

# 전파흡수체용 $Ni_{0.5}A_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$ 의 열처리 온도에 따른

## Ferrite-Rubber Composite의 전파흡수특성에 관한 연구

박연준\* · 김동일\*\* · 이창우\*\*\*

\*중소기업 이업종 기술연구조합, \*\*한국해양대학교 전파공학과, \*\*\*한국공항공단

A Study on Electromagnetic Wave Absorbing Properties of  $Ni_{0.5}A_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$

Ferrite-Rubber Composite by Heat-Treatment Temperature of Ferrite

Youn Joon Park\* · Dong Il Kim\*\* · Chang Woo Lee\*\*\*

\*Small & Medium Industrial Technology Research Association, \*\*Korea Maritime University,

\*\*\*Korea Airport Authority

E-mail : smitra@chollian.net

### 요약문

본 연구에서는 전파흡수체용 Ferrite-Rubber Composite에서 Ferrite의 열처리 온도와 Composite의 전파흡수특성과의 상관관계에 관하여 알아보았다. 이때 Ferrite는 스피넬 구조의 형성과 결정입의 비교적 큰 성장을 위하여 1100, 1200, 1300 °C에서 각각 2시간 열처리 처리하였다. 열처리 온도를 달리 하여 제조한 Ferrite-Rubber Composite는 A가 Mn인 경우에는 열처리 온도가 높을수록 반사감쇠량이 작아지는 경향을 보였다. 그러나 A가 Cu와 Mg인 경우 열처리 온도가 높을수록 페라이트의 반사감쇠량이 커지는 경향을 보였다. 이로부터 전파흡수체용 Ferrite는 화학조성에 따라서 적정 열처리 온도가 존재함을 알 수 있었다.

### Abstract

In this paper, we studied the relation between heat-treatment temperature of ferrite and electromagnetic wave absorbing properties of ferrite-rubber composite. The heat-treatment temperatures of ferrite are 1200 and 1300 °C, 2 hr.

As a result, it has been shown that the optimum heat-treatment temperature of ferrite for electromagnetic wave absorber are related to the chemical composition. And, we can control electromagnetic wave absorbing properties of ferrite-rubber composite by the control of heat-treatment temperature of ferrite.

### 1. 서론

$Fe_2O_3$ 를 주성분으로 하는 자성산화물인 페라이트는 18세기 후반 이후 극히 일부의 과학자들에 의하여 연구가 진행되었다. 이후 페라이트는 일본의 Kato, 네덜란드 필립스사의 연구원 및 프랑스의 Neel등에 의하여 본격적으로 연구가 진행되었다<sup>1)</sup>. 이와같은 페라이트는 다양한 분야에 응용이 이루어지고 있으며 특히, 고주파영역에서 고유저항이 높은 특성을 나타내는 Soft-Ferrite는 저손실을 가진다는 장점때문에 고주파영역의 응용에 있어서 주목을 끌고 있다.

현재 Ferrite를 주로 사용하고 있는 전파흡수체는 2차대전시 적의 Radar로부터 아군의 비행기

와 잠수함을 보호하기 위하여 연구되었으며, 당시의 주 재료는 Carbon이었다. 그러나 Y. Naito등이 Ferrite의 고주파영역에서의 투자율 분산관계에 주목하여 Ferrite를 전파흡수체로 사용하여 본 결과, 광범위한 주파수 영역에서 Ferrite가 우수한 전파흡수특성을 가짐을 보고하였으며<sup>2)</sup>, 이외에도 강유전체 유전율의 고주파영역에서의 주파수 분산관계를 이용한 극박형 전파흡수체에 대하여도 보고가 있었다. 이러한 전파흡수체중 Ferrite를 이용한 전파흡수체는 7.5 GHz이하의 주파수 영역에서는 특성이 Carbon이나 강유전체에 비하여 우수하지만, 7.5 GHz이상의 주파수 영역에서는 정합 두께가 두껍고, 비대역폭이 좁다는 단점이 이후에 밝혀져 이를 해결하기 위한 방안으로 Carbon-

Ferrite-Rubber Composite 및 적층구조등이 연구되었다<sup>3)6)</sup>.

전파흡수체용 Carbon-Ferrite-Rubber Composite의 전파흡수 메카니즘은 전파가 공기중에서 전파흡수벽으로 입사한다고 할 때 공기와 전파흡수벽의 임피던스 정합에 의하여 전파를 최대한 전파흡수벽으로 끌어들이고, 이때 전파흡수벽 내부에 형성되는 전파의 (1) 전계성분  $E_{(t)}$ 와 Carbon의 상호작용에 의한 도전손실, (2)  $H_{(t)}$ 와 Ferrite의 상호작용에 의한 자성손실, (3)  $H_{(t)}$ 와 Carbon의 상호작용에 의한 와전류 손실 등에 의하여 전파에너지가 열에너지로 전환되는 것으로 생각할 수 있다.

이러한 전파흡수 메카니즘의 관점에서 Ferrite의 자기적 물성은 정합주파수, 비대역폭, 흡수벽 두께등과 같은 전파흡수특성을 좌우하는 핵심사항으로서, 전파흡수체용 Ferrite의 제조 및 이의 자기적 특성에 관한 광범위한 연구와 Data의 구축이 필요한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 전파흡수체용 Ferrite-Rubber Composite에 사용되는 Ferrite의 열처리 온도와 전파흡수특성과의 상관관계를 알아보았다. 이를 위하여 Ferrite의 화학조성은  $Ni_{0.5}-A_{0.1}-Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$ 를 사용하였으며 1100, 1200, 1300 °C에서 각각 2시간 열처리하여 Composite용 Ferrite Powder를 제조하였다. 제조된 Ferrite Powder는 XRD와 SEM으로 미세구조를 분석하였으며, Silicon Rubber와 혼합하여 Composite를 제작한 후 Network Analyzer에서 반사감쇠량을 측정하였다<sup>7)</sup>. 이렇게 측정된 Data로부터  $Ni_{0.5}-A_{0.1}-Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  복합형 등방성 Ferrite의 열처리 온도와 전파흡수특성과의 상관관계를 알아보았다.

## II. Ferrite Powder의 합성과 Composite제작

본 연구에서는 복합형 등방성 Ferrite를 가장 보편화된 합성방법인 건식법으로 제작하였으며, 출발원료로는 시약급  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $MgO$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$  및  $MnCO_3 \cdot 0.5H_2O$  분말상을 사용하였다.

각 시료의 조성은 Table 1과 같다. 조성에 따라 전자저울에서 평량·혼합된 시료는 10시간 동안 Ball Mill한 후, 진공오븐에서 24 hr동안 충분히 건조하였다. 건조된 혼합상 Powder는 알루미늄질 크루시블에 담아 Fig. 2와 같은 온도조건으로 열처리하였으며, 열처리후 약간의 응집된 덩어리는 유발에서 약하게 분쇄한 후 분석용으로 사용하였다. 또한 제조된 Ferrite Powder로부터 Composite를 제작하기 위하여 Silicon Rubber를 사용하였다. 이때 Rubber : Ferrite의 혼합비는 1 : 4의 중량비로 칭량하여 혼합하였으며, Ferrite-Rubber 혼합체는  $200 \text{ Kg/cm}^2$ 의 압력을 가하여 내경 3.05 mm, 외경 6.95 mm, 높이 4 mm 및 내경 3.05 mm, 외경 6.95 mm, 높이 8 mm의 원통형 Composite시편을 제작하였다.

Table 1. Composition Ratios of Ferrite

Sample	A	화학조성
A-Mn	Mn	$Ni_{0.5}-Mn_{0.1}-Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$
A-Mg	Mg	$Ni_{0.5}-Mg_{0.1}-Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$
A-Cu	Cu	$Ni_{0.5}-Cu_{0.1}-Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$

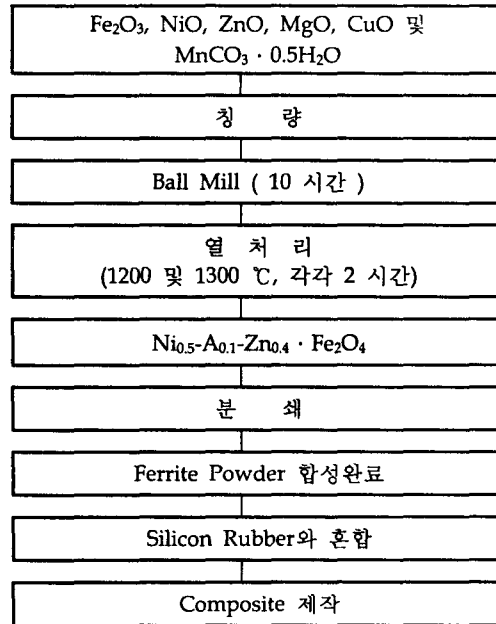


Fig. 1. Manufacturing Process of Samples

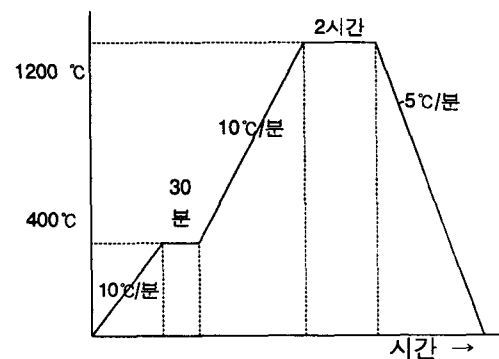


Fig. 2. Heat-Treatment Process

### III. 특성분석

제조된 Ferrite Powder 및 Composite의 특성측정은 XRD를 통하여 열처리된 Ferrite Powder의 결정구조상태를 분석하고, SEM을 통하여 Grain 형상 및 Grain Size를 분석하였으며, Network Analyzer에서 반사감쇠량을 측정하였다.

#### 3.1 X.R.D. 분석

1200 및 1300 °C에서 각각 2시간 열처리하여 제조된 Ferrite Powder의 XRD분석 결과의 일례를 Fig 3.에서 Fig 6.에 나타내었다. X선회절패턴에서 보듯이, 제조된 Ferrite Powder는 목표로 하는 복합형 Ni-A-Zn Ferrite의 Spinel 결정구조<sup>8)</sup>를 가짐을 알 수 있다.

특히,  $Fe_3O_4$  단일상 Peak가 일부 존재함을 알 수 있으나 Peak의 크기는 상대적으로 약함을 알 수 있으며, 이로부터 사용된 Fe가 대부분 Ferrite로 반응하였음을 알 수 있다.

일반적으로 Ni-Zn 및 Mn-Zn Ferrite는 사용원소의 휘발가능성으로 인하여 1250 °C이하에서 열처리를 행하는 것이 보통이다. 그러나, 본 연구에서 열처리한 시료의 XRD Pattern인 Fig. 6.에서 보듯이 Composite용 Ferrite의 분말합성온도도 1300 °C도 사용가능함을 알 수 있다.

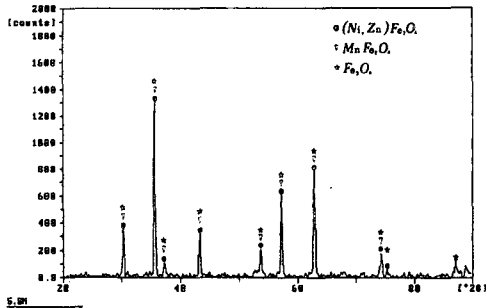


Fig. 3. XRD Pattern of  $Ni_{0.5}Mn_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1200 °C

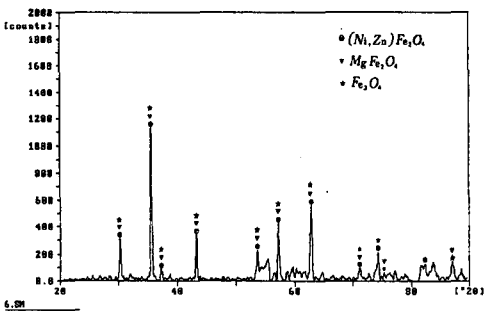


Fig. 4. XRD Pattern of  $Ni_{0.5}Mn_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1200 °C

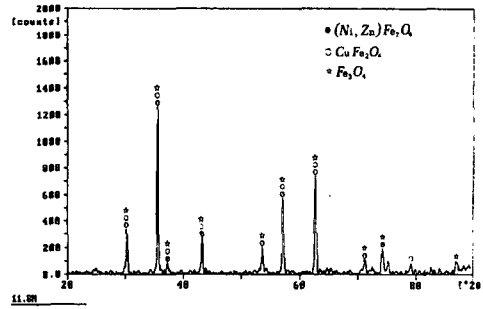


Fig. 5. XRD Pattern of  $Ni_{0.5}Cu_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1200 °C

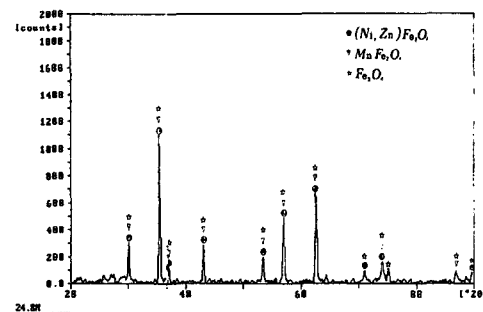


Fig. 6. XRD Pattern of  $Ni_{0.5}Mn_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1300 °C

#### 3.2 SEM 분석

열처리 온도를 달리하여 제조한 Ferrite Powder의 Grain 형상 및 크기의 변화를 확인하기 위하여 SEM분석을 수행하였다.

Fig. 7.에서 Fig. 12.에 나타낸 바와같이 1200 °C에서 열처리한 Ferrite Powder의 Grain은 약 1~2  $\mu m$  정도의 Size를 가짐을 알 수 있으며, 이것은 일반적인 Domain 1개의 Size가 약 10  $\mu m$  정도<sup>9)</sup>로 생각하면 Single Grain이 Single Domain의 상태를 알 수 있다. 반면, 1300 °C에서 열처리한 Ferrite Powder의 경우 약 5  $\mu m$  이상으로, 경우에 따라서 10  $\mu m$  이상이 되는 Single Grain-Multi Domain의 상태가 형성된 것도 있음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 1300 °C에서 열처리한 Ferrite Powder는 1200 °C에서 열처리한 경우와 전파흡수특성이 다르게 나타날 것으로 예측할 수 있다. Grain 형상은 육방정계 Ferrite가 육각판상을 가지는 것과는 달리 구상에 가까운 형상을 가지므로서 전형적인 Spinel Ferrite의 Grain 형상을 알 수 있으며, 열처리시 열처리 프로세스의 문제로 인하여 발생될 수 있는 Grain 내부의 Pole<sup>10)</sup>은 형성되지 않았음을 알 수 있다.



Fig. 7. SEM of  $Ni_{0.5}Mn_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1200 °C

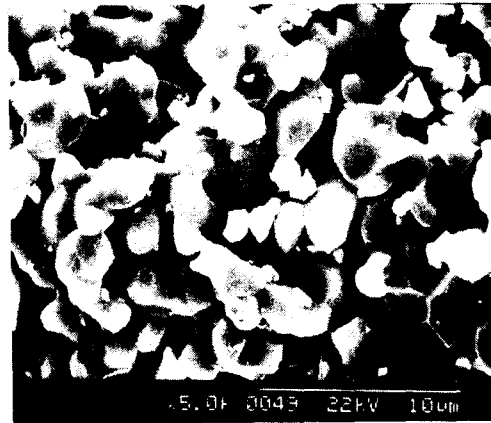


Fig. 10. SEM of  $Ni_{0.5}Mg_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1300 °C



Fig. 8. SEM of  $Ni_{0.5}Mn_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1300 °C

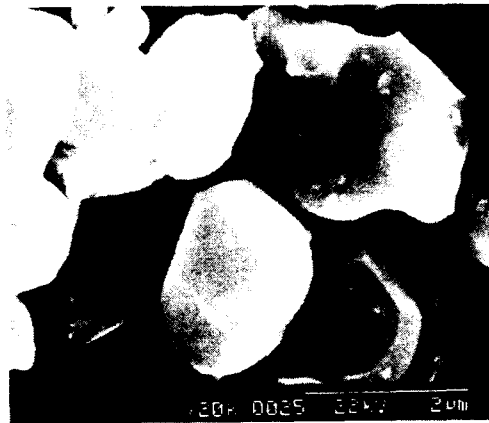


Fig. 11. SEM of  $Ni_{0.5}Cu_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1200 °C



Fig. 9. SEM of  $Ni_{0.5}Mg_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1200 °C

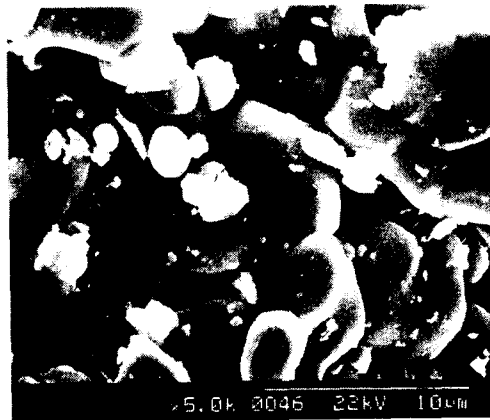


Fig. 12. SEM of  $Ni_{0.5}Cu_{0.1}Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1300 °C

### 3.3 반사감쇠량 측정

Fig. 13.에서 Fig. 16.는 열처리 온도를 달리하여 제조한 Ferrite Powder를 Silicon Rubber와 혼합하여 제작한 두께 4 mm 및 8 mm Composite의 반사감쇠량에 대한 결과이다.

열처리 온도를 달리하여 제조한 Ferrite Powder는 결정입의 크기가 다르게 되었으며, 이로부터 자구의 상태가 달라져 전파흡수특성이 달라짐을 알 수 있다. A가 Mn인 경우, 1200 °C에서 열처리한 Ferrite를 사용한 4 mm Composite는 약 5 GHz에서 1차 정합과 8.5 GHz에서 2차 정합이 이루어 짐을 알 수 있으며, 2차 정합시의 반사감쇠량이 1차 정합시의 경우보다 큼을 알 수 있다. 그러나 1300 °C에서 열처리한 Ferrite를 사용한 경우, 2차 정합주파수가 약 10 GHz로 고주파측으로 이동하며 반사감쇠량은 작아짐을 알 수 있다. 또한 1300 °C인 경우는 1200 °C에 비하여 정합주파수의 개념이 사라지면서 대단히 광대역화되는 경향이 나타남을 알 수 있다.

A가 Mg인 경우, 1200 °C에서 열처리한 Ferrite를 사용한 4 mm Composite는 Mn인 경우와 비슷한 약 5 GHz에서 1차 정합과 9 GHz에서 2차 정합이 이루어 짐을 알 수 있다. 그리고 Mn인 경우와는 달리, 1차 정합시의 반사감쇠량이 2차 정합시의 경우보다 크게 됨을 알 수 있다. 그러나 1300 °C에서 열처리한 Ferrite를 사용한 경우, 1차 정합은 거의 사라지며, 1200 °C에 비하여 약간 고주파측으로 이동한 9.3 GHz에서 2차 정합만이 이루어짐을 알 수 있다. 반면, Mn의 경우와는 달리 2차정합주파수에 대한 반사감쇠특성은 1200 °C에 비하여 대단히 향상되는 경향을 보임을 알 수 있다.

A가 Cu인 경우, 1200 °C에서 열처리한 Ferrite를 사용한 4 mm Composite는 Mg인 경우와 비슷한 약 5 GHz에서 1차 정합과 9 GHz에서 2차 정합이 이루어 짐을 알 수 있다. 그리고 Mn인 경우와 같이, 2차 정합시의 반사감쇠량이 1차 정합시의 경우보다 크게 됨을 알 수 있다. 그리고 1300 °C에서 열처리한 Ferrite를 사용한 경우는 Mg와 같이 1차 정합은 거의 사라지지만, 1200 °C에 비하여 오히려 저주파측으로 이동한 8.2 GHz에서 2차 정합만이 이루어짐을 알 수 있다. 그리고, Mg의 경우와 같이 2차정합주파수에 대한 반사감쇠특성은 1200 °C에 비하여 대단히 향상되는 경향을 보임을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 전파흡수체용 Ferrite는 화학조성에 따라서 적정 열처리 온도가 존재함을 알 수 있으며, 화학조성과 열처리 온도를 제어하여 전파흡수특성을 제어하는 것이 가능함을 알 수 있다.

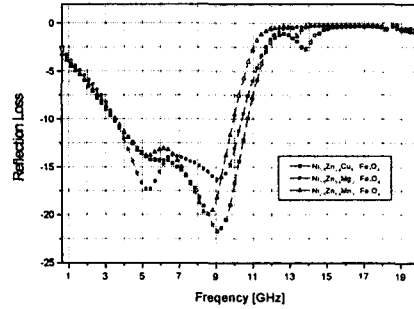


Fig. 13. Reflection Loss Pattern of 4 mm Composite Sample Using  $Ni_{0.5}-A_{0.1}-Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1200 °C

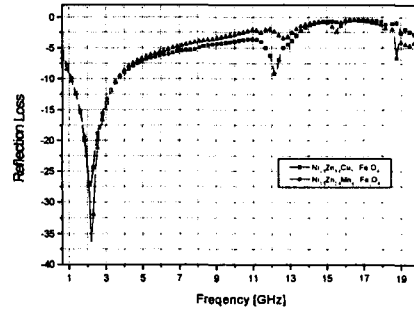


Fig. 14. Reflection Loss Pattern of 8 mm Composite Sample Using  $Ni_{0.5}-A_{0.1}-Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1200 °C

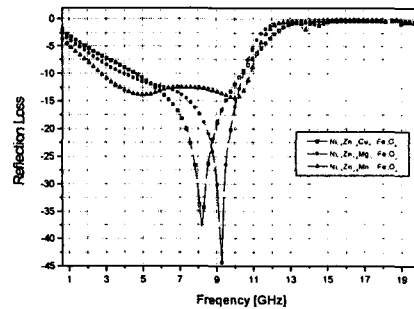


Fig. 15. Reflection Loss Pattern of 4 mm Composite Sample Using  $Ni_{0.5}-A_{0.1}-Zn_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at 1300 °C

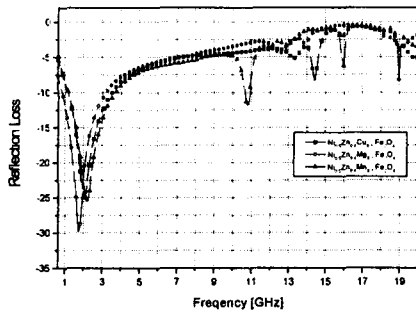


Fig. 16. Reflection Loss Pattern of 8 mm Composite Sample Using  $Ni_{0.5}A_{0.1}Zr_{0.4} \cdot Fe_2O_4$  Heat-Treated at  $1300\text{ }^{\circ}C$

#### IV. 결 론

이상의 연구를 통하여 다음의 결론을 얻었다.

- (1) 1200 및 1300  $^{\circ}C$ 에서 열처리한 Ferrite Powder는 XRD분석결과 복합형의 Spinel구조를 가짐을 알 수 있었다.
- (2) 무가압 분말상태로 1200  $^{\circ}C$ 에서 2 시간 열처리 한 Ferrite Powder는 약 2  $\mu m$ 의 Grain Size를 가지는 구상형 결정입자로, Single Grain-Single Domain상태임을 알 수 있었다.
- (3) 무가압 분말상태로 1300  $^{\circ}C$ 에서 2 시간 열처리 한 Ferrite Powder는 5  $\mu m$ 이상의 Grain Size를 가졌으며, 10  $\mu m$ 이상의 Single Grain-Multi Domain상태도 존재함을 알 수 있었다.
- (4) 1200  $^{\circ}C$  A가 Mn인 경우의 4 mm Composite는 약 5 GHz와 8.5 GHz에서 2회의 정합이 이루어졌으며, 반사감쇠량은 2차 정합시가 크게 나타났다. 그리고, 1300  $^{\circ}C$ 에서 열처리한 Ferrite를 사용한 경우, 2차 정합주파수가 고주파측으로 이동하며, 정합주파수의 개념이 사라지고 광대역화되는 경향이 나타남을 알 수 있었다.
- (5) 1200  $^{\circ}C$  A가 Mg인 경우의 4 mm Composite는 약 5 GHz와 9 GHz에서 2회의 정합이 이루어졌으며, 반사감쇠량은 1차 정합시가 크게 나타났다. 그러나 1300  $^{\circ}C$ 에서 열처리한 Ferrite를 사용한 경우, 1차정합은 거의 사라지고 2차 정합만이 주파수가 고주파측으로 이동하여 존재하였다. 반면, 2차정합주파수에 대한 반사감쇠특성이 1200  $^{\circ}C$ 에 비하여 대단

히 향상되는 경향을 보였다.

- (6) A가 Cu인 경우의 Ferrite 열처리 온도에 대한 정합주파수와 반사감쇠특성은 A가 Mg인 경우와 유사함을 알 수 있었다.
- (7) 이러한 결과로부터 전파흡수체용 Ferrite는 화학조성에 따라서 적정 열처리 온도가 존재함을 알 수 있었으며, 화학조성과 열처리 온도를 제어하여 전파흡수특성을 제어하는 것이 가능함을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] 윤상욱외 3인, "자성재료세라믹스", 반도출판사, pp.1~2(1996)
- [2] 内藤, 他: "フェライト吸收壁の電波吸收特性", 日本電子通信學會 論文誌 B, 52~B, 1, 26~30(1969-1)
- [3] 김동일, 정세모 외, "카아본-페라이트 전파흡수체의 특성", 대한전자공학회 논문지, 제26권 제1호, pp.92~97(1989. 11).
- [4] 内藤喜之·水本哲弥·脇田雄 · "フェライト係電波吸收體の經濟的 廣大域化(II)( 30~1500 MHz 以上 )", 電子情報通信學會(1991, 10)
- [5] 内藤喜之·水本哲弥·脇田雄 · "フェライト係電波吸收體の經濟的 廣大域化( 30~1500 MHz 以上 )", 電子情報通信學會(1991, 4)
- [6] 김동일, "전자레인지 및 RAM용 MgMnZn- $Fe_2O_4$  자성재료개발", CONY산업주식회사 위탁연구과제 최종보고서(1991.11).
- [7] H. Brian Sequeira, "Extracting  $\mu_r$  and  $\epsilon_r$  of Solid from One - Port Phasor Network Analyzer Measurements", Martin Marietta Laboratories(1989).
- [8] 김병호외 1인, "페라이트", 청문각, pp.16~19(1995)
- [9] 윤상욱외 3인, "자성재료세라믹스", 반도출판사, pp.28(1996)
- [10] 김병호외 1인, "페라이트", 청문각, pp.38~43(1995)