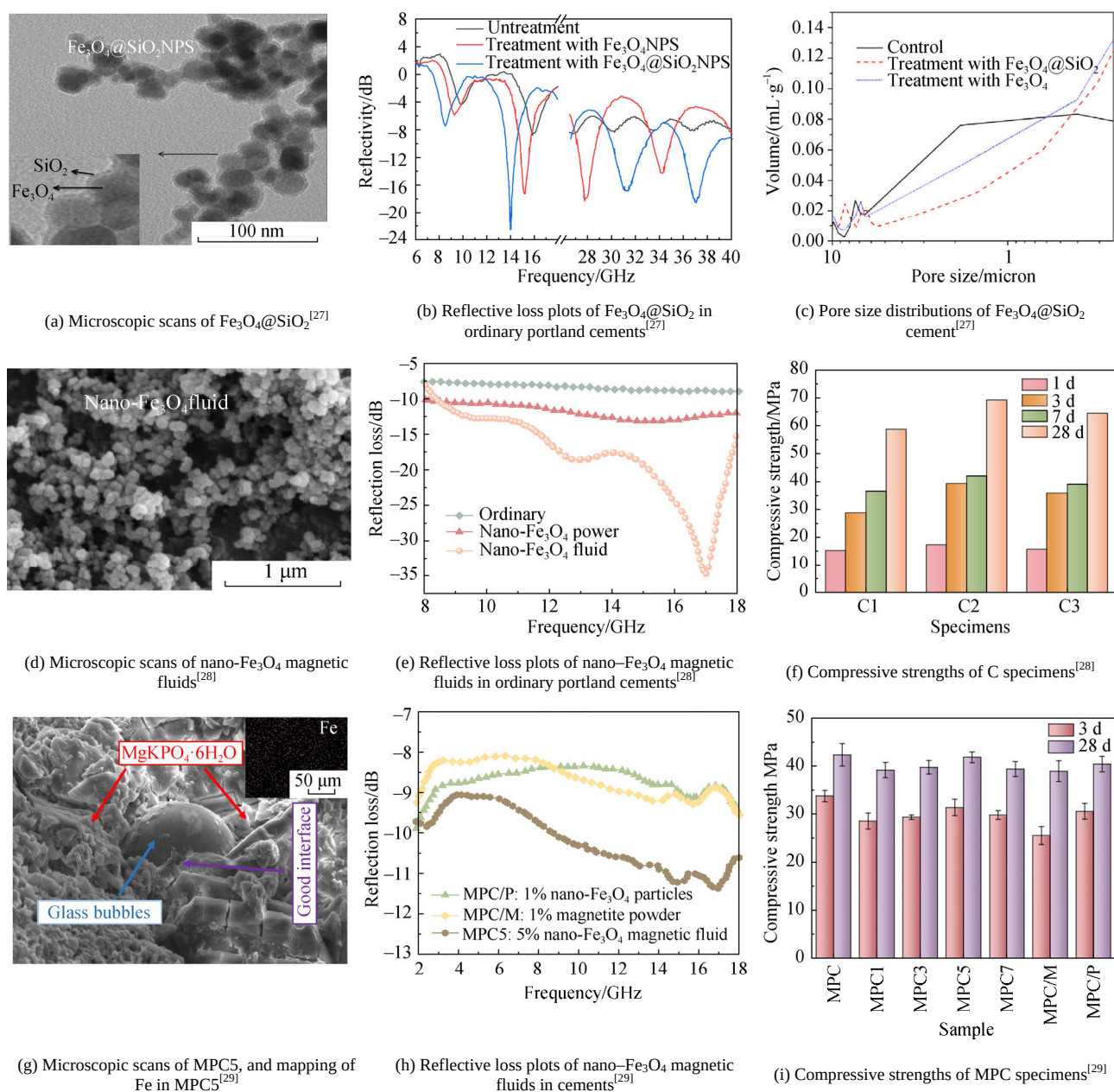
Fig. 3 Influence of magnetic materials on the absorption performance of cementitious composites^[21, 24, 26] and microscopic images of ferrites^[24, 26]

配,如图 4b 所示,最低反射损耗率和有效带宽显著增大。且 SiO_2 发挥火山灰效应促进 C-S-H 凝胶的形成,改善孔径分布(见图 4c)。He 等^[28]提出采用沉淀法制备超顺磁性的纳米 Fe_3O_4 磁流体(见图 4d),易均匀分散到水泥浆体中并保持稳定,增强了水泥基材料的极化和磁损耗能力,有效吸收带宽达 9.5 GHz(见图 4e),且较大的比表面积提供更多的成核位点,促进水泥水化,提高了抗压强度(见图 4f)。

纳米 Fe_3O_4 磁流体在传统硅酸盐水泥中分散较好,但传统硅酸盐水泥由于低界面结合强度、高收缩

率,降低了作为电磁波吸收基体的可靠性,限制了其在建筑领域的应用。磷酸镁水泥具备高粘结强度、高早期强度和低收缩率的优点,很好地解决了普通硅酸盐水泥的弊端。Ma 等^[29]用纳米 Fe_3O_4 磁流体和中空玻璃微球对磷酸镁水泥进行改性(MPC5, 见图 4g~图 4i)。磁流体在水泥中均匀分散,且纳米尺寸效应使其反射损耗值比纳米 Fe_3O_4 颗粒和磁铁矿更低,发挥的填充效应使水泥基复合材料的抗压强度表现最优。

近年来粉煤灰、铁渣、钢渣等固体废弃物对环境造成了严重破坏,其循环利用受到了各领域的重



C1 is Ordinary, C2 is nano- Fe_3O_4 fluid, C3 is nano- Fe_3O_4 power. MPC/P、MPC/M and MPC5 have the same weight of Fe_3O_4 particles.

图 4 不同样品的微观扫描照片、反射损耗曲线、性能研究^[27–29]

Fig. 4 Microstructure scan images, reflection loss curves, and performance study of different samples^[27–29]

视。部分固废含有磁铁矿、氧化铁等材料,具备介电、磁损耗能力,可作为细骨料或掺和料加入水泥砂浆中提高电磁波吸收能力。

铜渣中含有磁铁矿,可充当部分细集料通过自然共振和交换共振的磁损耗方式衰减电磁波。Wang 等^[30]指出,引入 50%(质量分数)具有出色机械性能的铜渣可以明显提高砂浆的介电常数和磁导率,最低反射损耗为-13.4 dB,并获得较好的力学性能,但过高的含量会导致阻抗失配。值得注意的是,铜渣粗糙的微尺度表面和精细的骨料粒度分布可有效提高 3D 打印过程中的机械性能,因此常被应用在 3D 打印领域,实现建筑吸波与施工过程自动化的有效结合^[31]。Ma 等^[32]利用 3D 打印技术,采用波状打印路线增大混凝土表面的粗糙程度,有效实现阻抗匹配和散射反射;掺入 25%(质量分数)铜渣和 6%(质量分数)铜粉的胶凝材料,最低反射损耗值为-10.2 dB,吸收带宽为 3.48 GHz。

粉煤灰是由 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等组成的表面多孔、形状复杂的焦状颗粒^[33],主要通过间接作用影响水泥基复合材料的电磁防护性能。Shen 等^[34]利用粉煤灰外壳的 SiO_2 和 Al_2O_3 参与多次水化,生

成的水化产物填充并细化孔隙结构,增大孔隙比表面积,产生更多的界面极化效应,且粉煤灰含有的铁氧化物可以优化阻抗匹配,进一步提高水泥基材的电磁波吸收能力。此外,Shi 等^[35]则提出高掺量空心粉煤灰可通过散射效应削弱电磁波,并通过促进水化硅酸钙的生成形成凝胶孔填充水泥内部的毛细孔,增强其界面极化和纳米效应。Li 等^[36]在水泥基材中掺入低质粉煤灰,其多次水化及堆积效应减少了孔隙的数量与尺寸;未燃烧碳的引入增大了水泥基材的复介电常数,导致阻抗失配。因此,粉煤灰对水泥基材电磁性能的影响主要是通过水化作用改变水泥内部的孔隙结构,间接影响水泥基材的电磁防护能力,但这种间接作用可能还会受其品质制约。

表 2 总结了几种磁性水泥基复合材料的吸波性能与力学性能,发现磁性金属与铁氧体在高掺量下才能发挥出吸波效果,但出现频带窄、力学性能差的缺陷。虽然凭借纳米尺寸效应的纳米铁氧体在低掺量下满足宽频带的要求,但也带来易团聚、难分散的难题,而纳米磁流体不仅可以发挥出较好的吸波效果,还具备在水泥中易分散、可促进水化的优势,具有较大的发展潜力。

表 2 磁性材料水泥基复合材料的性能总结

Table 2 Summary of properties of cementitious composites of magnetic materials

Filler	Mass fraction	Particle size	R_L/dB	EAB(<-10 dB)	28 d compressive strength	Ref.
Hydroxy iron powder	3%		>-5			[21]
Mn-Zn ferrite	30%	500 nm	-28.6	3.64 GHz	Decrease 28.3%	[24]
Barium ferrite	1.8%	40-60 nm	-16.78	6 GHz		[26]
Fe_3O_4 fluid	5%	10-30 nm	-34.8	9.5 GHz	Increase 18.2%	[28]
Fe_3O_4 fluid/Glass Microspheres	5%/50%		-11.2	9.67 GHz	Decrease 0.9%-6.8%	[29]
Copper slag	50%	4.75 mm	-13.4	0.7 GHz	Increase 24.3%	[30]
Copper slag/copper powder	25%/6%	20-100 μm	-10.2	3.48 GHz	Increase 24.3%	[32]

1.2.3 复合类电磁波吸收水泥基复合材料 碳系材料的结构是影响吸波性能的关键因素,含量过多或过少都不利于水泥基复合材料的吸波性能。而磁性材料的高掺量限制了其单独应用。复合类吸波材料更易实现低掺量、高损耗、宽吸收的目标,已成为电磁波吸收水泥基复合材料的重要吸波填料。

一些研究者在水泥砂浆中引入多种介电材料搭建导电网络,利用介电损耗机制及协同作用,增加水泥的导电性和内部多重反射增强吸波。如图 5a 所示,Deng 等^[37]复掺 1%(质量分数)石墨烯纳米片和 10%(质量分数)电解 MnO_2 的水泥基复合材料反射损耗率为-21.6 dB,有效带宽为 5.8 GHz,边缘结

构复杂的石墨烯纳米片使电磁波发生多次反射和极化弛豫效应,电解 MnO_2 产生的裂纹和微孔延长了电磁波的传播路径,但石墨烯的团聚及 MnO_2 影响砂浆流动性产生的大量气泡都会降低复合材料的抗压强度。此外,Zhang 等^[38]将石墨与碳纤维复掺改善水泥的吸波性能,发现两者在合理的掺量范围内,可避免阻抗失配。

多种介电材料复掺可增强水泥基材料吸波性能,过量的介电材料易导致阻抗失配。与磁性材料复合利于改善阻抗匹配特性,且多界面导致的极化损耗等多重损耗机制有效增强电磁波衰减,增大吸波带宽。Chen 等^[39]利用粉煤灰的多孔空心结构优化

水泥砂浆阻抗,通过镍-锌铁氧体磁损耗和炭黑介电损耗的双重作用提高电磁衰减能力,有效带宽可达 10 GHz,但粉煤灰与水泥颗粒之间存在较大的空隙,致使结合度减弱,同样导致水泥抗压强度降低。因此, Lu 等^[40]提出将具有较高相对介电常数的 TiO_2 粉

体分散到粘土中(见图 5d),通过煅烧制备了一种新型功能性集料,与锰-锌铁氧体复合使用改善阻抗匹配和增强损耗机制,有效带宽大于 8 GHz,且粗糙表面的高强度功能集料有效改善了界面过渡区,一定程度上保证水泥基复合材料的抗压强度。

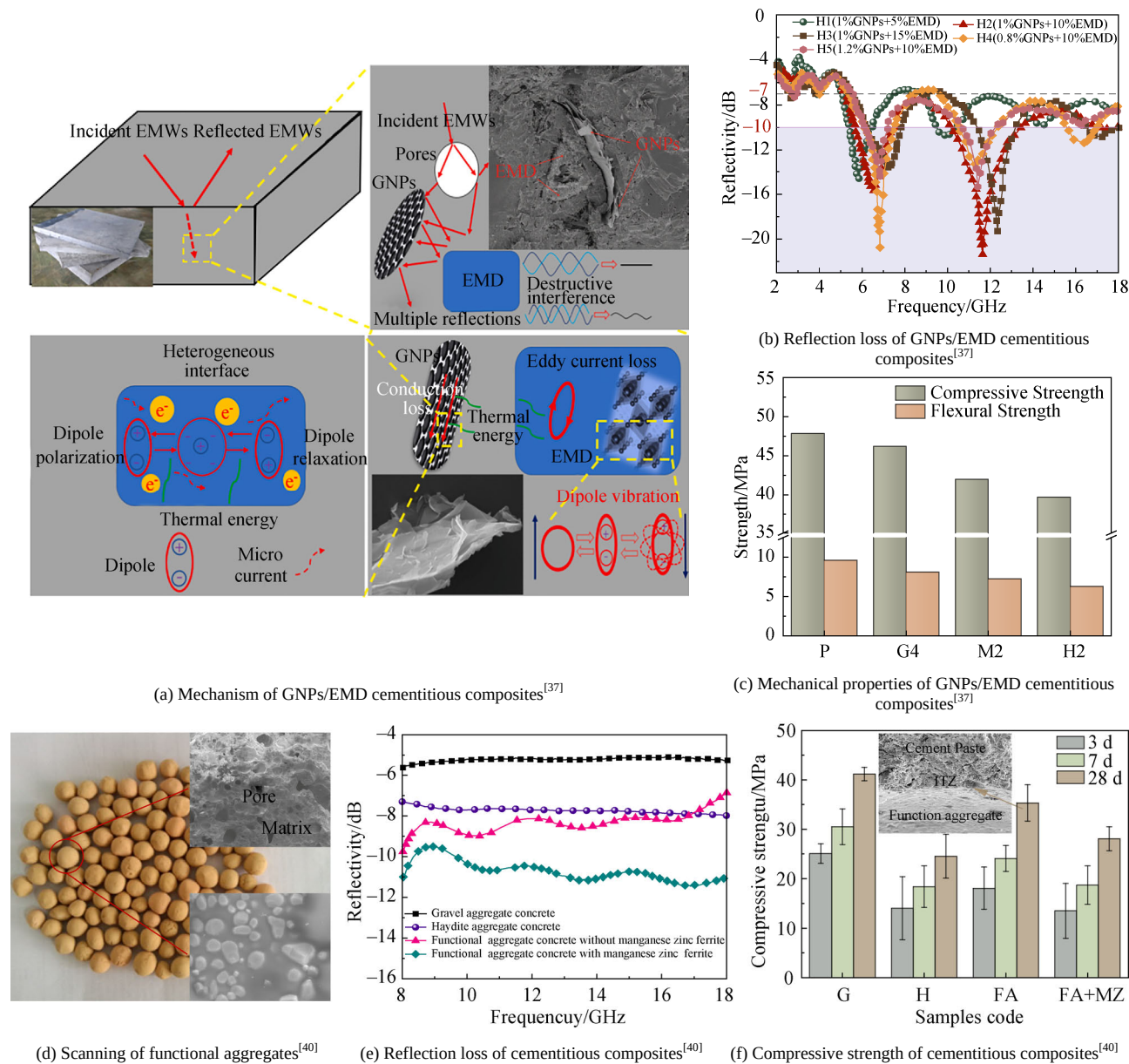


图 5 复合型水泥基复合材料的微观照片、反射损耗曲线及力学性能照片对比^[37, 40]

Fig. 5 Comparison of microstructure images, reflection loss curves, and mechanical properties graphs for cementitious composites^[37, 40]

在水泥基复合材料中直接掺入多种吸波组分是优化水泥阻抗匹配、提高衰减性能的有效手段。而纳米尺寸的吸波材料在水泥内部很难均匀分散,极易发生团聚并形成大量的缺陷,削弱了水泥基复合材料的抗压强度,且部分吸波材料与水泥石体弱的粘结力也会导致薄弱界面过渡区增多,从而降低复合材料的力学性能。因此,确保吸波组分在水泥基

材中均匀分散,并通过改善其表面粗糙度等方式增强与水泥基体的粘结力,是兼顾水泥基复合材料吸波功能与力学性能的关键。

1.3 结构型电磁波吸收水泥基复合材料

对水泥进行结构设计是提高水泥基复合材料吸波性能的另一有效途径。结构型电磁波吸收水泥基复合材料主要分为多孔结构、多层结构和超

结构 3 种。

1.3.1 多孔结构 发泡聚苯乙烯、膨胀珍珠岩、中空玻璃微球等多孔集聚体具有较低的电磁参数, 引入到水泥基中可添加孔隙, 如图 6a 所示^[41]。一方面优化阻抗使更多的电磁波进入材料, 另一方面增加内部电磁波的传播路径, 通过多重反射和散射衰减电磁波。Wang 等^[42]提出蜂窝状孔隙结构的膨胀珍珠岩(ETA)在水泥中能与自由空间形成良好的连通性, 使电磁波更容易进入材料内部被耗散, 其最低反射损耗和有效带宽显著提高(图 6b~图 6c)。同

样, 添加发泡聚苯乙烯的水泥基复合材料也可视为“多孔”材料, 阻抗和衰减特性都有所提高, 有效带宽可达到 6 GHz 以上, 且在特定填充体积下, 小尺寸的发泡聚苯乙烯在水泥砂浆中有着更多的颗粒数量和特定面积, 能为入射波的反射和散射提供更多通道^[43-44]。此外, 中空玻璃微球是一种以 SiO₂ 为主要成分的透波材料, 可在水泥中形成大量的孔隙, 为电磁波传输提供通道, 有效增强水泥基复合材料的反射损耗和有效带宽, 但对水泥基复合材料的力学性能呈现消极作用^[45]。

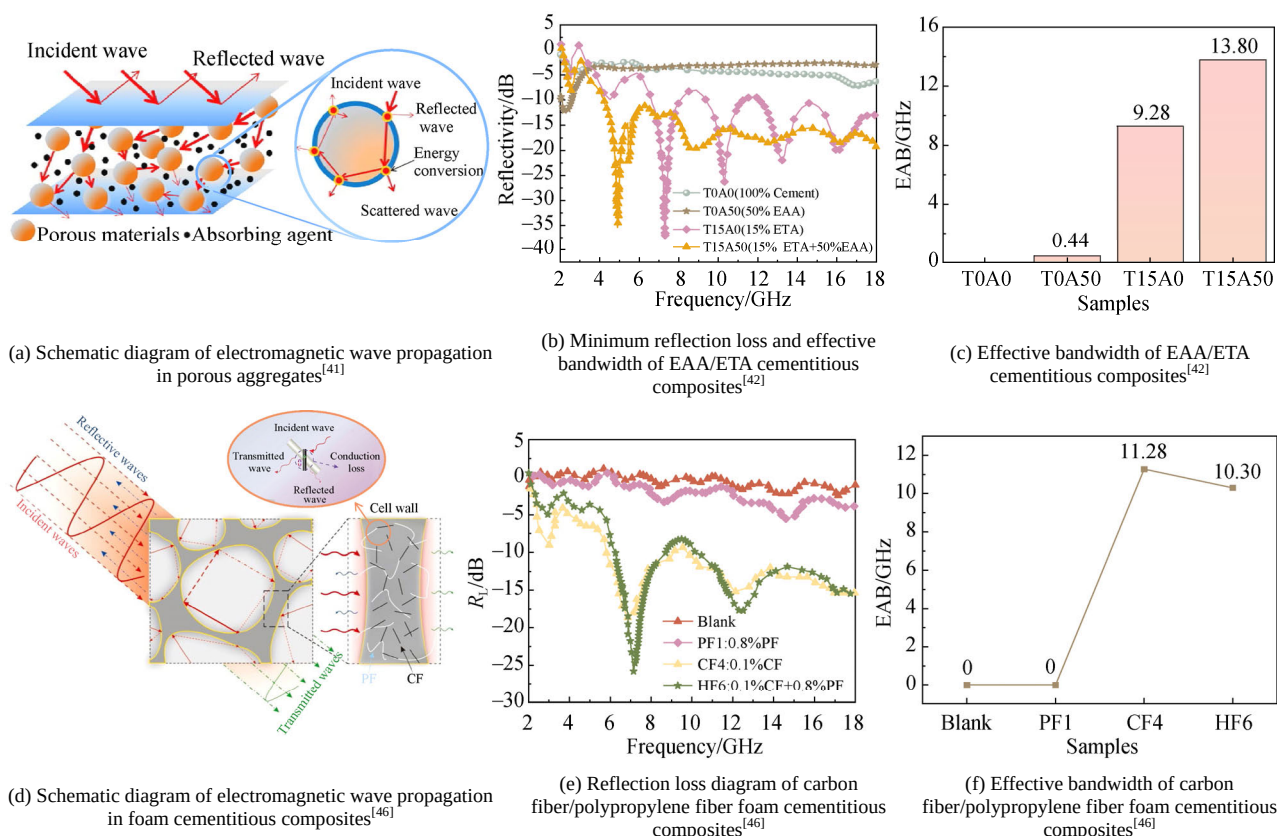


图 6 多孔结构水泥基复合材料的微观机理图、反射损耗图及有效带宽图^[41-42, 46]

Fig. 6 Microscopic mechanism, reflection loss, and effective bandwidth of porous structure cementitious composites^[41-42, 46]

用发泡剂制备的泡沫水泥砂浆, 凭借高孔隙结构改善阻抗匹配及增加电磁波传输路线提高吸波性能。如图 6d~图 6f, 孔内填充 0.1%(质量分数)碳纤维和 0.8%(质量分数)聚丙烯纤维(HF6)的泡沫水泥砂浆, 通过导电网络的传导损耗和电磁波在孔壁上的多重反射与散射, 达到 -26.40 dB 的最低反射损耗和 10.30 GHz 的有效带宽^[46]。Bai 等^[47]发现纳米炭黑能促进水泥中絮凝结构的形成, 改善泡沫混凝土孔径和孔壁的强度, 共掺炭黑和碳纤维改善了两者在水泥中的分散, 增加导电路径, 且保证了泡沫混凝土基本力学性能。多孔结构通过提高水泥与外部

的连通性, 优化其阻抗匹配, 但多数情况下选择填充吸波组分协同衰减电磁波。

1.3.2 多层结构 单层水泥基复合材料无法兼顾阻抗匹配和高衰减性能, 因此提出构造双层、多层水泥基复合材料。如图 7 所示, 双层水泥基复合材料由匹配层和电磁波吸收层组成。多层水泥基复合材料的阻抗一般沿电磁波的入射方向呈梯度变化, 减少入射波的反射, 且反射波与各层界面处的干涉效应能显著增强水泥基复合材料的电磁波吸收性能。

双层结构中匹配层一般由透波性较好的多孔聚集体、硅粉等填充, 实现阻抗匹配; 利用介电

与磁性材料做吸收层, 衰减内部电磁波。Ren 等^[48]在匹配层采用中空玻璃微球改善水泥表面的阻抗特性, 在损耗层采用碳粉提高水泥内部的电磁波衰减能力(见图 8a~图 8b), 8~18 GHz 的反射损耗值都低于-9 dB。但中空玻璃微球的引入增大了水

泥孔隙率和双层界面缺陷, 较纯水泥砂浆和单层水泥材料的力学性能明显下降(见图 8c)。类似的, 以硅粉做匹配层, Mn-Zn 铁氧体做损耗层, 有效带宽增加到 6.6 GHz, 最低反射损耗从-8 dB 降低到-15 dB^[49]。

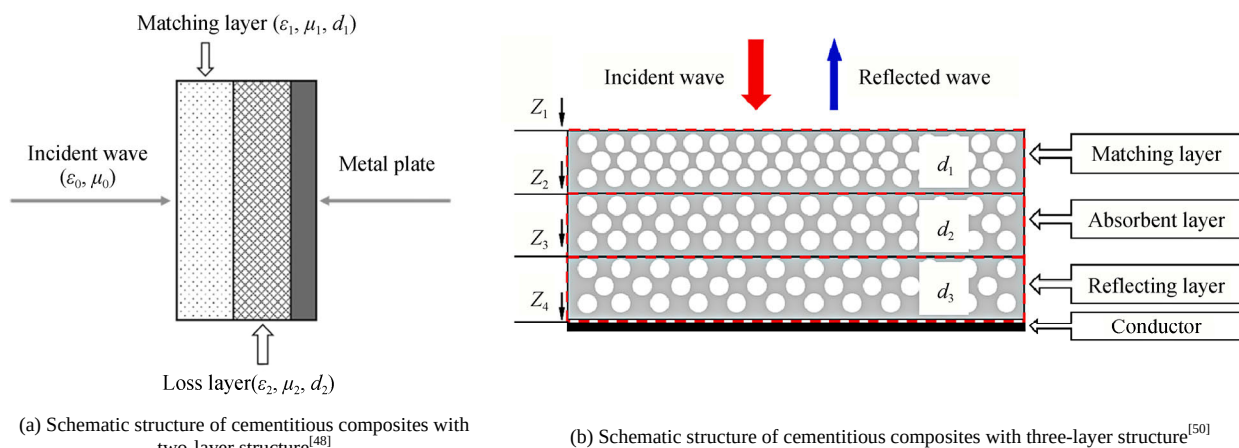
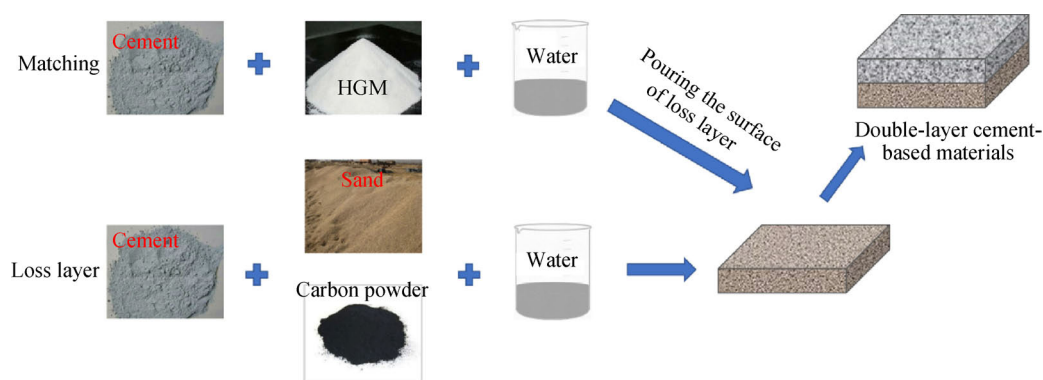
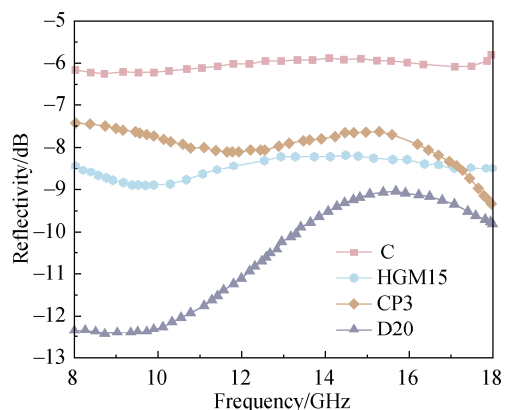


图 7 多层结构水泥基复合材料的结构示意图^[48, 50]

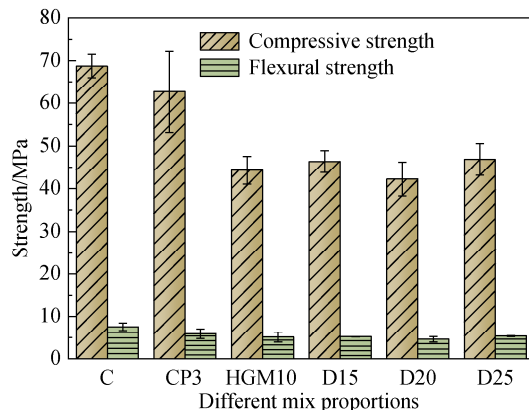
Fig. 7 Structural schematic diagram of multi-layer structural cementitious composites^[48, 50]



(a) Preparation process of double cementitious composites^[48]



(b) Reflective loss rate of single and double cementitious composites^[48]



(c) Comparison of compressive and flexural strength of cementitious composites^[48]

图 8 双层水泥基复合材料的制备流程图、反射损耗及力学性能图对比^[48]

Fig. 8 Comparison of preparation process, reflection loss and mechanical properties of double cementitious composites^[48]

此外, 高孔隙率的泡沫水泥砂浆能优化阻抗匹配, 可作为匹配层使用。如图 9a 所示, 采用低密度的泡沫水泥基复合材料作匹配层, 多孔骨架优化阻

抗匹配, 将多壁碳纳米管填充的高密度泡沫水泥基复合材料作为损耗层, 致密结构增加了电磁波的多重反射, 且多壁碳纳米管的介电损耗和界面极化提

高了电磁波的衰减能力, 25 mm+5 mm 的双层发泡水泥基复合材料最低反射率为-47.3 dB, 有效带宽扩大到 14.0 GHz, 与此同时, 纳米尺寸的碳纳米管可以抑制泡沫水泥基复合材料微裂纹的生长与扩展, 在一定程度提高抗压强度^[51]。

在双层水泥基复合材料基础上, 有学者提出构建 3 层结构, 吸收层一般使用磁性材料, 反射层采用碳基材料形成导电网络阻止电磁波通过, 使一部分电磁能转化为热能被损耗, 另一部分被反射到吸收层吸收, 从而实现宽带吸波。Ma 等^[50]调控水泥、发泡聚苯乙烯与炭黑之间的配比, 有

效发挥发泡聚苯乙烯对电磁波的多重散射和炭黑的介电损耗特性, 使其最低反射损耗达-49.6 dB, -20 dB 以下的带宽为 14.32 GHz。Zhang 等^[52]利用引气性的橡胶颗粒作为匹配层减少电磁反射, 过渡层使用铁氧体衰减电磁波, 反射层由铁氧体和碳纤维组成, 构建阻抗渐变结构, 有效带宽达 10 GHz。Sun 等^[53]以纳米 Si_3N_4 作为透波材料填充匹配层, 中间层采用多层石墨烯和纳米镍, 反射层由碳纤维和炭黑组成, 有效带宽达 15.3 GHz, 且多层石墨烯的褶皱结构有效改善了水泥砂浆孔隙结构, 提高了抗压强度。

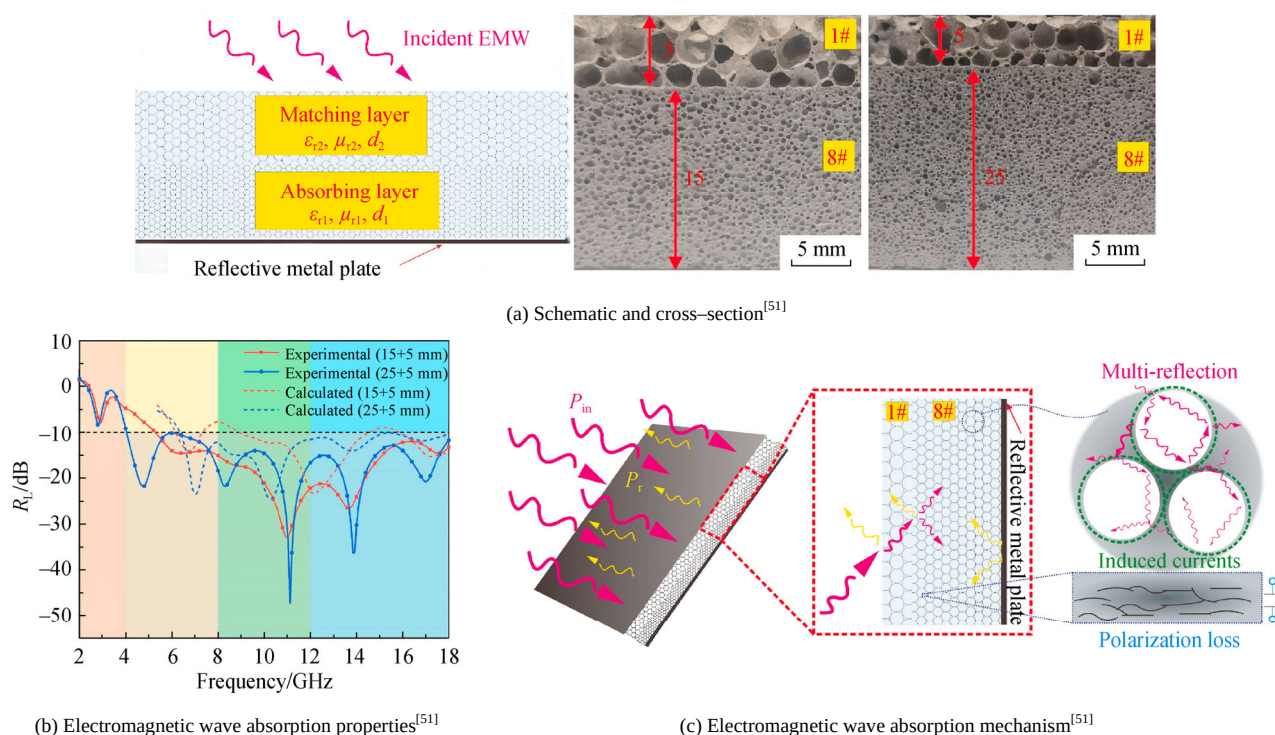


图 9 双层泡沫水泥基复合材料的结构图、反射损耗和机理图^[51]
Fig. 9 Structural, reflection loss and mechanism diagrams of double-layer foam cementitious composites^[51]

多层水泥基复合材料较单层而言, 吸波频段有效扩宽, 但由于界面连接的缺陷在一定程度会降低材料的力学性能, 且存在厚度较大的弊端。

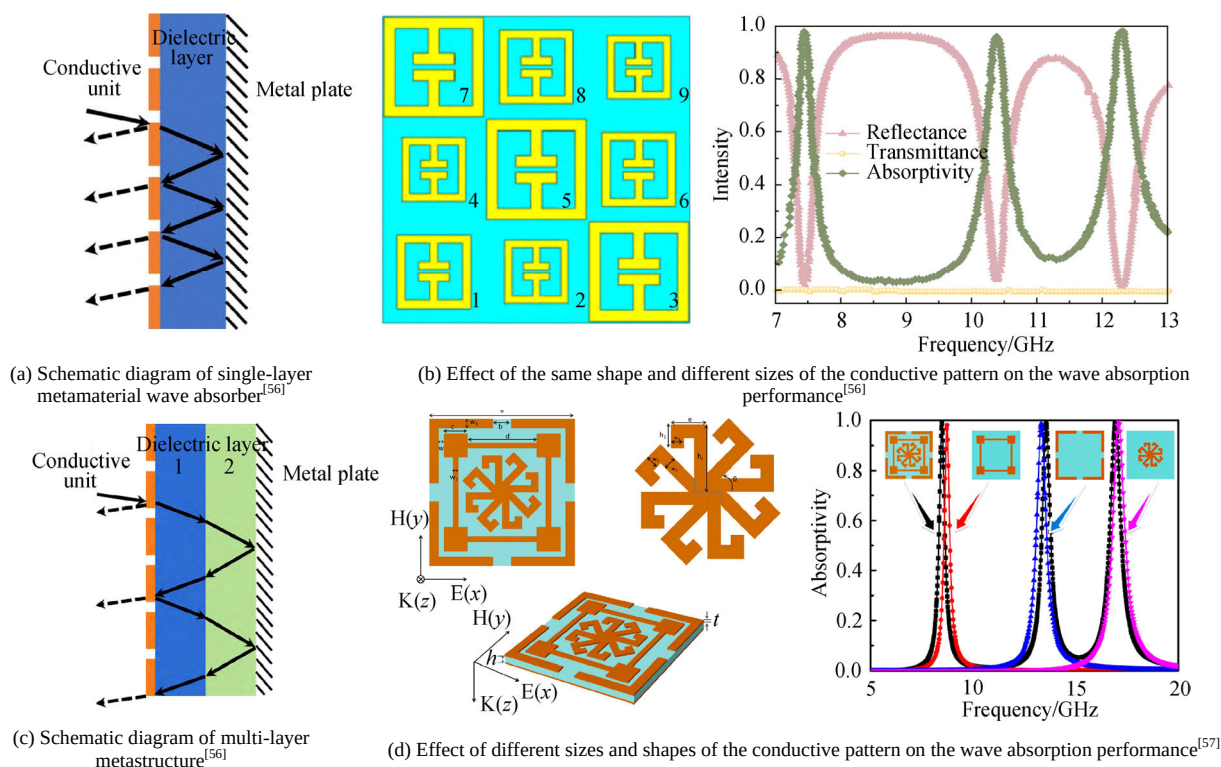
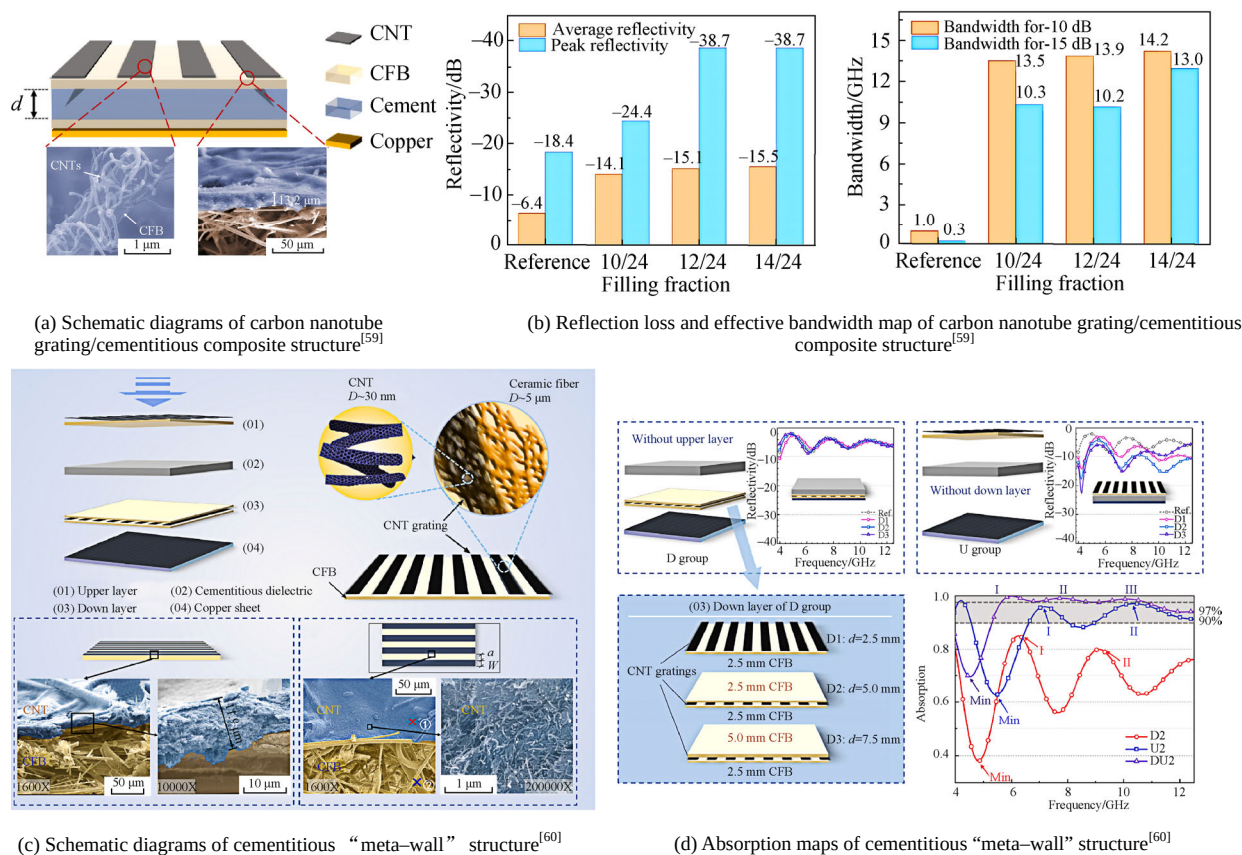
1.3.3 超结构 超结构是指由亚波长的结构单元经周期或有规律的非周期性排列构成的电磁特性精确可调的人工结构, 表现出与常规材料相反的电磁学特征, 包括负电磁参数、负折射率等^[54]。因薄厚度、宽吸收、可设计性受到了巨大关注。如图 10, 超材料吸波体主要由金属谐振层、介质层和金属底板组成, 通过调整导电图案的形状、排列形式、尺寸影响谐振峰, 可达到拓宽带宽的目的^[54-57]。

一般用吸收率 $A_{(\omega)}$ 表示电磁超材料吸波体的吸波特性:

$$A_{(\omega)} = 1 - R_{(\omega)} - T_{(\omega)} \quad (4)$$

式中: $R_{(\omega)}$ 、 $T_{(\omega)}$ 分别为超材料吸波体的反射率和透射率。通过对导电单元谐振结构设计, 优化阻抗匹配, 减少电磁波反射分量; 通过谐振损耗部分电磁波, 并在吸波体背面采用金属板作为透射阻挡层, 实现对电磁波的完美吸收^[58]。

Wang 等^[59]将碳纳米管作为导电光栅涂覆在充当介电层的硅酸铝陶瓷纤维板(CFB)和水泥板上(图 11a~图 11b), 通过碳纳米管光栅共振、界面极化和多重反射与散射及电磁波的 $\lambda/4$ 干涉等作用, 表现出-38.7 dB 的反射率和 14.2 GHz 的有效带宽。如图 11c 所示, Wang 等^[60]采用碳纳米管浆体制备多层电介质结构, 上层碳纳米管谐振层是强共振和阻抗匹配

图 10 超结构吸波体的结构示意图及导电单元对电磁波吸收性能的影响^[56–57]Fig. 10 Schematic structure of metamaterial wave absorber and effect of conductive unit on electromagnetic wave absorption performance^[56–57]图 11 超结构水泥基复合材料的示意图、电磁波吸收能力对比图^[59–60]Fig. 11 Schematic diagram of metastructure cementitious composites and comparison of electromagnetic wave absorption capacity^[59–60]

的必要条件, 与水泥介电层协同实现宽带吸收, 而下层是两侧 CFB 夹持的碳纳米管光栅, 多个表面相互堆叠时, 级联金属层之间的回路电流提供的磁响应能进一步加强吸收并加宽带宽。在 5.6~11.0 GHz 频率范围内出现 3 个吸收率为 99% 的峰值, 吸收率超过 97%, 实现了超宽带完美吸收。

填充吸波剂或结构设计在一定程度上可改善水泥基复合材料的吸波性能, 但吸波效果受限于吸波剂填充含量和结构形式, 且可能会牺牲水泥基复合材料的力学性能。超结构的吸波性能不受材料属性、掺量限制, 只与几何形状有关, 但以铜、金、银等金属制备的谐振层导电率高, 吸收峰尖锐, 要想实现完美宽带吸收, 需设计多个金属谐振层, 存在造价高的弊端; 采用光刻、金属剥离技术制作的金属层准确性和可重复性高, 但制备成本高昂, 且大多基板为环氧树脂玻璃纤维板, 在水泥中应用受限; 近年来, 采用丝网印刷的方式将炭黑、石墨、碳纳米管、金属氧化物等制备成导电图案, 操作简单, 但精度控制难, 因此改进实验精度将是实现超结构实际应用的有效手段。

2 电磁波屏蔽水泥基复合材料

电磁波屏蔽是利用导电或导磁屏蔽材料将电磁辐射限制在规定空间范围内, 防止电磁波入射被保护物体。电磁波屏蔽水泥基复合材料主要是通过填充强导电性、导磁性的材料劣化水泥的阻抗匹配, 增强水泥表面的电磁反射, 同时尽可能地对进入水泥内部的电磁波进行衰减, 以达到屏蔽电磁波的目的。

2.1 电磁波屏蔽机理

如图 12 所示, 电磁波入射到屏蔽体表面时, 一部分由于自由空间与屏蔽体阻抗失配而反射, 一部分进入材料内部被吸收, 剩余的电磁波会穿过屏蔽体; 因此, 电磁波屏蔽损耗主要包括屏蔽体表面的反射损耗、材料内部的吸收损耗和多次反射损耗 3 方面。

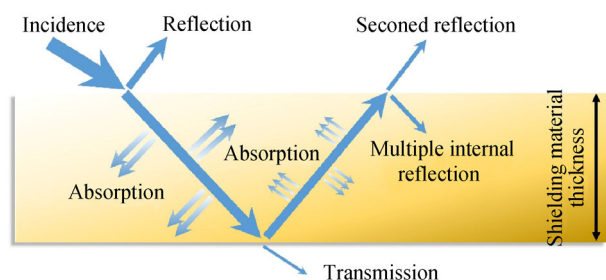


图 12 电磁波屏蔽原理图^[61]

Fig. 12 Schematic diagram of electromagnetic wave shielding^[61]

通常用屏蔽效能(SE)来表示屏蔽效果, 可通过材料自身的特性计算, 如式(5)所示^[62]。

$$SE = SE_R + SE_A + SE_M \quad (5)$$

其中: SE_R 表示屏蔽体表面反射损耗(dB); SE_A 表示屏蔽材料的吸收损耗(dB); SE_M 表示屏蔽体内部多次反射损耗(dB)。

$$SE_R = 39.5 + 10 \lg \frac{\sigma}{2\pi f \mu} \quad (6)$$

$$SE_A = 20 \ln \alpha d = 8.7 d \sqrt{\pi f \mu \sigma} \quad (7)$$

$$SE_M = 20 \lg (1 - e^{-2\alpha d}) \quad (8)$$

其中: f 表示入射电磁波的频率; μ 和 σ 分别为屏蔽材料的磁导率和介电常数; d 表示屏蔽材料的厚度; 屏蔽效能的值越大, 代表屏蔽效果越好, 当电磁波屏蔽效能达到 20 dB 时, 电磁波的衰减量可达到 90%; α 为屏蔽材料的衰减常数。

对于屏蔽材料需考虑趋肤深度, 代表电场强度降低到原来入射波强度 $1/e$ 所深入的距离, 计算公式为式(9)。当入射波进入导电性较强的屏蔽材料时, 会在表面迅速衰减, 传输距离很短, 因此电磁波只存在材料表面的趋肤深度中, 产生高振荡的趋肤电流, 向外辐射电磁波, 增大电磁波的反射损耗。值得注意的是, 当屏蔽材料的厚度小于趋肤深度或 $SE_A > 15$ dB 时, SE_M 可忽略不计。

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu \gamma}} \quad (9)$$

其中: δ 表示趋肤深度(m); ω 表示角频率, $\omega = 2\pi f$ (rad/s); μ 表示磁导率(H/m); γ 表示电导率(S/m)。

值得注意的是, 在水泥材料表面反射的电磁波易对外部环境造成二次电磁污染, 且无法实现“隐身”的目的。根据填充材料的种类以及发挥功能的区别, 电磁波屏蔽水泥基复合材料主要分为碳基、金属和复合电磁波屏蔽水泥基复合材料 3 种。

2.2 碳系电磁波屏蔽水泥基复合材料

碳系电磁波屏蔽水泥基复合材料通常是指加入石墨、碳纤维、炭黑、碳纳米管和石墨烯等, 表现出以反射损耗为主的电磁波屏蔽性能。

导电性强、价格低廉的炭黑、石墨常被广泛应用于水泥基体中。从图 13a 发现水泥的电阻率随石墨掺量的增加逐渐降低, 渗透阈值为 10%~15%, 石墨互相接触形成导电网络, 增强水泥表面对电磁波的反射。掺量为 15%(质量分数)时, 屏蔽效能达到 22.6 dB, 但石墨的润滑性降低了与水泥之间的界面结合力, 导致力学性能降低^[63]。Huang 等^[64]发现胶体石墨由于细度的增加可扩大在水泥中的分布范

围, 增大导电性, 屏蔽性能要优于鳞片石墨。

但由于掺量限制, 石墨很难在水泥基体中形成链状导电网络; 纤维状碳材料在水泥基体分散良好时易搭接成导电网络, 少量也可明显改善水泥材料的电磁波屏蔽性能。如图 13b 所示, Ma 等^[65]提出掺量(质量分数)0.7%, 长度为 12 mm 的未除浆碳纤维具有 40~60 dB 的屏蔽效能。Park 等^[66]发现碳纤维掺量为 0.6% 和 0.8%(体积分数)时, 水泥的电导率虽相差数百倍, 但屏蔽性能相近, 因此碳纤维影响水泥材料屏蔽性能的主要因素是掺量, 而不是整体电导率的高低。

碳纳米管因高导电性、高纵横比及纳米尺寸的

优势, 使其在较低填充量下产生优异的电磁波屏蔽性能。Jung 等^[67]结合超声处理和与高效减水剂剪切混合方式, 得到分散均匀的 CNT 溶液, 保证了超高性能混凝土的流动性, 当掺量为 1%(质量分数)时, 水泥砂浆的屏蔽性能达 47.14 dB, 且碳纳米管均匀填充孔隙, 大的比表面积促进水化产物生成, 相邻碳纳米管的桥接效应都利于提高复合材料的抗压强度。如图 13c 所示, Dhawan 等^[68]发现管状结构的多壁碳纳米管通过增加复合材料的界面极化和多重反射增强水泥砂浆的屏蔽效能, 以吸收损耗为主的碳纳米管已逐渐成为改善水泥基复合材料吸波性能的热点材料。

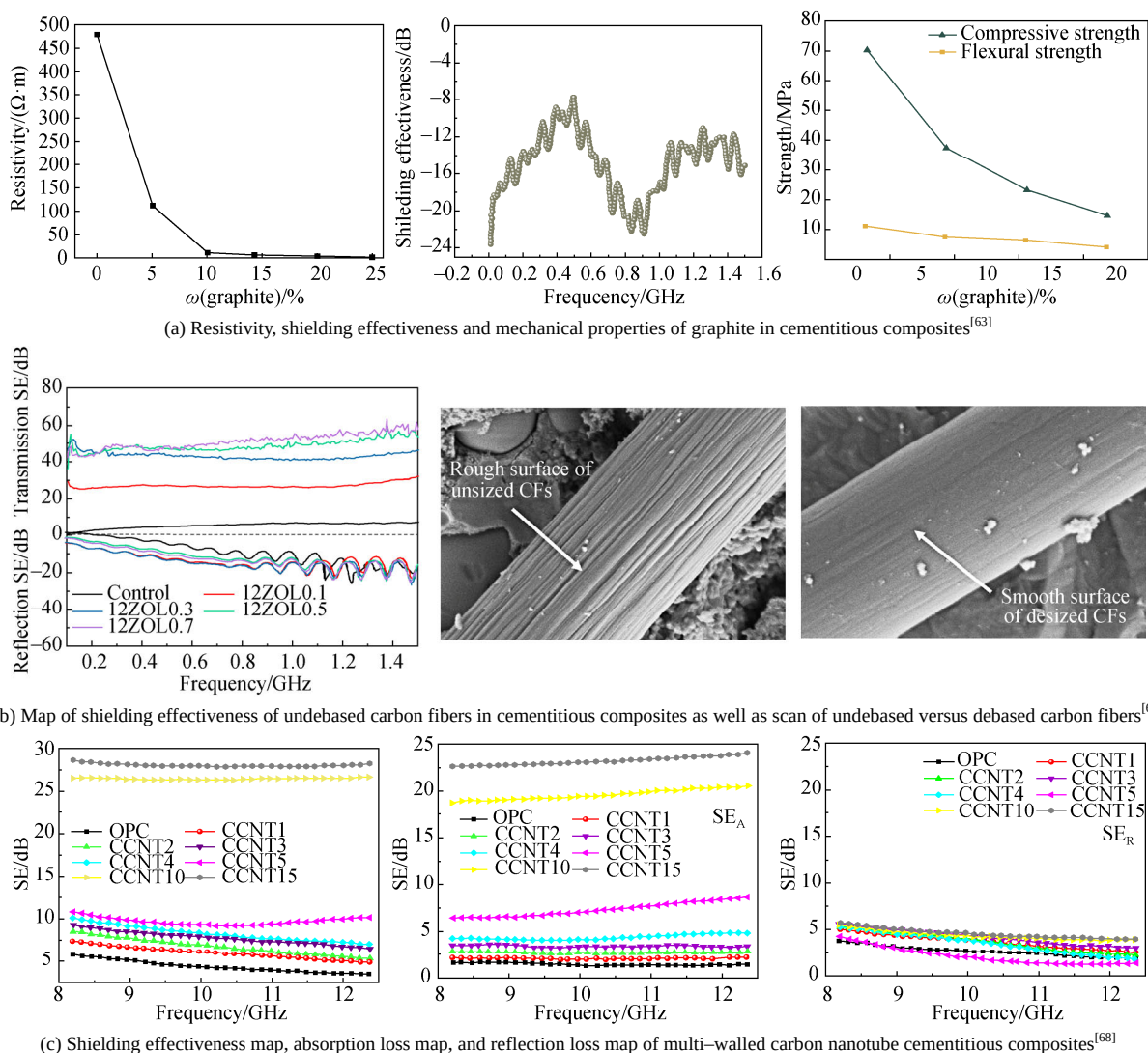


图 13 碳基电磁波屏蔽水泥基复合材料的微观图及性能图对比^[63, 65, 68]

Fig. 13 Comparison of micrograph and performance graph of carbon-based electromagnetic wave shielding cementitious composites^[63, 65, 68]

同电磁波吸收填料一样, 一些废弃物可作为电磁波屏蔽填料, 提高水泥材料的电磁波屏蔽性能。Mahmood 等^[69]发现废弃轮胎和棉花秸秆在 500 °C 氮气中热解可生成纳米或微米碳颗粒, 在水泥中能

够加强界面极化。添加 0.5%(质量分数)的碳化棉秆或碳化废轮胎, 电磁波屏蔽效能分别达到 22.86 dB 和 24.18 dB, 与添加 15%(质量分数)多壁碳纳米管的屏蔽效能相近, 但具有低成本、易分散的优点,

还能填充孔隙并改变裂纹的扩展路径, 提高水泥基复合材料的抗压强度和断裂韧性。

2.3 金属基电磁波屏蔽水泥基复合材料

金属材料一般具有较高导电率或磁导率, 如金属单质银、铜、铝、镍等良导体类, 常用于电场及高低频电磁场; 或具有高磁导率低电导率的铁磁类金属, 如铁、铁铝合金及铁钴合金等, 常用在低频磁场下。

Chung 等^[70]发现钢纤维水泥基复合材料在 1.5 GHz 时电磁波屏蔽效能可达到 70 dB。同样的, 含铁量高的粉煤灰掺入水泥砂浆中也可提高材料的电导率, 从而增加水泥基体的屏蔽效能^[71]。Liu 等^[72]将 5%(质量分数)Fe₃O₄ 纳米颗粒和 0.4%(质量分数)碳纤维共掺入水泥基体, 归因于二者的磁-电协同作用, 增强内部吸收损耗来改善电磁波屏蔽性能, 其屏蔽效果达到 29.8 dB, 比单掺碳纤维提高了 34.4%。在水泥中添加金属基材料, 工艺简单, 能获得较好的电磁波屏蔽性能; 但金属在水泥基体中的耐久性低、稳定性差, 易发生腐蚀, 且纯金属粉成本高, 不利于工程上大规模使用。

2.4 复合类电磁波屏蔽水泥基复合材料

单一碳系屏蔽填料需要大的掺量, 才能获得较高的电磁波屏蔽性能。但高掺量使电导率趋于饱和, 不会显著提高屏蔽效果。复掺是提高吸收损耗, 增强电磁波屏蔽性能的一个重要途径。

Wanasinghe 等^[73]发现粒度较大的活性炭不仅引起电磁波的反射, 还可以作为多根碳纤维的连接节点形成优异的导电网络, 为了保证复合材料的可加工性, 活性炭的含量一般控制在 1%(质量分数)之内, 因此 0.5%(质量分数)的活性炭和 0.7%(质量分数)的碳纤维表现出超 60 dB 的屏蔽效能。Ma 等^[74]发现羧基铁粉不会破坏碳纤维的导电网络, 两者复掺发挥出双重损耗机制能增强水泥的吸收损耗, 实现 51.30 dB 的电磁波屏蔽效果。但羟基铁粉与水泥颗粒之间的附着力较差, 会降低水泥砂浆的抗压强度。Su 等^[75]借助二维 MXene 和一维碳纤维多界面结构的协同效应(见图 14a~图 14b), 增加电磁波在水泥中的传播长度以补偿 MXene 的尺寸限制, 其屏蔽效能达到 41.35 dB。此外, 还可对导电填料进行改性提高水泥基复合材料的电磁波屏蔽性能, 如一维碳纤维凭借优异的物理性质, 常被作为改性对象。如图 14c~图 14d 所示, Chen 等^[76]利用电泳沉积将氧化石墨烯嫁接到碳纤维上, 增强其与水泥基体的界面结合能力, 表面丰富的缺陷及基团增加了极化弛豫过程, 屏蔽性能达到 34 dB, 吸收损耗比单掺碳纤维提高 35%, 但对水泥基复合材料的力学性能影响不大。随着电磁波屏蔽水泥基复合材料的深入研究, 为防止电磁波二次污染, 电磁波屏蔽防护水泥基复合材料逐渐向电磁波吸收材料过渡。

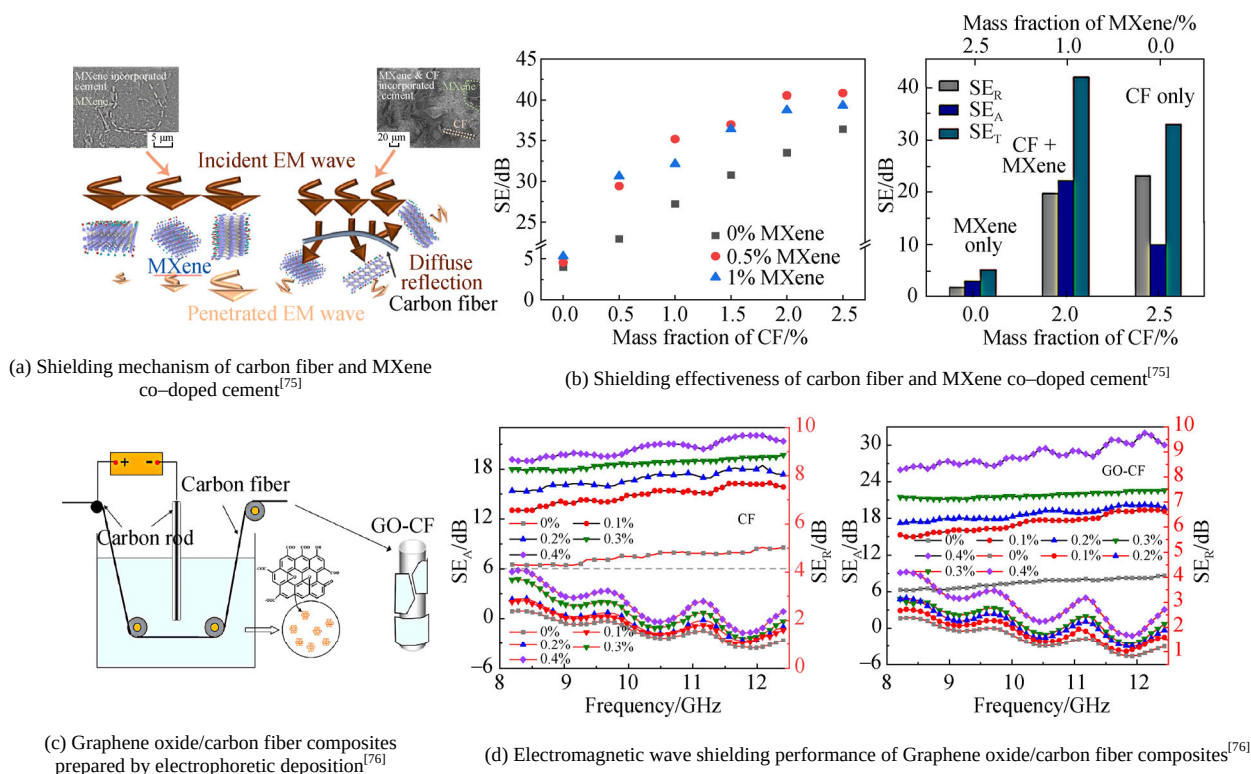


图 14 复合类电磁波屏蔽水泥基复合材料的性能图对比^[75-76]

Fig. 14 Comparison of the performance graphs of composite electromagnetic wave shielding cementitious composites^[75-76]

3 结论与展望

1) 填充型吸波水泥基复合材料主要依赖吸波剂的导电性或磁性耗散电磁波。以炭黑、碳纤维为代表的碳材料通过介电损耗增强水泥基材料吸波能力，而碳纳米管、石墨烯凭借介电损耗和特殊结构导致的极化弛豫效应衰减电磁波；经研究磁性材料在较大掺量下才能发挥出较好的磁损耗效果，正逐步向低掺量的纳米磁流体发展。值得注意的是，单一吸波材料易导致阻抗失配，且受限于掺量无法实现宽频吸波。因此，结合多种材料优势复掺吸波剂，可调控电磁参数，协同多重损耗机制增强吸波，已成为当前研究热点。

但复掺时各种吸波剂对水泥整体吸波效果贡献程度的计算方法研究尚少，为减少试验试错成本可先进行电磁模拟。此外，水泥基材料的多相组分在一定程度上会影响其吸波性能，计算时需综合考虑多种影响因素。

2) 除填充吸波剂，多孔结构通过调整孔隙结构，多层结构利用阻抗渐变形式均可优化阻抗，增加电磁波衰减路径，有效拓宽吸波频段。然而，多孔结构、多层结构因孔隙多、界面缺陷无法兼顾水泥的高强力学特性，限制了其实际应用。而且，多层结构的功能分层设计易导致厚度大的弊端。

为此，提出超结构水泥基复合材料，通过对表面谐振层形状的设计与介电层的耦合使用，低厚度即能实现超宽带完美吸收，使结构设计不再受限于厚度约束，成为目前的研究热点。但利用导电材料制作谐振层，需重点解决谐振层图案制备的准确度及长期服役的可靠性，且超结构水泥基复合材料的力学性能也有待深入研究。

3) 电磁波屏蔽水泥基复合材料利用高导电性或导磁材料增强表面反射损耗，但受限于反射损耗的有限性及易造成二次电磁污染问题，目前大多采取复掺的方式增强内部吸收损耗，逐步向电磁波吸收领域靠拢。

但高成本的填充组分限制了电磁防护水泥基复合材料在实际工程中的应用，基于固体废弃物如铁矿渣、生物质废弃物如棉花、秸秆等研发电磁防护水泥基复合材料是降低经济成本、解决电磁污染问题的潜在方向。

参考文献:

[1] CAO M S, WANG X X, ZHANG M, et al. Electromagnetic response

and energy conversion for functions and devices in low-dimensional materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(25): 1807398.

- [2] ZHOU X F, JIA Z R, ZHANG X X, et al. Controllable synthesis of Ni/NiO@porous carbon hybrid composites towards remarkable electromagnetic wave absorption and wide absorption bandwidth[J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 87: 120–132.
- [3] LIU T T, CAO M Q, FANG Y S, et al. Green building materials lit up by electromagnetic absorption function: A review[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 112: 329–344.
- [4] 丁世敏. 电磁吸波混凝土材料关键技术研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2010.
DING Shimin. Study on electromagnetic wave absorbing concrete and its key technologies[D]. Xi'an: Xidian University, 2010.
- [5] MENG F B, WANG H G, HUANG F, et al. Graphene-based microwave absorbing composites: A review and prospective[J]. *Compos Part B Eng*, 2018, 137: 260–277.
- [6] ZHANG Y F, HAO W J, DUAN Y P, et al. Electromagnetic wave absorption properties of cement filled with carbon black[J]. *Appl Mech Mater*, 2014, 496–500: 2431–2434.
- [7] WEI Y L, ZHANG Y F, HAO W J. Electromagnetic wave absorption properties of glass fiber reinforced cement filled with carbon black[J]. *Adv Mater Res*, 2014, 912–914: 127–130.
- [8] DAI Y W, SUN M Q, LIU C G, et al. Electromagnetic wave absorbing characteristics of carbon black cement-based composites[J]. *Cem Concr Compos*, 2010, 32(7): 508–513.
- [9] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 788–796.
- [10] LI K, WANG C, LI H, et al. Study on the electromagnetic interference of CFRC composites by reflectivity[J]. *J Mater Sci Technol*, 2008, 24(2): 265–271.
- [11] LI K, WANG C, LI H, et al. Effect of chemical vapor deposition treatment of carbon fibers on the reflectivity of carbon fiber-reinforced cement-based composites[J]. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(5): 1105–1114.
- [12] 欧进萍, 高雪松, 韩宝国. 碳纤维水泥基材料吸波性能与隐身效能分析[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(8): 901–907.
OU Jinping, GAO Xuesong, HAN Baoguo. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(8): 901–907.
- [13] WANG Z J, LI K Z, WANG C. Freezing-thawing effects on electromagnetic wave reflectivity of carbon fiber cement based composites[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 64: 288–292.
- [14] WEN B, CAO M S, HOU Z L, et al. Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites[J]. *Carbon*, 2013, 65: 124–139.
- [15] WANG B M, GUO Z Q, HAN Y, et al. Electromagnetic wave absorbing properties of multi-walled carbon nanotube/cement composites[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 46: 98–103.
- [16] NAM I W, CHOI J H, KIM C G, et al. Fabrication and design of electromagnetic wave absorber composed of carbon nanotube-incorporated cement composites[J]. *Compos Struct*, 2018, 206: 439–447.
- [17] SUN S W, DING S Q, HAN B G, et al. Multi-layer graphene-engineered cementitious composites with multifunctionality/intelligence[J]. *Compos Part B Eng*, 2017, 129: 221–232.
- [18] 吕兴军. 石墨烯/水泥基复合材料制备与吸波性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
LV Xingjun. Preparation and microwave absorbing properties of graphene/cement-based materials[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.

- [19] YAN J, WANG Y, LIU W J, et al. Two-dimensional metal organic framework derived nitrogen-doped graphene-like carbon nanomesh toward efficient electromagnetic wave absorption[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 643: 318–327.
- [20] 王振军, 李克智, 王闯, 等. 羰基铁粉-碳纤维水泥基复合材料的吸波性能[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(1): 69–74.
WANG Zhenjun, LI Kezhi, WANG Chuang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(1): 69–74.
- [21] STEFANIUK D, SOBÓTKA M, JARCZEWSKA K, et al. Microstructure properties of cementitious mortars with selected additives for electromagnetic waves absorbing applications[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 134: 104732.
- [22] 熊国宣, 邓敏, 徐玲玲, 等. 水泥基复合材料的吸波性能[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(10): 1281–1284.
XIONG Guoxuan, DENG Min, XU Lingling, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2004, 32(10): 1281–1284.
- [23] 刘立东. 铁磁性吸波材料的制备及其电磁性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
LIU Lidong. Studies on preparation and electromagnetic characteristics of ferromagnetic microwave absorbing materials[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [24] 张秀芝, 孙伟, 赵俊峰. 铁氧体粉掺量对水泥基材料吸波性能和力学性能的影响[J]. *解放军理工大学学报(自然科学版)*, 2011, 12(5): 466–471.
ZHANG Xiuzhi, SUN Wei, ZHAO Junfeng. *J PLA Univ Sci Technol Nat Sci Ed*, 2011, 12(5): 466–471.
- [25] 张秀芝, 孙伟. 铁氧体复合吸波剂对水泥基复合材料吸波性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(4): 590–596.
ZHANG Xiuzhi, SUN Wei. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(4): 590–596.
- [26] 熊国宣, 黄海清, 张志宾, 等. 纳米棒状钽铁氧体的制备与吸波性能[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(5): 645–648.
XIONG Guoxuan, HUANG Haiqing, ZHANG Zhibin, et al. *J Build Mater*, 2011, 14(5): 645–648.
- [27] WANG D, YANG P, HOU P K, et al. Cement-based composites endowed with novel functions through controlling interface microstructure from $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 80: 268–276.
- [28] HE Y J, LU L N, SUN K K, et al. Electromagnetic wave absorbing cement-based composite using Nano- Fe_3O_4 magnetic fluid as absorber[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 92: 1–6.
- [29] MA G W, ZHANG Y X, LIU X F. Electromagnetic wave absorption performance of magnesium phosphate cement functionalized by nano- Fe_3O_4 magnetic fluid and hollow glass microspheres[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 265: 120771.
- [30] WANG Z J, ZHANG T, ZHOU L. Investigation on electromagnetic and microwave absorption properties of copper slag-filled cement mortar[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 74: 174–181.
- [31] SUN J B, HUANG Y M, ASLANI F, et al. Properties of a double-layer EMW-absorbing structure containing a graded nano-sized absorbent combining extruded and sprayed 3D printing[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 261: 120031.
- [32] MA G W, SUN J B, WANG L, et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of cementitious composite for 3D printing containing waste copper solids[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 94: 215–225.
- [33] 戴银所, 陆春华, 倪亚茹, 等. 粉煤灰在水泥基材料中吸波性能的探索[J]. *材料导报*, 2009, 23(10): 62–64.
DAI Yinsuo, LU Chunhua, NI Yaru, et al. *Mater Rev*, 2009, 23(10): 62–64.
- [34] SHEN Y N, LI Q H, XU S L, et al. Electromagnetic wave absorption of multifunctional cementitious composites incorporating polyvinyl alcohol (PVA) fibers and fly ash: Effects of microstructure and hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 143: 106389.
- [35] SHI Y F, JING H Q, LIU B B, et al. Synergistic utilization of porous coral sand and fly ash for multifunctional engineered cementitious composites with polyethylene fibers: Intensified electromagnetic wave absorption and mechanism[J]. *J Clean Prod*, 2023, 396: 136497.
- [36] LI B Y, DUAN Y P, LIU S H. The electromagnetic characteristics of fly ash and absorbing properties of cement-based composites using fly ash as cement replacement[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 27(1): 184–188.
- [37] DENG S, AI H M, WANG B M. Research on the electromagnetic wave absorption properties of GNPs/EMD cement composite[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 321: 126398.
- [38] ZHANG Y, WANG B, WANG X H. Research on absorbing property of cement-based material blending with graphite and carbon fibers[J]. *Appl Mech Mater*, 2013, 442: 73–77.
- [39] 陈宁, 王海滨, 刘树信. 空心粉煤灰对铁氧体-炭黑/水泥基复合材料吸波性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(6): 1381–1387.
CHEN Ning, WANG Haibin, LIU Shuxin. *Acta Mater Compos Sin*, 2017, 34(6): 1381–1387.
- [40] LU L N, HE Y J, PING B, et al. TiO_2 containing electromagnetic wave absorbing aggregate and its application in concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 134: 602–609.
- [41] XIE S, JI Z J, YANG Y, et al. Electromagnetic wave absorption enhancement of carbon black/gypsum based composites filled with expanded perlite[J]. *Compos Part B Eng*, 2016, 106: 10–19.
- [42] WANG Z Y, WANG Z, NING M. Optimization of electromagnetic wave absorption bandwidth of cement-based composites with doped expanded perlite[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 259: 119863.
- [43] GUAN H T, LIU S H, DUAN Y P, et al. Investigation of the electromagnetic characteristics of cement based composites filled with EPS[J]. *Cem Concr Compos*, 2007, 29(1): 49–54.
- [44] LI B Y, DUAN Y P, ZHANG Y F, et al. Electromagnetic wave absorption properties of cement-based composites filled with porous materials[J]. *Mater Des*, 2011, 32(5): 3017–3020.
- [45] LV X J, DUAN Y P, CHEN G Q. Electromagnetic wave absorption properties of cement-based composites filled with graphene nano-platelets and hollow glass microspheres[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 162: 280–285.
- [46] DENG G, YANG Y Y, ZHOU Q, et al. Lightweight and broadband electromagnetic wave absorbing foamed cement-based composites incorporated with hybrid dielectric fibers[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 327: 126931.
- [47] BAI Y H, XIE B, LI H W, et al. Mechanical properties and electromagnetic absorption characteristics of foam Cement-based absorbing materials[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 330: 127221.
- [48] REN M M, LI F X, GAO P, et al. Design and preparation of double-layer structured cement-based composite with inspiring microwave absorbing property[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 263: 120670.
- [49] ZHANG X Z, SUN W. Microwave absorbing properties of double-layer cementitious composites containing Mn–Zn ferrite[J]. *Cem Concr Compos*, 2010, 32(9): 726–730.
- [50] MA C, XIE S, WU Z H, et al. Research and simulation of three-layered lightweight cement-based electromagnetic wave absorbing composite containing expanded polystyrene and carbon black[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 393: 132047.
- [51] YUE L, YANG Y Y, ZHOU Q, et al. Broadband electromagnetic wave absorbing performance by designing the foam structure and double-layer for cement-based composites containing MWCNTs[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 131: 104595.
- [52] ZHANG X Z, SUN W. Preparation and microwave absorbing properties

- of three-layered cement-based composites[J]. *Procedia Eng*, 2012, 27: 348–356.
- [53] SUN Y F, PENG Y Y, ZHOU T S, et al. Study of the mechanical-electrical-magnetic properties and the microstructure of three-layered cement-based absorbing boards[J]. *Rev Adv Mater Sci*, 2020, 59(1): 160–169.
- [54] 陈孟州, 刘颀, 汪刘应, 等. 超材料吸波体及其 3D 打印制造研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(16): 179–185.
- CHEN Mengzhou, LIU Gu, WANG Liuying, et al. *Mater Rep*, 2023, 37(16): 179–185.
- [55] 张辉彬. 基于电磁谐振的宽频周期吸波结构设计[D]. 成都: 电子科技大学, 2013.
- ZHANG Huibin. Design of broadband periodic absorbing structure based on electromagnetic resonances[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2013.
- [56] 阮心怡, 张恒宇, 王妮, 等. 周期结构电磁超材料吸波体的设计及最新进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(3): 22090223–11.
- RUAN Xinyi, ZHANG Hengyu, WANG Ni, et al. *Mater Rep*, 2024, 38(3): 22090223–11.
- [57] DENG G S, LV K, SUN H X, et al. An ultrathin, triple-band metamaterial absorber with wide-incident-angle stability for conformal applications at X and ku frequency band[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2020, 15(1): 217.
- [58] 吕坤. 基于超材料的电磁吸波体研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- LV Kun. Research of electromagnetic absorber based on metamaterial[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.
- [59] WANG X R, LI Q H, LAI H X, et al. Broadband microwave absorption enabled by a novel carbon nanotube gratings/cement composite metastructure[J]. *Compos Part B Eng*, 2022, 242: 110071.
- [60] WANG X R, LI Q H, LAI H X, et al. A carbon nanotube coated metawall with ultra-wideband perfect wave absorption utilizing cement dielectric[J]. *Carbon*, 2022, 196: 220–228.
- [61] LU Y H, ZHANG S L, HE M Y, et al. 3D cross-linked graphene or/and MXene based nanomaterials for electromagnetic wave absorbing and shielding[J]. *Carbon*, 2021, 178: 413–435.
- [62] IQBAL A, SAMBYAL P, KOO C M. 2D MXenes for electromagnetic shielding: A review[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(47): 2000883.
- [63] 崔素萍, 刘永肖, 兰明章, 等. 石墨-水泥基复合材料的制备与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(1): 91–95.
- CUI Suping, LIU Yongxiao, LAN Mingzhang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2007, 35(1): 91–95.
- [64] 黄少文, 陈光华, 邓敏, 等. 石墨-碳纤维水泥基复合材料的电磁屏蔽效能[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(4): 549–552.
- HUANG Shaowen, CHEN Guanghua, DENG Min, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(4): 549–552.
- [65] WANASINGHE D, ASLANI F, MA G W. Electromagnetic shielding properties of carbon fibre reinforced cementitious composites[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 260: 120439.
- [66] PARK G, KIM S, PARK G K, et al. Influence of carbon fiber on the electromagnetic shielding effectiveness of high-performance fiber-reinforced cementitious composites[J]. *J Build Eng*, 2021, 35: 101982.
- [67] JUNG M, LEE Y S, HONG S G, et al. Carbon nanotubes (CNTs) in ultra-high performance concrete (UHPC): Dispersion, mechanical properties, and electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness (SE)[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 131: 106017.
- [68] SINGH A P, GUPTA B K, MISHRA M, et al. Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties[J]. *Carbon*, 2013, 56: 86–96.
- [69] MAHMOOD A, KHUSHNOOD R A, ZEESHAN M. Pyrolytic carbonaceous reinforcements for enhanced electromagnetic and fracture response of cementitious composites[J]. *J Clean Prod*, 2020, 248: 119288.
- [70] WEN S H, CHUNG D D L. Electromagnetic interference shielding reaching 70 dB in steel fiber cement[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(2): 329–332.
- [71] GUAN B W, DING D H, WANG L F, et al. The electromagnetic wave absorbing properties of cement-based composites using natural magnetite powders as absorber[J]. *Mater Res Express*, 2017, 4(5): 056103.
- [72] LIU Z F, GE H Y, WU J M, et al. Enhanced electromagnetic interference shielding of carbon fiber/cement composites by adding ferroferric oxide nanoparticles[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 151: 575–581.
- [73] WANASINGHE D, ASLANI F, MA G W. Electromagnetic shielding properties of cementitious composites containing carbon nanofibers, zinc oxide, and activated carbon powder[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 285: 122842.
- [74] WANASINGHE D, ASLANI F, MA G W. An experimental and simulation-based study on the effect of carbonyl iron, heavyweight aggregate powders, and carbon fibres on the electromagnetic shielding properties of cement-based composites[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 313: 125538.
- [75] MIN JEON S, JING H Y, JAE SONG Y, et al. Enhanced electromagnetic absorption of cement composites by controlling the effective cross-sectional area of MXene flakes with diffuse reflection based on carbon fibers[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 348: 128711.
- [76] CHEN J, ZHAO D, GE H Y, et al. Graphene oxide-deposited carbon fiber/cement composites for electromagnetic interference shielding application[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 84: 66–72.

Research Progress on Cementitious Composites for Electromagnetic Protection

LI Ying^{1,2}, WANG Sijia¹, DONG Chunlei¹, YANG Donglei³, ZHANG Peng^{1,2}, LEI Dongyi^{1,2}, WANG Jin¹, LU Yuhao¹

(1. Department of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China;
2. Engineering Research Center of Concrete Technology under Marine Environment, Ministry of Education, Qingdao 266520, Shandong, China; 3. Institute of Technical Information for Building Materials Industry, Beijing 100024, China;)

Extended Abstract

The development of advanced technology has escalated electromagnetic space warfare in major power confrontations, and the resulting electromagnetic radiation poses a serious threat to military security, human health and information security. Traditional cementitious composites have poor electromagnetic protection capabilities due to the characteristics of low-loss dielectrics. The development of building systems with electromagnetic protection capabilities is of great significance for resisting radar surveillance

and reducing electromagnetic pollution. This review aimed to reveal the influence of filler components and structural design on the electromagnetic protection performance of cementitious composites from two aspects: Electromagnetic wave absorption and electromagnetic wave shielding.

Electromagnetic wave absorbing cementitious composites include both filler-based and structural-based types. The filler-based electromagnetic wave absorbing cementitious composites were mainly summarized from three types of fillers: carbon-based, magnetic, and composite system. Carbon materials such as carbon black and carbon fibers are utilized to enhance the internal dielectric loss mechanism of cementitious composites through their high conductivity, thus improving the electromagnetic wave absorption capability. In addition to high conductivity, carbon nanotubes and graphene also exhibit polarization relaxation effects by virtue of their unique structural properties to enhance electromagnetic wave attenuation within the cement. Carbon fillers can achieve excellent electromagnetic wave absorption performance even at low concentrations, thus making them popular fillers for cementitious composites. The high dosages of magnetic materials limits their practical applications in cementitious materials, which are gradually developing towards nanomagnetic fluids. However, single absorbing fillers hardly achieve a balance between excellent impedance matching and strong attenuation capability, leading to narrow bandwidth and weak absorption. Therefore, the inclusion of multiple absorptive fillers to harness multiple loss mechanisms and optimize impedance matching, is considered as an important measure to gain outstanding microwave absorption performance.

The structure-based electromagnetic wave absorbing cementitious composites were elaborated on from the aspects of porous structure, layered structure, and metastructure. Porous aggregates as ‘pores’ are introduced into the cement to enhance connectivity with the outside air, optimizing the impedance matching of cementitious composites. This approach also extends the propagation path of electromagnetic waves, promoting multiple reflections and scattering. The layered structure is designed to improve the electromagnetic wave absorption capability of cementitious composites through the use of impedance gradient systems. However, the porous structure suffers from a high porosity, and the layered structure exhibits interface connection defects and excessive thickness as drawbacks, which is not conducive to structural mechanical properties. By adjusting the geometric dimensions of the resonant layers, the metastructure can obtain ultra-wideband characteristics at lower thickness, freeing microwave absorbing of cementitious composites from limitations imposed by the content of absorptive fillers and structural thickness. Nevertheless, the widespread application of metastructure in cementitious composites is still limited from the view of economic costs and operational processes.

Electromagnetic wave shielding cementitious composites serve as another important form of achieving electromagnetic protection requirements, primarily involving three types of filler components: Carbon materials, metal materials, and composites. Carbon materials or metal materials are mainly used to enhance the reflection loss on the surface of materials through their high conductivity and high permeability, aiming to improve the electromagnetic wave shielding effectiveness of cementitious composites. However, reflection loss can easily lead to secondary electromagnetic pollution and is constrained by the conductivity or permeability of the fillers themselves. Recently, composite filler-based electromagnetic wave shielding cementitious composites have raised more attention owing to boosting internal absorption loss, which is gradually converging towards the field of electromagnetic wave absorption.

Summary and prospects Electromagnetic protection cementitious composites are widely applied in various civil-military building sectors, such as military command centers and research institutes and so on. The effects of filler components and structural design on the electromagnetic protection capability of cementitious composites were briefly summarized, providing a reference for the future development direction of functional cementitious composites. In order to minimize trial error costs, electromagnetic simulation analysis needs to be conducted to assess the contribution of various filler components in cementitious composites to electromagnetic protection effectiveness. The coupling effects among multiple factors should also be taken into account in this analysis. To elevate the feasibility of practical applications of metastructure in cementitious composites, the accuracy of the design of conductive resonance layers and long-term durability needs to be emphasized. Additionally, further research is required to study the impact of metastructure on the mechanical properties of cementitious composites. Furthermore, to support the carbon neutrality strategy, the development of electromagnetic protection cementitious composites based on waste materials including straw and iron tailings is a potential direction for reducing economic costs and addressing electromagnetic pollution issues.

Keywords electromagnetic wave absorption; electromagnetic wave shielding; cementitious composites; metastructure