

Ni-Zn Ferrite의 전파흡수특성에 미치는 열처리온도의 영향

조성백 · 권경일 · 최경구 · 김성수 · 김재묵

국방과학연구소

(1992년 1월 25일 접수)

Influence of Heat-treatment Temperature on Microwave Absorbing Properties of Ni-Zn Ferrite

S.B. Cho, K.I. Kwon, K.K. Choi, S.S. Kim and J.M. Kim

Agency for Defense Development

(Received January 25, 1992)

요 약

전파흡수체로 사용 가능한 Ni-Zn ferrite 분말의 최적 제조조건 선정 및 Ni-Zn ferrite 복합재의 재료정수와 전파흡수특성과의 상관관계를 조사하였다. 복소투자율과 복소유전율은 반사투과법으로 측정하였다. Ferrite 분말의 소성온도가 증가함에 따라 1~12 GHz 영역에서 μ'' 이 증가하며 정합주파수는 증가하고 정합두께는 감소하였다. 임피던스 정합근궤적도에 μ_r , ϵ_r 을 도식화하여 전파흡수특성을 정량적으로 고찰할 수 있었다.

ABSTRACT

The effect of heat-treatment temperature on the microwave absorbing properties was investigated in $Ni_{10}Zn_{90}Fe_2O_4$ specimens. The composite specimens were prepared by molding and curing the mixture of prereacted ferrite powder and silicone rubber. The measurement of complex permeability and permittivity was made by the reflection/transmission method. The most sensitive material constants with heat-treatment temperature is the imaginary (loss) component of permeability. The higher the heat-treatment temperature, the greater the magnetic loss. The composite specimens with high magnetic loss exhibited superior microwave absorbing properties. The quantitative estimation of microwave absorbing properties were made by plotting the observed material constants on the calculated solution map of impedance-matching.

1. 서 론

전파흡수체의 기본원리는 흡수체 표면에 들어오는 전자파의 전계 및 자계성분을 흡수물질의 손실 성분을 이용하여 열 에너지로 변환시켜 반사파를 생성시키지 않는 것이다. 따라서 전파흡수체의 기본 소재는 손실율이 큰 자성재료와 유전재료 그리고 카본, 금속첨유와 같은 도전성 재료를 사용하게 된다¹⁾. 이러한 재료들 중에서 자성재료인 페라이트는 소결형과 페라이트 분말을 고무 등과 혼합하는 복합형으로 구분되며 복합형 페라이트는 페라이트 분말의 입경, 페라이트 분말과 비자성체의 혼합비, 페라이트의 화학조성 등에 의하여 전자기적 특성(복소유전율, 복소투자율, 흡수체 두께, 주파수)을 제어하는 것이 가능하다.

전파흡수재료의 특성을 평가하는 인자는 정합주파수, 정합두께, 비대역폭 등이 있으며, 이러한 인자 또한 전자기적 특성과 밀접한 관계가 있어 우수한 전파흡수 재료개발을 위해서는 전자기적 특성과 전파흡수 특성과의 상관관계에 대한 이해가 선행되어야 한다²⁾. 전자기적 특성을 제어하는 인자중 페라이트의 화학조성이 가장 큰 영향을 미치나 전파흡수용 페라이트의 조성 및 제조조건에 대한 상세한 연구보고는 극히 접하기가 어려운 실정이며 전자기적 특성과 전파흡수 특성과의 상관관계에 대한 해석도 정성적인 것이 대부분이어서 정량적인 연구보고는 발표되지 않고 있다.

본 연구에서는 Ni-Zn ferrite 중 낮은 초기투자율 값을 갖는 $Ni_{10}Zn_{90}Fe_2O_4$ 조성을 선택한 후^{3,4)} ferrite 분말의 최적 제조조건을 확립하고자 열처리 온도를 달리하여

제조한 후 절연물과 복합화하여 1~12 GHz 영역에서 복소투자율, 복소유전율의 주파수 분산 특성을 고찰하였다. 주파수 분산 특성을 임피던스 정합 지표와 비교함으로써 전기적 특성과 전파흡수 특성과의 상관관계를 정량적으로 분석하였다.

2. 이론적 배경

페라이트를 이용한 단층형 전파흡수체의 원리에 대해서 이미 많은 연구보고^{5,6)}가 있으므로 여기서는 간단히 본 연구내용에 부합되는 1/4 파장형 전파흡수체에 관해 기술한다.

본 연구에 사용된 단층형 전파흡수체는 복소비투자율 ($\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$), 복소비유전율 ($\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$)을 가지고 두께가 d 인 페라이트 복합재가 완전도체인 금속판에 코팅된 구조이다⁷⁾. 이러한 흡수체에 전자기파가 수직 입사한 경우 흡수체 표면에서 규격화 입력임피던스(Z_m) 및 반사계수(Γ)는 아래식으로 주어진다.

$$Z_m = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(j \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} d\right) \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{Z_m - 1}{Z_m + 1} \quad (2)$$

여기에서 Z_m : 규격화 입력임피던스

μ_r : 복소비투자율

ϵ_r : 복소비유전율

d : 흡수체 두께

λ : 파장

Γ : 반사계수

금속판에 코팅된 페라이트 복합재가 완전흡수체(반사계수 $\Gamma=0$)가 되기 위한 조건은 규격화 입력임피던스 $Z_m=1$ 인 경우이다. 즉,

$$Z_m = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(j \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} d\right) = 1 \quad (3)$$

인 경우에 임피던스 정합조건을 만족시킨다. 식 (3)으로부터 임피던스 정합조건을 만족시키기 위해서는 μ_r' , μ_r'' , ϵ_r' , ϵ_r'' , λ , d 의 6가지 변수의 적절한 조합이 이루어져야 한다는 것을 알 수 있으며 전파흡수체의 설계 및 제조에 있어서 이들 변수를 제어하는 것이 가장 중요하다.

3. 실험방법

선택한 자성체는 Ni-Zn ferrite 중 초기투자율 값이 작은 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 이며 ferrite 분말 합성에 사용된 출발원료는 시약급의 $\alpha-Fe_2O_3$, NiO, ZnO이다. 출발원료를 화학양론적 조성으로 칭량한 후 에틸알코올을 매개체로 볼밀에서 10시간 혼합하였다. 혼합 후 110°C에서 24시간 건조한 다음 공기분위기하에서 4°C/min의 승온속도로 가열하여 800°C 온도에서 3시간 동안 하소한 후 10°C/min로 냉각시켰다. 하소한 분말을 재혼합하여 동일한 승온속도로 800~1200°C 범위의 일정온도에서 2시간 동안 소성한 후 로냉시켰다. 합성된 ferrite 분말을 silicone 고무와 혼합한 다음 도우너형 몰드에 넣고 상온에서 12시간 동안 숙성한 후 탈형하여 외경 7.0 mm, 내경 3.0 mm의 ferrite 복합재 시편을 제조하였다. 이때 페라이트 복합재 시편의 두께는 3.0 mm로 고정하였으며 고무에 대한 ferrite 분말의 혼합비(F/R : ferrite/rubber)는 무재비로 3으로 하였다.

합성한 ferrite 분말의 결정상은 X선 회절분석기(Joel사)로 확인하였다. 출발원료 및 열처리 온도 변화에 따른 Ni-Zn ferrite 분말의 입자형태 및 크기는 SEM(JXA-840A형, Joel사)으로 분석하였다. Ferrite 복합재 시편의 재료정수 및 전파흡수능은 Network Analyzer(8720B, Hewlett Packard사)와 Co-axial type의 7 mm air line을 사용하여 1~12 GHz 범위에서 반사산란계수(S_{11})와 투과산란계수(S_{21})를 측정하여 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Ni-Zn ferrite 분말의 특성

Fig. 1은 열처리 온도변화에 따른 X선 회절분석 결과를 나타내었다. Ferrite 분말의 소성온도가 800, 900, 1000°C까지는 spinel상과 이차상으로 비자성체인 $\alpha-Fe_2O_3$, NiO가 공존하고 있으나 1100°C 도달하면 원료중 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 peak가 사라지고 단일 spinel상만 관찰되어 이 이상의 온도에서는 spinel 단일상만 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 NiO, ZnO, $\alpha-Fe_2O_3$ 분말을 혼합 후 가열하면 최초에 $ZnFe_2O_4$ 가 생성되고 2단계로 Ni-Zn Fe_2O_4 가 생성된다는 연구보고⁸⁾와 일치한다.

Fig. 2는 ferrite 분말의 열처리 온도변화에 따른 미세구조 변화를 나타내었다. 소성온도가 1000°C까지는 1 μ m 이하의 미립자들이 응집되어 있는 상태를 보이며 1200°C는 입자성장이 일어나 평균입자 크기는 2~3 μ m인 것을 알 수 있다.

Ferrite 복합재가 전파흡수체용으로 사용시 ferrite가 동일한 조성이라도 분말 크기의 차이가 전파흡수능에

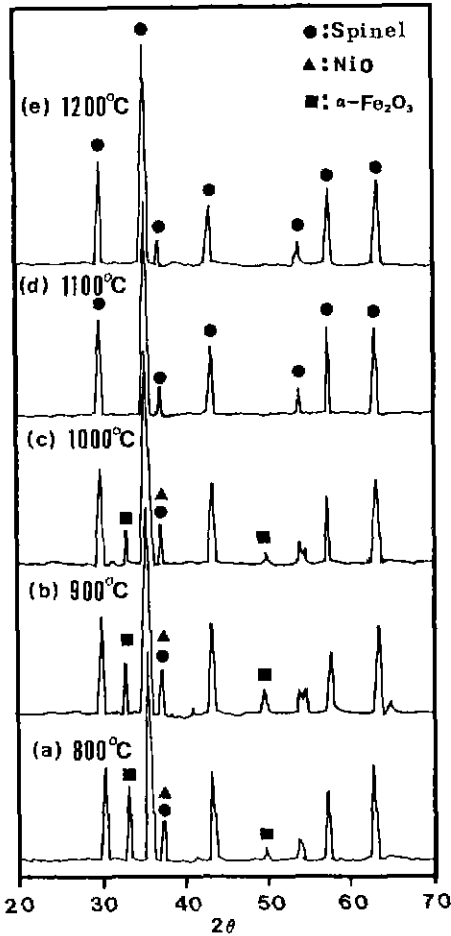


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ powders heat-treated at the indicated temperatures.

영향을 미칠 수 있다고 보고^{8,9)}되어 있으며 일반적으로 GHz대의 전파흡수 복합제로 사용 가능한 ferrite 분말의 입자크기는 1~5 μm 이내¹⁰⁾로 알려져 있다. 본 연구에 사용된 ferrite 분말의 평균입자 크기는 소성온도 변화에

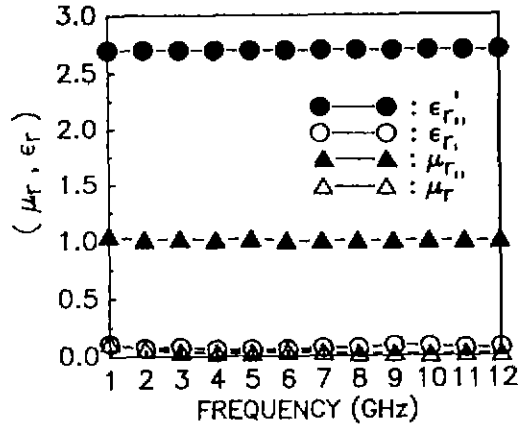


Fig. 3. The frequency dependency of μ_r and ϵ_r of silicone rubber.

따라 1~3 μm 이므로 입자크기의 영향은 거의 없으므로 판단되었다. 이렇게 합성된 ferrite 분말을 절연체인 silicone 고무와 혼합하여 복합화 한 후 재료정수의 주파수 분산특성 및 전파흡수 특성을 관찰하였다.

4.2. 복합 ferrite의 전자기적 특성

GHz대에서 전파흡수 특성이 우수한 Ni-Zn ferrite 분말의 최적 제조조건을 선정하기 위하여 열처리 온도를 변화시켜 ferrite 분말을 제조한 후 silicone 고무와 혼합 (F/R=3)하여 복합화한 복합 ferrite의 재료정수 주파수분산 특성을 조사하였다.

복합 ferrite 시편의 제조시 사용한 silicone 고무의 주파수에 따른 재료정수 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Silicone 고무는 1~12 GHz 영역에서 $\mu_r' \approx 1$, $\mu_r'' \approx 0$, $\epsilon_r' \approx 2.7$, $\epsilon_r'' \approx 0$ 의 일정한 값을 가지고 있다. 따라서 전파흡수 특성에 영향을 미치는 것은 ferrite의 재료정수이며 손실의 대부분은 자성손실을 예상할 수 있다.

Fig. 4(a)는 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 복합제에서 투자를 실수함

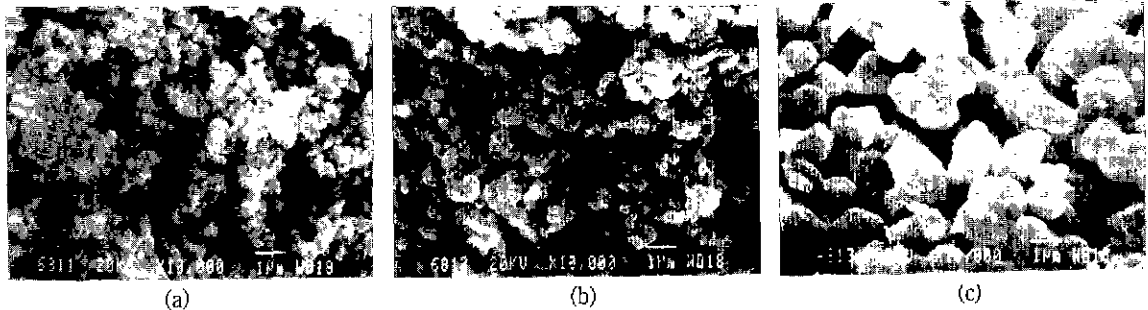
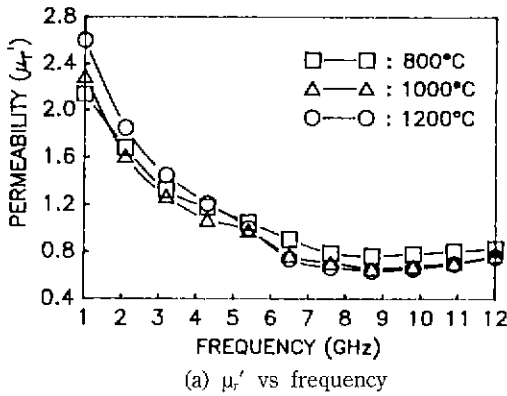
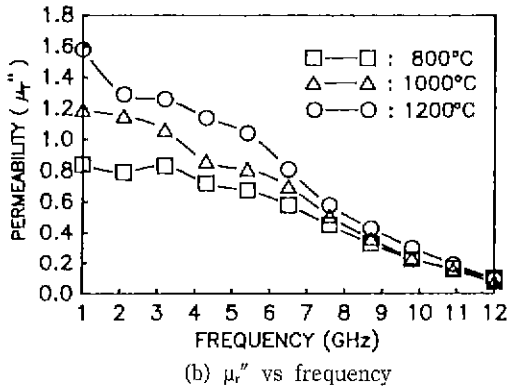


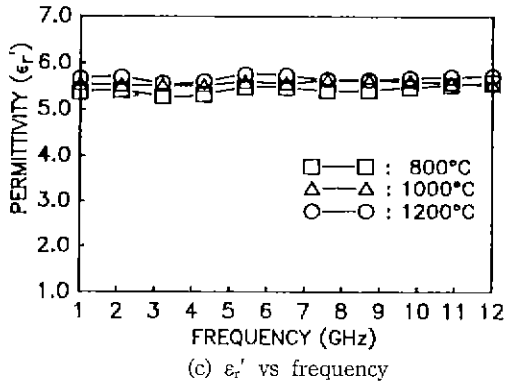
Fig. 2. Scanning electron micrographs of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ powders heat-treated at (a) 800°C, (b) 1000°C and (c) 1200°C.



(a) μ_r' vs frequency



(b) μ_r'' vs frequency



(c) ϵ_r' vs frequency

Fig. 4. Material constants (μ_r , ϵ_r) vs frequency of Ni-Zn ferrite composites. (a) μ_r' vs frequency, (b) μ_r'' vs frequency, (c) ϵ_r' vs frequency

(μ_r')의 주파수 분산 특성이다. 800, 1000, 1200°C에서 열처리한 ferrite 분말로 제조된 복합 ferrite 모두 7 GHz까지는 μ_r' 이 급격히 감소하다가 7 GHz 이상에서는 0.8~1 정도로 거의 일정한 값을 보이고 있다. Fig. 4(b)는 투자율 허수항(μ_r'')의 주파수 특성이다. 복합재 제조 시 사용된 ferrite 분말의 열처리 온도가 증가함에 따라 손실항인 μ_r'' 이 증가하며 주파수가 증가함에 따라 μ_r'' 이

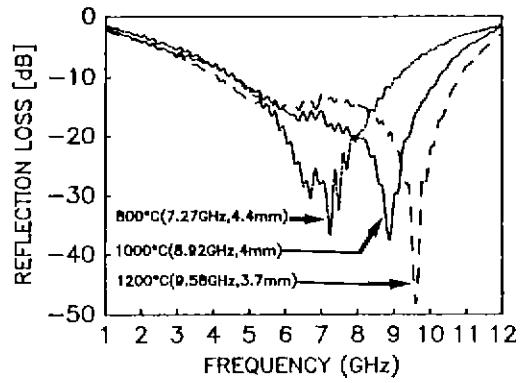


Fig. 5. Absorption characteristics of Ni-Zn ferrite composites with maximum attenuation.

급격히 감소함을 알 수 있다. 이 결과를 X-선 회절분석 결과와 연관지어보면 소성온도 증가에 따라 비자성체인 이차상이 소멸되면서 spinel 합성율의 증가에 기인한다고 생각된다. 동일조성, 동일소성온도에서 제조한 ferrite 분말을 지지체인 고무와 혼합시 ferrite 함량 증가에 따라 μ_r' 은 감소하고 μ_r'' 은 증가하는 결과⁸⁾와 동일한 경향을 보이고 있으므로 분말의 소성온도 변화에 따른 복소비 투자율의 변화는 spinel 합성율의 변화에 기인한다고 예상할 수 있다.

Fig. 4(c)는 유전율 실수항(ϵ_r')의 주파수 분산특성이다. Ferrite 분말의 열처리 온도에 따라 5.4~5.7까지 미소한 차이는 있으나 전 주파수 영역에서 일정한 값을 보이고 있다. Fig. 3에서 silicone 고무의 $\epsilon_r' \approx 2.7$ 임에 비하여 ferrite 복합재의 ϵ_r' 은 5.4~5.7의 큰 값을 가지므로 ferrite의 ϵ_r' 은 silicone 고무보다 큰 값을 가짐을 알 수 있다. Fig. 3과 Fig. 4의 결과로부터 ferrite 복합재의 고무 손실은 ferrite의 자손손실이 추가되며 ferrite 분말의 열처리 조건에 따라 재료점수 중 복소투자율의 허수항(μ_r'') 변화가 가장 심하므로 자기손실에 기인하는 전파흡수능이 변화가 크다는 것을 예상할 수 있다

흡수체 뒷면에 금속판이 부착된 구조에서 반사감쇠량(reflection loss)은

$$\text{Reflection loss [dB]} = 20 \log \left| \frac{Z_m - 1}{Z_m + 1} \right| \quad (6)$$

로 정의됨으로 측정된 복소투자율과 복소유전율 값으로부터 반사감쇠량을 계산할 수 있다. Fig. 5는 Fig. 4에서 나타낸 재료점수로부터 계산된 전파흡수능 결과이다.

Ferrite 분말의 열처리 온도가 증가함에 따라 최대흡수능을 보이는 주파수는 7.27, 8.92, 9.58 GHz로 증가하며 최대흡수능을 가지는 두께는 4.4, 4.0, 3.7 mm로 감소하는

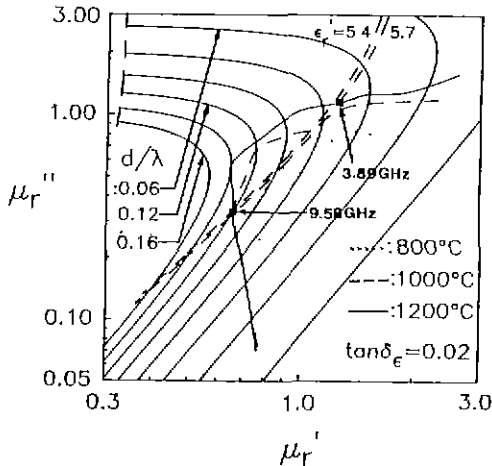


Fig. 6. Impedance matching solution map for zero reflection of Ni-Zn ferrite composites.

경향을 보이고 있다. -10 dB를 기준으로 한 비 대역폭은 5.2, 6.6, 7.9 GHz로 증가하였다. Ferrite 분말의 열처리 온도에 따라 전파흡수 특성이 현저하게 차이가 나는 이유는 스페셜 단일상인 경우와 이차상이 혼재하는 경우 재료정수의 변화, 특히 μ'' 의 변화에 기인함이 분명하다.

4.3. 전파흡수특성에 대한 정량적 고찰

식 (3)에서 알 수 있듯이 무반사 전파흡수체를 얻기 위해서는 흡수체의 μ_r 과 ϵ_r , 흡수체의 두께(d) 및 전자파 파장(λ)의 적절한 조합이 필요하다. 이러한 6개 변수에 대한 정합조건($Z_{in}=1$)의 근세적도는 Naito¹¹⁾와 Musal¹²⁾ 등에 의해 계산되어진 바 있다. 그러나 이들의 해는 UHF/VHF 주파수 영역에 국한되었기 때문에 본 연구 결과를 분석하는데 불충분하다. 따라서 GHz 영역에서 해석이 가능한 임피던스 정합조건의 근세적도를 제시하였다. Fig. 6은 d/λ 값이 0.02~0.16 범위의 임피던스 정합 근세적도로 Fig. 4에 제시한 복소비투자율과 복소비유전율 결과로부터 전파흡수특성에 대한 정량적 분석이 가능하다.

앞에서 고찰한 복합 ferrite의 재료정수가 정합조건을 만족하는지를 판단하기 위하여 정합 근세적도에 재료정수를 적용한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 800, 1000, 1200°C에서 열처리한 시편 모두 유전손실계수($\tan \delta \epsilon$)가 0.02 정도로 일정하였기 때문에 동일 근세적도를 이용할 수 있다. 800°C에서 열처리한 ferrite 시편의 경우 μ_r' 과 μ_r'' 계적이 $\epsilon_r=5.4$ 선과 만나지 않는 것을 알 수 있다. 이 시편에서는 임피던스 정합점이 존재하지 않으므로 전파흡수 특성은 그리 좋지 않을 것이 예상된다. 1000

°와 1200°C로 열처리한 경우 임피던스 정합점이 두군데 존재하는 것을 알 수 있다. 1200°C로 열처리한 시편이 1000°C로 열처리한 시편에 비해 정합점에 근접한 주파수 영역이 많으므로 비대역폭 면에서 전파흡수 특성이 우수할 것이 예상된다. 1200°C인 경우 정합점을 나타내는 주파수가 3.89 GHz, 9.58 GHz이며 이때의 d/λ 값은 각각 0.07, 0.12의 값을 가지고 있다. 이 결과로부터 정합두께를 구하면 5.4 mm와 3.7 mm가 된다. 이 결과는 Fig. 5의 전파흡수능 결과와 잘 일치하고 있다.

5. 결 론

전파흡수체로 사용가능한 Ni-Zn ferrite 분말의 최적 제조조건 선정 및 Ni-Zn ferrite 분말과 silicone 고무로 구성된 복합 ferrite의 재료정수와 전파흡수특성과의 상관관계를 규명한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전파흡수체로 사용시 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 분말의 최적 열처리 온도는 1200°C이며 ferrite 분말의 열처리 온도에 따라 전파흡수특성이 현저하게 차이가 나는 이유는 재료정수의 변화 특히, μ_r'' 의 변화에 기인하였다.
2. 복합 ferrite 재료정수 변화를 정합지도에 나타냄으로서 정합점의 존재유무 및 정합주파수와 정합두께의 변화, 비 대역폭 등의 전파흡수특성을 정량적으로 고찰할 수 있었다.

REFERENCES

1. 内藤喜之, 電波吸收體, pp. 53-57, オーム社, 1987.
2. M.B. Amin, J.R. James, "Techniques for Utilization of Hexagonal Ferrites in Radar Absorbers," *Radio Electron. Eng.*, 51(5), 209-218 (1981).
3. J. Smit, H.P.J. Wijn, Ferrites, pp 268-276, Tokyo Electrical Engineering College Press, 1965.
4. H.T. Hahn, R.W. Cahill, and H.M. Musal, Jr., "Magnetic Loss in the Nickel-zinc-iron Oxide System," *J. Appl. Phys.*, 64(10), 5650-5652 (1988).
5. 内藤喜之, "フェライト 吸収壁の厚さについて," 電子通信學會 論文誌, J69-B(1), 21-25 (1969).
6. 内藤喜之, 末武國弘, 藤原英二, 佐藤正明, "フェライト 吸収壁の電波吸收特性," 電子通信學會 論文誌, 52-B(1), 26-30 (1969).
7. Y. Hayashi, T. Kimura, and T. Yamaguchi, "Mechanism of Ni-Zn Ferrite Formation in the Presence of Molten $Li_2SO_4-Na_2SO_4$," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(4), 322-325 (1986).
8. 石野建, 橋本康雄, "フェライト 複合材料," 化學と工業,

- 28(9), 114-118 (1975).
9. M.T. Johnson, E.G. Visser, "A Coherent Model for the Complex Permeability in Polycrystalline Ferrites," *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 26, 1987-1989 (1990).
 10. 柳田博明 外, 増補 ニュ-セラミックスの發展, pp. 85-115, 化學工業社, 1980.
 11. Y. Naito and K. Suetake, "Application of Ferrite to Electromagnetic Wave Absorber and Its Characteristics," *IEEE Trans on MTT*. Vol. MTT-19(1), 65-72 (1971).
 12. H.M. Musal, Jr. and H.T. Hahn, "Thin-layer Electromagnetic Absorber Design," *IEEE Trans. on Mag.*, Vol. 25(5), 3851-3853 (1989).