

산화철이 첨가된 실리콘 고무 복합체의 전자파 차폐 성능과 열적 특성

황소산 · 정현우 · 김용하 · 진성훈 · 천영걸 · 심상은[†]

인하대학교 화학 및 화학공학 융합 대학원, 스마트 에너지 소재 및 공정 교육연구단
(2020년 9월 16일 접수, 2020년 10월 27일 수정, 2020년 11월 2일 채택)

Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness and Thermal Properties of Silicone Rubber Composites Filled with Ferric Oxides

Sosan Hwang, Hyeon Woo Jeong, Yongha Kim, Sung Hoon Jin, Yingjie Qian, and Sang Eun Shim[†]

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Education and Research Center for Smart Energy and Materials, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received September 16, 2020; Revised October 27, 2020; Accepted November 2, 2020)

초록: 본 연구에서는 제철과정에서 부산물로 발생하는 black ferric oxide(BFO), yellow ferric oxyhydroxide(YFO) 및 red ferric oxide(RFO) 산화철을 충전한 실리콘 고무 복합체의 전자파 차폐 성능 및 열적 특성을 분석하였다. BFO는 자성에 의해 전자파를 흡수할 수 있으며 YFO는 결정구조 사이의 물 분자에 의해 전자파를 흡수할 수 있다. 이는 vector network analyzer(VNA)를 통한 전자파 차폐 성능 분석과 Nicholson-Ross-Wier(NRW) 식으로 계산한 복소 유전율, 복소 투자율로 확인하였다. 전자주사현미경과 입도분석기를 통해 산화철 입자의 크기를 확인하였고 열중량 분석기와 X선 회절 분석법, 열전도도 분석을 통해 산화철을 충전한 실리콘 고무 복합체의 열적 특성을 확인하였다. BFO를 충전한 실리콘 고무는 전자파 차폐 성능이 가장 높으며 RFO를 충전한 실리콘 고무는 열전도도와 열적 안정성이 가장 우수하였다.

Abstract: In this study, the electromagnetic interference shielding effectiveness and thermal properties of silicone rubber composites filled with various ferric oxides produced as by-products during a steel manufacturing process were analyzed. Black ferric oxide (BFO) can absorb electromagnetic waves by magnetism, and yellow ferric oxyhydroxide (YFO) can absorb electromagnetic waves by water molecules between crystal structures. This was confirmed by electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) analysis through a vector network analyzer (VNA) and complex permittivity and complex permeability calculated by Nicholson-Ross-Wier (NRW) equation. The size of the iron oxide particles was confirmed through SEM and particle size analyzer, and thermal properties of the silicone rubber composite filled with ferric oxides were confirmed through TGA, XRD, and thermal conductivity analysis. Silicone rubber composite filled with BFO has the highest EMI SE and the composite filled with red ferric oxide (RFO) has the best thermal conductivity and thermal stability.

Keywords: silicone rubber, ferric oxide, electromagnetic interference shielding, thermal conductivity.

서 론

전자, 전기 및 통신 분야의 발전에 따라 5G 통신 시대가 시작되었고 전자 기기 및 통신 시설의 광범위한 활용은 대중에게 더 나은 경험과 편의를 제공한다. 5G 통신 기기는 기존의 통신 주파수(2 GHz)보다 더 높은 주파수(3.5, 28 GHz)를 사용한다. 이에 각 전자부품에서 발생하는 전자파 신호가 노

이즈에 의해 간섭되는 현상이 전자 기기의 동작에 영향을 주며 전자파에 노출된 세포는 세포를 구성하는 성분인 물이 전자파를 흡수하여 조직 세포의 온도가 상승한다. 전자파가 인체에 노출되는 위험도를 정량화 하기 위해 전자파가 사람이나 동물의 몸에 영향을 주는 정도를 숫자로 표현한 값을 전자파 흡수율(SAR: specific absorption rate)이라 한다. 전자파 흡수율의 국제 권고 기준은 2 W/kg 이하이며 한국 및 미국의 기준은 1.6 W/kg 이하이다. 시중에 판매되는 휴대 전화의 SAR 수치는 0.4-1.2 W/kg이며 이는 휴대전화의 최대 출력 이 최대인 상태에서 측정된 수치이다. 휴대전화 등의 통신 장비는 고주파수 대역의 사용으로 인해 출력이 상승할 것이며

[†]To whom correspondence should be addressed.
seshim@inha.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-3678-6856
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

Table 1. Classification of Ferric Oxide by Chemical Formula and Crystal Structure

Chemical formula	Mineral name	Crystal structure	Density (g/cm ³)	Magnetic property	Color
α -Fe ₂ O ₃	Hematite	Hexagonal (Trigonal)	5.26	Anti-ferro magnetism	Bright red
γ -Fe ₂ O ₃	Machemite	Cubic	4.87	Ferri magnetism	Red to brown
Fe ₃ O ₄	Magnetite	Cubic	5.16	Ferri magnetism	Black
α -FeOOH	Goethite	Orthorhombic	4.26	Anti-ferro magnetism	Yellowish-brown
β -FeOOH	Akaganeite	Tetragonal	3.56	Anti-ferro magnetism	Yellowish-brown
γ -FeOOH	Lepidocrocite	Orthorhombic	4.09	Anti-ferro magnetism	Orange
δ -FeOOH	Feroxyhyte	Hexagonal	4.20	Ferri magnetism	Reddish-brown
Fe ₃ HO ₃ ·4H ₂ O	Ferrihydrite	Trigonal	3.96	Spero magnetism	Reddish-brown

다기능화 경량화, 소형화에 의해 전자 부품은 고밀도 집적화가 심화될 것이다. 이에 따른 전자파 간섭과 노출 문제는 현대 사회의 중요한 문제점이며 따라서 전자파 차폐 소재의 개발의 수요가 증가하고 있다.^{1,3}

지난 10여년 동안 고효율 및 넓은 차폐 주파수를 갖는 전자파 차폐 소재의 개발이 상당부분 이루어졌다. 일반적으로 전자파 차폐를 위해서는 고분자와 금속 및 탄소 기반 물질과 같은 전도성 필러를 포함하는 전도성 복합소재를 사용한다.⁴ 이는 금속과 같은 전도성 물질이 전자파를 차단할 수 있기 때문인데 금속은 외부 전기장에 관계없이 전류가 흐르지 않으면 금속 내부의 전기장은 0이고, 금속 표면이 전기장에 놓이면 자유 전하는 내부적으로 정렬되어 외부 전기장을 상쇄한다.^{5,7} 이러한 이유로 금속 등의 전도성 물질은 전자파를 차단할 수 있다. 그러나 전자파 차폐에 사용되는 가장 일반적인 재료인 금속 및 합금은 부식이 잘 일어나며 비중이 높다. 또한 가공이 어렵고 내스크래치성이 낮은 단점들이 있다.⁸⁻¹¹

Polydimethylsiloxane(PDMS)는 대표적인 실리콘 고무 (silicone rubber)로 탄소계 고분자와 달리 사슬의 기본 결합이 $-\text{Si-O}-$ 로 이루어져 있어 강하면서 탄성이 있고 탄소계 고분자와 달리 열적 안정성이 우수하다. 뿐만 아니라 연소 시 탄소기반 고분자에 비해 유독 가스가 거의 나오지 않아 난연성과 절연특성이 필요한 환경에서 널리 사용된다. PDMS는 물성 보안을 위해 실리카 등의 무기 필러를 충전하여 사용하는 경우가 많으며 카본 소재 등을 충전하여 전도성을 확보하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 실리콘 고무는 고내열성, 절연성과 더불어 사용 시 유독 물질이 거의 나오지 않아 친환경 소재로 주목받고 있다.^{12,13}

산화철은 천연 산화철과 제철소의 산화수 공정에서 발생하는 산화철이 있다. 현재 사용되는 산화철의 대부분은 철강 산세 공정에서 부산물로 얻을 수 있으며 산세 공정의 90%는 염산 산세 공정이다. 염산 폐액을 열 가수분해하여 염소가스는 물로 다시 흡수시켜 다시 산세라인에 재공급되며 산화철은 부산물로 화학식과 결정구조에 따라 자성소재용 산화철과 안료용 산화철로 사용된다. 이러한 산화철의 제조법은 건식 제조법이며 또 다른 산화철의 제조법으로 습식 제조법이 있다. 습식 제조법은 먼저 황산철이나 염산철을 원료로 알칼리 용액과 반응시켜 수산화철을 제조한 후 탈수 및 건조하여 검은색과 노란색의 산화철을 제조할 수 있다. 필요에 따라 소성을 통해 붉은색 산화철의 제조도 가능하다.¹⁴⁻¹⁷

Table 1에 화학식과 결정구조에 따른 다양한 산화철이 정리되어 있으며 본 논문에서는 자성을 띠는 검은색의 Fe₃O₄의 전자파 차폐 성능을 알아보기 위하여 자성이 거의 없고 붉은색을 띠는 α -Fe₂O₃와 자성이 거의 없고 노란색을 띠는 α -FeOOH를 비교 및 분석하였다.¹⁸

고분자에 전자파 차폐 성능을 부여하기 위해서는 전자파를 흡수할 수 있는 산화철을 충전하는 방법이 널리 사용된다. 본 연구에서는 전자파 흡수에 사용되는 산화철의 전자파 차폐 성능을 비교하기 위하여 실리콘 고무와 세 종류의 산화철을 충전한 실리콘 고무 복합체를 비교 분석하였다. Scanning electron microscope(SEM), X-ray diffraction(XRD), thermogravimetric analysis(TGA)를 통하여 산화철을 충전한 실리콘 고무 복합체의 전자파 차폐 성능과 열적 특성, 표면 특성, 결정성을 분석하였다.

실 험

재료. 실리콘 고무는 Dow Corning(USA)에서 제조한 Sylgard 184(PDMS)를 사용하였다. 산화철은 black ferric oxide (BFO)와 red ferric oxide(RFO), 및 yellow ferric oxyhydroxide (YFO) 세 종류가 사용되었다. BFO는 LANXESS사(독일)의 BAYFERROX 318이며 Fe_3O_4 가 96.5% 이상으로 이루어져 있으며 자성을 띠고 있다. RFO는 동사의 BAYFERROX 160이며 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 함량이 99.2% 이상이다. YFO는 동사의 BAYFERROX 420이며 99.2% 이상의 $\alpha-FeOOH$ 로 구성되어 있다.

시험편. Sylgard 184 part A 90 phr, Sylgard 184 part B 10 phr, 산화철 100-300 phr을 internal mixer(Kneader, Test-one, To-350)을 이용하여 배합하였다. 이후 배합된 실리콘 고무를 자동프레스(10 ton)로 120 °C, 5분 동안 press molding 을 이용하여 Scheme 1의 시편 규격으로 제작하였다. BFO를 충전한 실리콘 고무는 BSR로 표기하며 산화철 함량(100-300 phr)에 따라 BSR 100, 200, 300으로 표기하였다. RFO를 충전한 실리콘 고무는 RSR, YFO를 충전한 실리콘 고무는 YSR로 표기하였다.

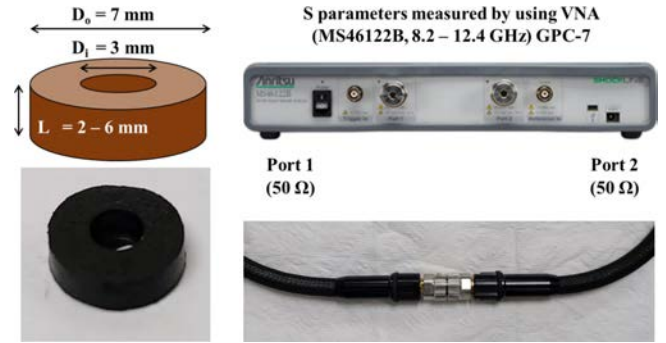
표면 특성. 전자주사현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300SE, 일본)으로 산화철의 표면을 비교하였다. 샘플은 진공 증착 방식으로 백금 코팅하여 전처리를 하였다.

입도 분석. 산화철을 에탄올에 초음파 분산 후 입도 분석기(Particle size analyzer, ELS-Z, Otsuka, 일본)를 사용하여 산화철의 입도를 분석하였다.

복소 투자율(Complex Permeability) 분석. 자기 발생의 원인으로는 전자의 공진(orbit magnetic moment; L)과 자전(spin magnetic moment; S), 원자핵의 자전(nuclear magnetic moment; n)이 있으며 주로 원자의 3d orbital 전자의 자전(spin)에 의해 물질은 자성을 띠게 된다. 자기장에 의해 재료가 자성을 띠는 과정을 자화(magnetization)라고 하며 자기장에 의해 받는 힘의 세기를 자력(magnetizing force; H)이라고 한다. 자력은 자속밀도(magnetic flux density; B)를 생성하는데 필요한 자석과 전류의 능력을 나타내는 척도로 투자율은 자속 밀도-자력 곡선의 기울기이다. 따라서 투자율은 물질이 자기장에서 자화하는 정도와 자속이 흐르는 정도를 나타내며 값이 클수록 재료의 자화가 용이하다. 투자율은 주파수에 영향을 받으며 복소수 형태로 나타낼 수 있다. 복소 투자율의 실수부(μ')는 상대 투자율을 나타내며 복소 투자율의 허수부(μ'')는 투자 손실을 나타낸다. 투자율은 공진 주파수와 반비례 관계이며 주파수가 증가하면 자력과 자속밀도 사이의 위상 지연이 발생하여 식 (1)로 나타낼 수 있다.¹⁹⁻²¹

$$\mu_c = \mu' - j\mu'' = |\mu|(\cos\theta - j\sin\theta) \quad (1)$$

복소 투자율(complex permeability)은 벡터 네트워크 분석



Scheme 1. The appearance of specimen used with experimental instrument for S-parameter measurement.

기(vector network analyzer, VNA, Anritsu, MS46122B, 일본)를 사용하여 8.2-12.4 GHz 주파수 대역의 S 파라미터와 위상차를 측정하여 분석하였다. Scheme 1은 시편의 크기와 VNA를 사용한 분석 방법의 모식도를 나타낸 것이다.

복소 유전율(Complex Permittivity) 분석. 유전율에는 3가지 중요한 의미가 있다. 첫번째로 유전율은 외부 전계에 의한 전하의 전기분극(polarization)으로 전기 쌍극자의 형성 정도를 가능하는 척도이다. 두번째, 유전율은 외부 전계에 의한 전기 분극으로 전하가 축적되는, 물질이 전하를 저장할 수 있는 능력의 척도가 된다. 마지막 세번째, 유전율로 자유전하가 거의 없는 유전체와 부도체의 성질을 나타낼 수 있다. 식 (2)에서 통상적인 물질의 유전율은 비유전율(ϵ_r)이며 이는 매질 유전율(ϵ)과 진공 유전율(ϵ_0)의 비로 나타낸다. 유전율의 단위는 F/m이나 비유전율은 무차원 수이며 유전체의 종류에 따라 수치가 달라진다. 대기의 유전율은 1에 수렴하며 유전율이 증가하면 물질은 더 많은 전하를 저장할 수 있다.

$$\epsilon_c = \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon_0 (\epsilon_r' - j\epsilon_r'') \quad (2)$$

유전율은 유전 물질의 특성이며 주파수 및 온도에 영향을 받는다. 따라서 유전율은 복소수로 정의된다. 복소 유전율은 교류성 전계(전자기파)의 주파수 증가 등에 따라 유전체가 반응하는 정도를 복소수 형태로 정의한 유전율이며 식 (3)의 형태로 나타낼 수 있다. 복소 유전율의 실수부는 상대 유전율(유전 상수, ϵ')을 나타내며 복소 유전율의 허수부(ϵ'')는 유전 손실을 나타낸다.

$$\epsilon_c = \epsilon \left(1 - j \frac{\sigma}{\omega \epsilon} \right) = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3)$$

Nicholson-Ross-Wier(NRW) 식을 사용하여 VNA에서 얻은 복소 산란계수로 복합체의 투자율과 유전율을 계산할 수 있다.²²⁻²⁷

전자파 차폐 성능 분석(EMI SE). 전자파 차폐란 입사하

는 전자파를 감쇄하여 다른 공간으로 전파되는 것을 막는 것이며 복합소재의 전자파 차폐성능은 전자파의 반사와 흡수로 결정되며 EMI SE는 이들의 합으로 표현할 수 있다. 2포트 VNA에서 얻을 수 있는 4종류의 산란계수(S parameter: S_{11} , S_{12} , S_{21} , S_{22})로 전자파의 반사와 전자파의 투과도를 계산할 수 있다.

전자파의 반사와 전자파의 투과도를 산란계수를 이용하여 식 (4)와 (5)으로 나타낼 수 있다.

$$R(\text{Reflection, 전자파의 반사}) = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (4)$$

$$T(\text{Transmission, 전자파의 투과}) = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 \quad (5)$$

전자파의 반사와 투과도에 상용 로그를 취하여 전자파의 반사량은 식 (6)으로 전자파의 흡수량은 식 (7)로 나타낼 수 있다.

$$SE(R) = 10\log\left(\frac{1}{1-R}\right) = 10\log\left(\frac{1}{1-|S_{11}|^2}\right) \quad (6)$$

$$SE(A) = 10\log\left(\frac{1-R}{T}\right) = 10\log\left(\frac{1-|S_{11}|^2}{|S_{21}|^2}\right) \quad (7)$$

전자파의 반사량과 흡수량을 더하여 전자파 차폐 성능을 구할 수 있으며 이를 식 (8)로 나타낼 수 있다.²⁸

$$EMI\ SE = SE(T) = SE(R) + SE(A) = -20\log(S_{21}) \quad (8)$$

전자파 차폐 성능은 VNA를 사용하여 8.2-12.4 GHz 주파수 대역의 S 파라미터를 측정하여 분석하였다.

결정성 분석. 산화철의 열처리 전 후 결정성을 X-ray diffraction(XRD, X'pert - Pro MRD, PANalytical, UK)을 사용하여 분석하였다.

열적 특성. 경화된 실리콘 고무 복합체 시료 10-20 mg으로 열적 특성을 분석하였다. 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, Perkin Elmer, TGA 4000, UK)를 이용하여 50-800 °C까지 질소 분위기에서 승온 속도 5, 10, 15 °C/min로 열적 특성을 분석하였다. 활성화 에너지는 식 (9)의 Horowitz - Metzger 식을 이용하여 계산하였다.²⁹

$$\ln\left[\ln\frac{w_0-w_f}{w_t-w_f}\right] = \frac{E_{ac}\theta}{RT_m^2} \quad (9)$$

열전도도 분석. 경화된 실리콘 고무 복합체의 열전도도는 열전도도 분석기(thermal conductivity analyzer, C-Therm Technologies Ltd, Canada)를 사용하여 측정하였다. 실리콘 고무 복합체의 열전도도는 MTPS(modified transient plane source) 방법으로 ASTM D 7984 기준에 준하여 25 °C에서 측정되었다.

결과 및 토론

표면 특성 및 입도 분석. Figure 1(a)에서 BFO는 1차 입자의 뭉침이 관찰되었다. Figure 1(d)에서는 BFO의 1차 입자

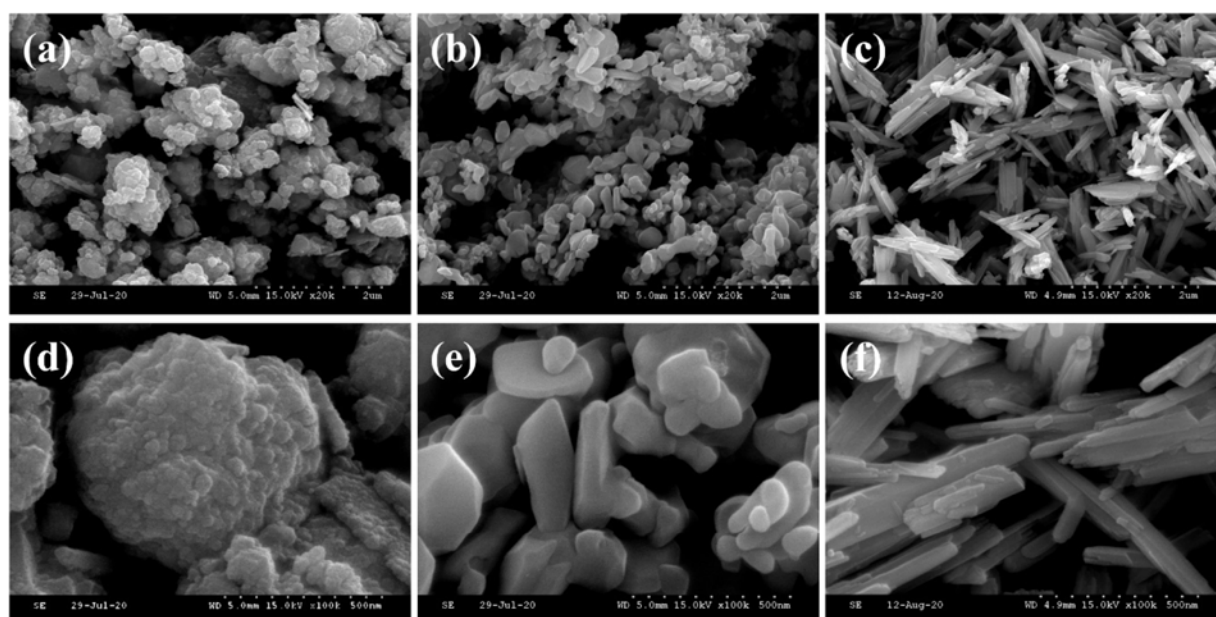


Figure 1. SEM microphotographs of fillers: (a,d) black ferric oxide; (b,e) red ferric oxide; (c,f) yellow ferric oxyhydroxide.

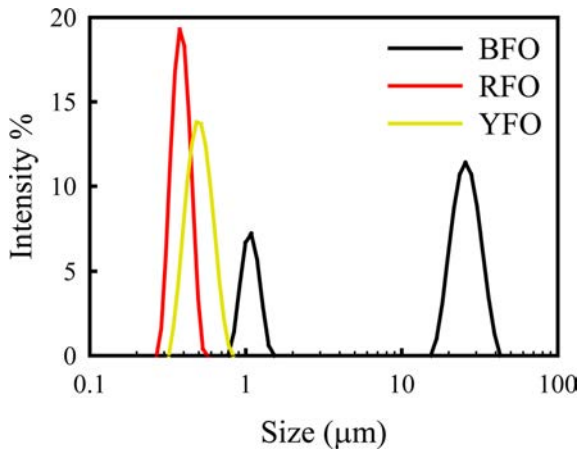


Figure 2. Particle size analysis of various ferric oxides.

의 크기가 1 μm 이상이며 입자의 표면이 매끄럽지 않은 것을 확인하였다. Figure 1(b), 1(e)에서 RFO는 입자의 모양이 불규칙하고 1차 입자의 크기가 500 nm 이하이며 열처리 공정의 결과로 표면이 매끄러운 것을 확인하였다. Figure 1(c), 1(f)에서 YFO는 입자의 종횡비가 BFO와 RFO에 비해 크며 입자의 길이가 1 μm 이상임을 확인하였다. Figure 2는 입도 분석기를 사용하여 산화철의 입도를 그래프로 나타난 것이

다. BFO는 1차 입자의 D_{50} 이 1 μm 이상이며 2차 입자의 D_{50} 은 25 μm 이상으로 입자의 뭉침이 확인되었다. RFO는 1차 입자의 D_{50} 이 400 nm 이하이며 YFO는 1차 입자의 D_{50} 이 600 nm 이하이다. SEM 이미지 분석과 입도 분석을 통해서 BFO의 1차 입도의 D_{50} 이 1 μm 이상이며 입자의 뭉침으로 인해 입도가 가장 크며 RFO는 1차 입도의 D_{50} 이 400 nm 이하이며 입자의 뭉침이 없는 점을 알 수 있었다.

복소 투자율 분석. Figure 3(a)는 산화철 300 phr을 충전한 실리콘 고무 복합체의 상대 투자율(relative permeability, μ')을 나타낸다. BSR 300의 상대 투자율은 1에 근접한 값을 나타내며 RSR 300, YSR 300보다 상대 투자율이 높다. 이는 BFO는 RFO와 YFO보다 자성이 강하다는 의미이며 Table 1에서 Fe_3O_4 가 Ferri magnetism으로 $\alpha-Fe_2O_3$ 와 $\alpha-FeOOH$ 는 anti-ferromagnetism인 것과 일치한다. Figure 3(b)는 투자율의 허수부(imaginary permeability, μ'')로 자성으로 인한 에너지의 손실을 나타낸다. BSR 300의 μ'' 이 RSR300과 YSR300보다 높으며 이는 자성에 의한 에너지 손실이 가장 많다고 해석할 수 있다.^{19,20,30}

복소 유전율 분석. 산화철 300 phr을 충전한 실리콘 고무 복합체의 상대 유전율(relative permittivity, ϵ')을 Figure 3(c)에, 유전율의 허수부(imaginary permittivity, ϵ'')를 Figure 3(d)에 나타냈다. BSR 300의 상대 유전율이 가장 높으며 YSR과

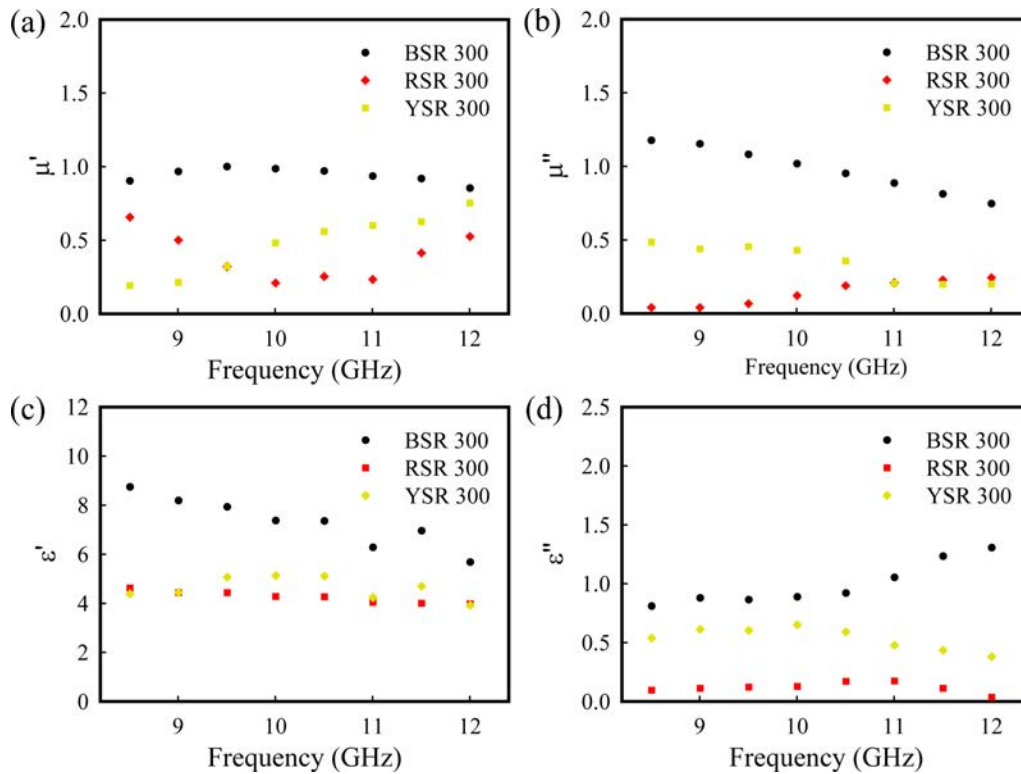


Figure 3. (a) Relative permeability; (b) imaginary part of permeability; (c) relative permittivity; (d) imaginary part of permittivity of silicone rubber composites filled with 300 phr of ferric oxides.

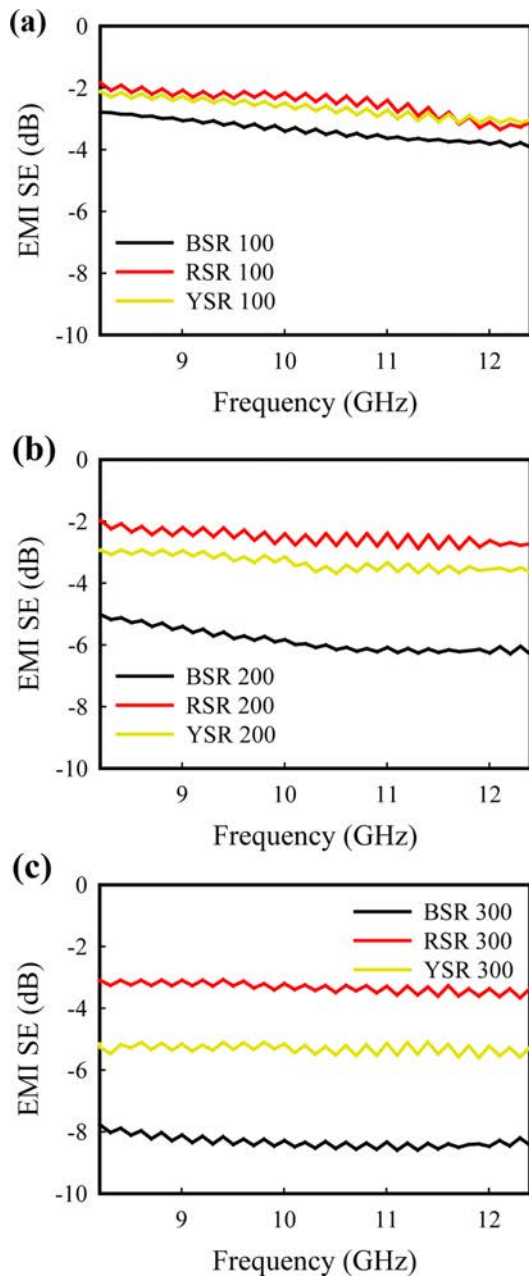


Figure 4. EMI SE of silicone rubber composites filled with (a) 100 phr; (b) 200 phr; (c) 300 phr of ferric oxides.

RSR의 유전율은 4 수준으로 큰 차이가 없으나 유전 손실은 BSR 300, YSR 300, RSR 300 순으로 낮아진다. 전자파의 반사는 상대 유전율에 영향을 받으며 유전 손실은 전자파의 흡수에 영향을 줄 수 있다.^{31,32}

전자파 차폐 성능 분석. Figure 4에서 산화철을 충전한 실리콘 고무 복합체의 EMI SE를 나타내었다. Figure 4(a)에서 산화철 100 phr을 충전한 실리콘 고무 복합체의 EMI SE는 산화철 종류에 따라 큰 차이를 보이지 않고 -1.97에서 -3.93 dB

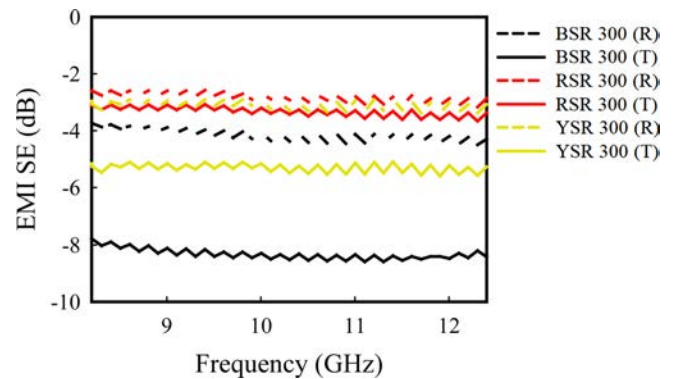


Figure 5. SE (R) and SE (T) of silicone rubber composites filled with 300 phr of ferric oxides.

의 성능을 보인다. Figure 4(b)는 산화철 200 phr을 충전한 실리콘 고무 복합체의 EMI SE를 비교한 것이며 RSR과 YSR은 Figure 4(a)와 큰 차이를 보이지 않는 반면 BSR 200은 -5.03에서 -6.32 dB로 EMI SE가 증가하였다. Figure 4(c)에서 산화철 300 phr을 충전한 실리콘 고무 복합체의 EMI SE를 비교하면 RSR 300의 전자파 차폐 성능은 -1.84에서 -3.10 dB로 RSR 100, RSR 200과 큰 차이가 없다. 이를 통해 RFO는 전자파를 차단하는 능력이 거의 없는 것을 확인하였다. YSR 300은 최대 -5.26 dB 수준의 전자파 차폐 성능을, BSR 300은 -7.78에서 -8.44 dB의 EMI SE 전자파 차폐 성능 나타낸다. Figure 3(c)의 상대 유전율의 경향을 보면 BSR 300이 가장 높고 YSR 300, RSR 300 순으로 이어진다. Figure 5의 전자파의 반사량을 나타내는 (R) 역시 BSR 300이 4 dB 수치를 보이며 YSR 300과 RSR 300 순으로 이어지는 동일한 경향을 보인다. 이를 통해 상대 유전율과 전자파의 반사량이 관계가 있음을 확인하였다. Figure 5에서 YSR 300이 2 dB의 전자파를 흡수하는 것을 확인하였다. Figure 3(a), 3(b)에서 YSR은 투자율이 낮아 자성에 의한 전자파 흡수가 거의 일어나지 않는다고 할 수 있다. 그러나 Figure 3(d)에서 YSR 300의 유전손실을 확인할 수 있는데 이는 YFO 결정 사이에 물 분자에 의해 나타난 것이며 물 분자는 수소와 산소 원자의 진동에 의해서 전자파를 흡수할 수 있어 YSR 300이 전자파를 감쇄할 수 있다.^{33,34} BSR 300은 Figure 5에서 4 dB의 전자파를 흡수하는 것을 알 수 있으며 이는 Figure 3(a), 3(b)에서 보여준 투자율 분석 결과를 통해 BSR이 BFO의 자성에 의한 전자파의 흡수량이라고 할 수 있다.

결정성 분석. 산화철의 열처리 후 결정성 변화를 확인하기 위하여 산화철의 열처리 전과 열처리(900 °C) 후의 XRD 분석 결과를 Figure 6에 나타내었다. BFO의 화학식은 Fe_2O_4 로 BFO-raw에서 이를 확인할 수 있다. BFO-annealing은 BFO-raw를 900 °C에서 열처리를 한 XRD 분석 결과이며 RFO-raw와 XRD 분석 결과가 동일하다. 이를 통해 BFO가 열처리 후

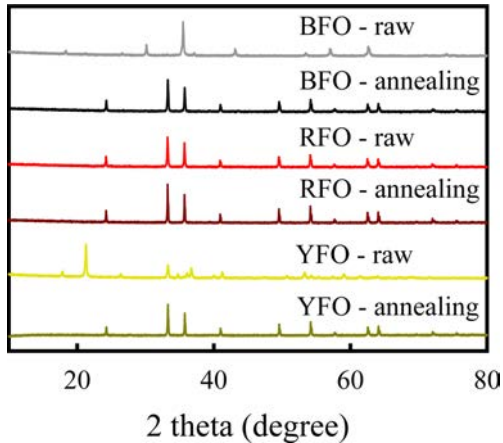


Figure 6. XRD analysis of raw ferric oxides and annealed oxides at 900 °C.

RFO와 동일한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변하는 것을 확인하였다. RFO의 화학식은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이며 열처리 후에도 XRD 분석결과가 변하지 않으므로 RFO는 이미 열처리가 된 시료임을 확인하였다. YFO의 화학식은 $\alpha\text{-FeOOH}$ 이며 YFO-raw에서 확인할 수 있

다. YFO-annealing의 XRD 분석결과는 RFO와 동일하므로 YFO는 열분해 되어 물 분자(H_2O)와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 되는 것을 확인하였다. 실험에 사용된 산화철들은 900 °C에서 모두 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변화였다.

열적 특성. Figure 7(a)는 산화철의 TGA 분석을 통한 중량 감소 변화를 나타낸 것이다. Figure 7(a)에서 산화철인 BFO와 RFO는 900 °C에서 중량 감소율이 1% 미만으로 열분해가 일어나지 않는다. YFO($\alpha\text{-FeOOH}$)는 열을 가하면 H_2O 를 방출하면서 붉은색의 산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)로 변하며 물 질량 계산으로는 10.14%가 감소한다. Figure 7(a)에서 YFO는 200 °C에서 질량 감소율은 0.59%이며 300 °C까지 급격한 열분해가 진행되어 400 °C에서 질량 손실률은 10.18%로 YFO가 400 °C 이상에서 열분해 후 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변하는 것을 확인하였다. Figure 7(b)는 질소분위기에서 산화철 100 phr을 충전한 실리콘 고무 복합체의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다. RSR 100의 열적 안정성이 BSR 100보다 약간 우수하며 YFO의 열분해로 인해 YSR은 250 °C에서 중량감소가 시작되며 300 °C 이후에서 급격한 질량감소를 보인다. YSR 100의 잔류체는 65.69%이며 BSR 100의 67.68%, RSR의 67.85%보다 낮다. Figure 7(c)는 산화철 200 phr을 충전한 실리콘 고무 복합체

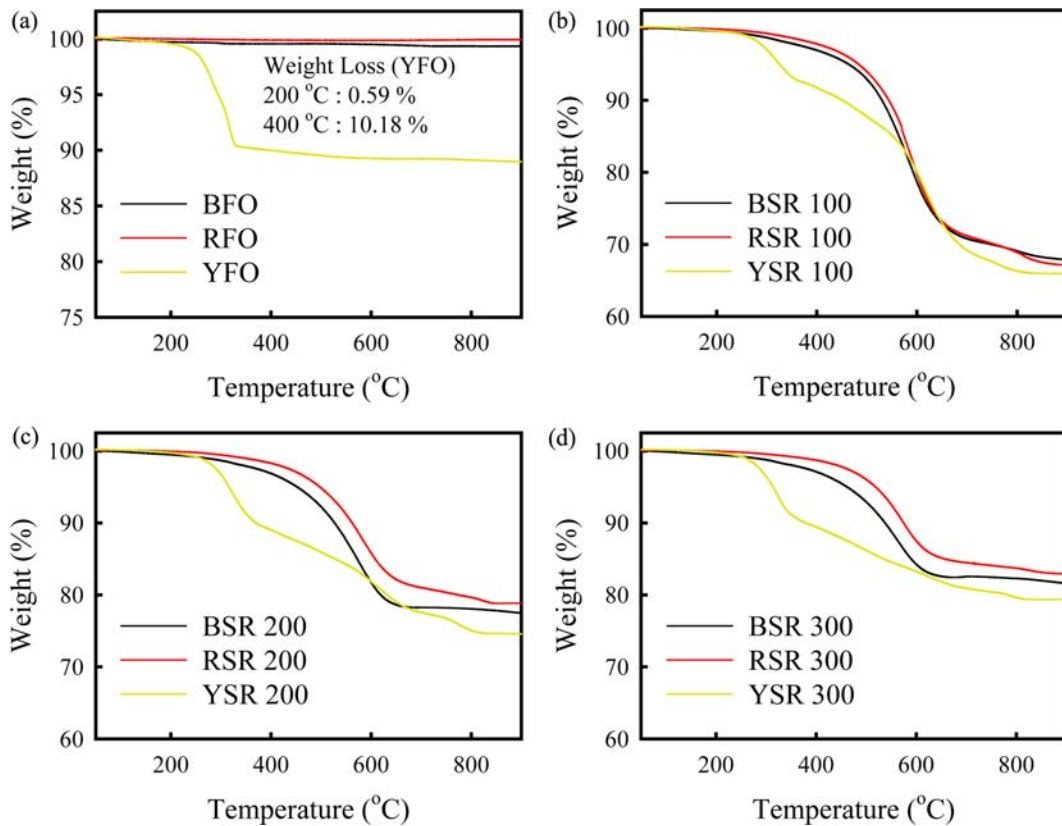


Figure 7. (a) TGA analysis of ferric oxides in nitrogen and TGA thermograms of silicone rubber composites filled with (b) 100 phr; (c) 200 phr; (d) 300 phr of ferric oxides in nitrogen.

Table 2. Activation Energy of Silicone Rubber Composites Filled with Various Ferric Oxides Calculated Using Horowitz-Metzger Method

Pro.	Sam.	BSR 100	BSR 200	BSR 300	RSR 100	RSR 200	RSR 300	YSR 100	YSR 200	YSR 300
	T_m (°C)	594.9	578.52	608.4	569.0	578.9	571.42	635.4	342.5	326.4
	Slop (10^{-2})	1.457	1.462	1.296	1.581	1.495	1.505	1.041	0.906	0.782
	E_{ac} (kJ/mol)	91.23	87.95	83.74	93.27	90.21	89.17	71.61	28.54	23.37

의 열적 특성을 나타낸 것이다. RSR 200과 BSR 200의 열적 안정성 차이를 보이며 BSR 200의 잔류체 양은 77.18%로 RSR 200의 잔류체 양 78.63%보다 낮다. YSR 200은 YSR 100보다 YFO의 열적 특성이 강하게 나타나며 300 °C 이후 실리콘 고무의 열분해 곡선이 BSR 200 및 RSR 200보다 두드러지게 나타나 YSR 200의 잔류체 양은 74.21%로 가장 낮았다. Figure 7(d)는 질소분위기에서의 산화철 300 phr을 충전한 실리콘 고무 복합체의 열분해 곡선을 나타낸 것이며 RSR 300은 9종의 실리콘 복합체 중 가장 우수한 열적 안정성을 보인다. RSR 300의 잔류체 양은 82.82%이며 BSR 300의 잔류체 양 81.29%보다 높다. YSR 300은 YFO의 열분해의 영향을 받지 않는 300 °C 이상의 온도에서 실리콘 고무의 열분해가 급격하고 지속적으로 이루어진다. 이는 YFO의 열분해로 생성된 H₂O가 실리콘 고무의 열화를 촉진하기 때문이다.³⁵⁻³⁷ 이를 통해 YSR은 필러인 YFO와 실리콘 고무가 상호작용을 잘 하지 못하는 것을 알 수 있다. YSR 300의 잔류체 양은 79.69%로 300 phr을 충전한 실리콘 고무 중에서 가장 낮다.

산화철이 충전된 실리콘 복합체의 질소 분위기에서의 승온 속도별 데이터와 Horowitz-Metzger 식을 이용하여 복합체의 활성화 에너지를 계산하였다. Horowitz-Metzger 식에서 W_0 , W_f , W_t , E_{ac} , R , T_m , θ 는 각각 샘플의 초기 무게(g), 열 분해 후의 최종 무게(g), 각 온도 별 무게(g), 활성화 에너지(kJ/mol), 기체상수(8.3145 J/mol·K), 열분해 속도(°C/min)가 가장 높을 때의 온도, $\theta = T_m - T$ 로 정의한다. Table 2의 T_m 데이터를 이용하여 5종의 실리콘 고무 복합체의 $\ln[\ln(W_0 - W_f/W_t - W_f)]$ 항을 Y축으로 θ 를 X축으로 단순선형회기분석법(simple linear regression analysis)을 이용하여 활성화 에너지 E_a 를 구한 평균을 Table 3에 수록하였다.

Table 2에서 산화철의 종류에 따른 실리콘 고무 복합체의 활성화 에너지를 확인할 수 있다. BSR의 활성화 에너지는 83.74-91.23 kJ/mol, RSR의 활성화 에너지는 89.17-93.27 kJ/mol이며 YSR의 활성화 에너지는 23.37-71.61 kJ/mol이다. RSR은 BSR, YSR보다 활성화 에너지가 높는데 이는 충전제가 열분해 혹은 결정성이 변하면 그 과정에서 에너지를 흡수하여 활성화 에너지가 낮아지는 것으로 설명할 수 있다. BFO는 결정성이 변하면서 YFO는 열분해가 일어나면서 에너지

를 흡수하는 것과 달리 RSR은 더 이상 결정성의 변화가 일어나지 않아 열 에너지를 흡수하지 않는다. 또한 산화철을 충전한 실리콘 고무 복합체의 산화철 함량이 증가하면 활성화 에너지가 감소하는 것을 확인하였다. 활성화 에너지는 열 분해 시 충전제와 고분자와의 상호작용이 클수록 크게 나타나는데 산화철의 함량이 증가하는 만큼 상호작용할 수 있는 실리콘 고무의 함량이 감소하기 때문에 복합체의 산화철의 함량이 증가하면 활성화 에너지가 감소한다.²⁹ YSR은 YFO에서 물(H₂O)이 분해되면서 에너지를 흡수하므로 활성화 에너지가 낮아지는데 YSR 100의 활성화 에너지는 71.61 kJ/mol에서 YSR 200의 활성화 에너지는 28.54 kJ/mol로 상당한 차이를 보인다. 이는 열분해를 일으키는 YFO의 함량이 증가한 것은 물론 YFO가 실리콘 고무와 상호작용을 일으키기 전에 200 °C에서 급격하게 열분해가 일어나는 것으로 설명할 수 있다.

열전도도 분석. Figure 8과 Table 3은 산화철을 충전한 실리콘 고무 복합체의 열전도도를 나타낸 것이다. 산화철의 함량이 증가하면서 열전도도가 증가하며 산화철의 종류에 따른 열전도도의 차이를 확인할 수 있다. 산화철의 종류에 따라서 열전도도는 RSR > YSR > BSR 순으로 나타낼 수 있다. RSR 100의 열전도도는 0.501 W/m·K으로 BSR 300의 0.337 W/m·K보다 높고 YSR 200의 0.525 W/m·K보다 약간 낮다.

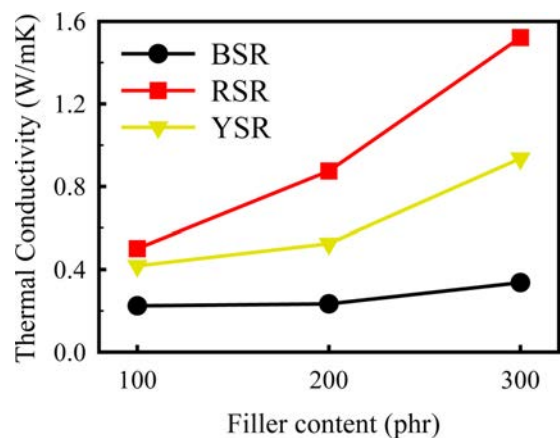
**Figure 8.** Thermal conductivity of silicone rubber composites filled with various ferric oxides.

Table 3. Summary of EMI SE and Thermal Conductivity of Various Ferric Oxides-filled Silicone Composites

Sample	EMI SE at 8.2 GHz (dB)	EMI SE at 12.4 GHz (dB)	Thermal conductivity (W/m·K)
BSR 100	-2.79	-3.93	0.224
BSR 200	-5.03	-6.32	0.234
BSR 300	-7.78	-8.44	0.337
RSR 100	-1.84	-3.10	0.501
RSR 200	-1.97	-2.73	0.875
RSR 300	-3.10	-3.35	1.522
YSR 100	-2.12	-3.03	0.418
YSR 200	-2.93	-3.64	0.525
YSR 300	-5.26	-5.26	0.935

RSR 300의 열전도도는 1.522 W/m·K으로 복합체 중에서 가장 높은 수치를 보인다. RSR이 가장 높은 열전도도를 보이는 이유를 RFO의 입도 분포로 설명할 수 있다. RFO의 D_{50} 은 400 nm 이하로 RFO는 세 종류의 산화철 중에서 입자의 크기가 가장 작다. 따라서 같은 함량의 산화철을 충전하면 BFO를 충전한 BSR의 열전도도가 가장 높게 나타난다. 또한 YFO의 결정 사이에 있는 물 분자(H_2O)는 비열이 높으며 열 에너지를 흡수하기 때문에 YSR의 열전도도가 RSR의 열전도도보다 낮다. 반면에, BFO는 1차 입도의 D_{50} 이 1 μm 이상이며 입자의 뭉침 때문에 복합체 내에서의 분산도가 RFO와 YFO보다 상대적으로 낮아 BSR은 낮은 열전도도를 보인다.

결 론

제철소의 산화수 공정에서 만들어진 산화철은 제철소에서 재사용을 제외하면 용도가 제한적이다. 산화철은 인체에 무해한 친환경 소재로 유용한 용도가 발굴된다면 다양한 산업 전반에 적용되어 고부가가치를 창출할 것으로 기대되고 있다. 최근 들어 전자파 차폐 및 방열 소재의 수요가 증가하고 있어 본 연구에서는 산화철의 첨단 분야의 용도개발을 위하여 실리콘 고무에 3 종류의 산화철을 충전하여 전자파 차폐 성능과 열적 특성을 확인하였다. VNA를 사용하여 9가지 복합체의 전자파 차폐 성능과 유전 특성, 자성 특성을 분석하였고 SEM을 통해 필러의 표면 특성을 보았다. TGA와 XRD를 통해 복합체의 열적 안정성을 확인하고 PSA와 열전도도 분석을 통해 열전도도 특성을 규명하였다. 이를 통해 세 가지 결론을 도출할 수 있었다.

첫 번째, BSR은 BFO의 결정 구조로 인한 자성으로 복합체 중 가장 우수한 EMI SE를 나타내며 상대 투자율과 투자 손실로 이를 뒷받침할 수 있다. YSR은 결정 구조 사이의 물 분자가 전자파를 흡수할 수 있어 전자파를 흡수할 수 있으며

이는 물 분자의 유전 손실로 설명할 수 있다. RSR은 투자율의 실과 유전율의 손실이 모두 일어나지 않아 전자파를 감쇄할 수 없다.

두 번째, 열중량 분석기를 통해서 산화철을 충전한 실리콘 고무 복합체의 활성화 에너지를 계산한 결과 RFO를 충전한 RSR은 열적 안정성이 BSR과 YSR보다 우수하였다. RFO는 XRD 분석 결과 열처리 전 후 결정성의 차이가 없다. 따라서 RFO는 열분해나 결정성의 변화가 일어나지 않는 반면, BFO는 열처리 후 결정성이 변하며 이로 인해 BFO는 열 에너지를 흡수하여 BSR의 활성화 에너지가 RSR보다 낮았다. YFO는 물과 산화철로 열분해되어 YFO와 실리콘 고무의 상호작용이 일어나지 않아 YSR의 활성화 에너지가 가장 낮았다.

세 번째, RFO를 충전한 RSR의 열전도도가 BSR, YSR보다 높다. 이는 RFO의 입도가 BFO와 YFO보다 작아 충전제가 네트워크를 형성을 하는데 유리하게 작용하기 때문이다. BFO는 1차 입도도 다른 산화철 보다 크고 입자의 뭉침이 복합체 내에서 분산성을 낮추어 열전도도가 가장 낮게 측정되었다. YSR은 산화철 결정과 결합된 물 분자가 열이 전달되는 것을 방해하여 YSR의 열전도도가 BSR보다 낮게 측정되었다.

감사의 글: 이 연구는 2020년도 산업통상자원부 산업기술 평가관리원(KEIT)의 연구비 지원에 의해 수행되었음(grant no.: 20009983, 20010265, 20011100).

참 고 문 헌

1. Watts, P. C. P.; Hsu, W.-K.; Barnes, A.; Chambers, B. High Permittivity from Defective Multiwalled Carbon Nanotubes in the X-band. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 600-603.
2. Dang, Z.; Zhou, T.; Yao, S.; Yuan, J.; Zha, J.; Song, H.; Li, J.; Chen, Q.; Yang, W.; Bai, J. Advanced Calcium Copper Titanate/Polyimide Functional Hybrid Films with High Dielectric Permittivity. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2077-2082.
3. Chen, Z.; Xu, C.; Ma, C.; Ren, W.; Cheng, H. Lightweight and Flexible Graphene Foam Composites for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1296-1300.
4. Novoselov, L.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
5. Chung, D. Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Materials. *Carbon* **2001**, *39*, 279-285.
6. Colaneri, N. F.; Shacklette, L. W. EMI Shielding Measurements of Conductive Polymer Blends. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **1992**, *41*, 291-297.
7. Geetha, S.; Satheesh Kumar, K.; Rao, C. R.; Vijayan, M.; Trivedi, D. EMI Shielding: Methods and Materials—A Review. *J. Appl.*

- Polym. Sci.* **2009**, 112, 2073-2086.
8. Chu, C. W.; Ouyang, J.; Tseng, J.; Yang, Y. Organic Donor-Acceptor System Exhibiting Electrical Bistability for Use in Memory Devices. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1440-1443.
 9. Xiang, C.; Pan, Y.; Liu, X.; Sun, X.; Shi, X.; Guo, J. Microwave Attenuation of Multiwalled Carbon Nanotube-fused Silica Composites. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 123103.
 10. Joo, J.; Epstein, A. Electromagnetic Radiation Shielding by Intrinsically Conducting Polymers. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 2278.
 11. Joo, J.; Lee, C. High Frequency Electromagnetic Interference Shielding Response of Mixtures and Multilayer Films Based on Conducting Polymers. *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 513.
 12. Hamdani, S.; Longuet, C.; Perrin, D.; Lopez-Cuesta, J.; Ganachaud, F. Flame Retardancy of Silicone-based Materials. *Polym. Degrad. Stabil.* **2009**, 94, 465-495.
 13. Zhuo, J.; Dong, J.; Jiao, C.; Chen, X. Synergistic Effects between Red Phosphorus and Alumina Trihydrate in Flame Retardant Silicone Rubber Composites. *Plast. Rubber Compos.* **2003**, 42, 239-243.
 14. Lemos, L. R.; Da Rocha, S. H. F. S.; De Castro, L. F. A. Reduction Disintegration Mechanism of Cold Briquettes from Blast Furnace Dust and Sludge. *J. Mater. Res. Technol.* **2015**, 4, 278-282.
 15. Lanzerstorfer, C. Characterization of Dust from Blast Furnace Cast House De-dusting. *Environ. Technol.* **2017**, 38, 2440-2446.
 16. Kaneko, K.; Katsura, T. The Formation of Mg-bearing Ferrite by the Air Oxidation of Aqueous Suspensions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 747-752.
 17. Drobíková, K.; Plachá, D.; Motyka, O.; Gabor, R.; Mamulová Kutlákova, K.; Vallová, S.; Seidlerová, J. Recycling of Blast Furnace Sludge by Briquetting with Starch Binder: Waste Gas from Thermal Treatment Utilizable as a Fuel. *Waste Manage.* **2016**, 48, 471-477.
 18. Zhang, G.; Sun, Y.; Xu, Y. Review of Briquette Binders and Briquetting Mechanism. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, 82, 477-487.
 19. Wang, W. Xu, G.; Yin, P. Designed Fabrication of Reduced Graphene Oxides/Ni Hybrids for Effective Electromagnetic Absorption and Shielding. *Carbon* **2018**, 139, 759-767.
 20. Zhan, Y.; Wang, J.; Zhang, K.; Li, Y.; Meng, Y.; Yan, N.; Wei, W.; Peng, F.; Xia, H. Fabrication of a Flexible Electromagnetic Interference Shielding Fe₃O₄@reduced Graphene Oxide/natural Rubber Composite with Segregated Network. *Chem. Eng. J.* **2018**, 344, 184-193.
 21. Yan, J.; Huang, Y.; Chen, X.; Wei, C. Conducting Polymers-NiFe₂O₄ Coated on Reduced Graphene Oxide Sheets as Electromagnetic (EM) Wave Absorption Materials. *Synth. Met.* **2016**, 221, 291-298.
 22. Tuz, V. R.; Novitsky, D. V.; Mladyonov, P. L.; Prosvirnin, S. L.; Novitsky, A. V. Nonlinear Interaction of Two Trapped-mode Resonances in a Bilayer Fish-scale Metamaterial. *JOSA B* **2014**, 31, 2095-2103.
 23. Chen, X.; Grzegorzczak, T. M.; Wu, B.; Pacheco, J. J.; Kong, J. A. Robust Method to Retrieve the Constitutive Effective Parameters of Metamaterials. *Phys. Rev. E* **2004**, 70, 016608.
 24. Nicolson, A.; Ross, G. Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **1970**, 19, 377-382.
 25. Weir, W. B. Automatic Measurement of Complex Dielectric Constant and Permeability at Microwave Frequencies. *Proc. IEEE* **1974**, 62, 33-36.
 26. Alù, A.; Yaghjian, A. D.; Shore, R. A.; Silveirinha, M. G. Causality Relations in the Homogenization of Metamaterials. *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 054305.
 27. De Bellis, G.; Tamburrano, A.; Dinescu, A.; Santarelli, M. L.; Sarto, M. S. Electromagnetic Properties of Composites Containing Graphite Nanoplatelets at Radio Frequency. *Carbon* **2011**, 49, 4291-4300.
 28. Yu, J.; Huang, J.; Wu, C.; Jiang, P. Permittivity, Thermal Conductivity and Thermal Stability of Poly(vinylidene fluoride)/graphene Nanocomposites. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2011**, 18, 478-484.
 29. Mallikarjun, K. Thermal Decomposition Kinetics of Ni(II) Chelates of Substituted Chalcones. *J. Chem.* **2004**, 1, 105-109.
 30. Liu, Q.; Cao, B.; Feng, C.; Zhang, W.; Zhu, S.; Zhang, D. Preparation, Structure and Thermal Properties of Polylactide/sepiolite Nanocomposites with and without Organic Modifiers. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, 72, 1508-1514.
 31. G. Behnam and N. Ghalichechian, Permittivity and Dielectric Loss Measurement of Paraffin Films for mmW and THz Applications. *Proceedings of iWAT* **2016**, 48.
 32. Xie, A.; Jiang, W.; Wu, F.; Dai, X.; Sun, M.; Wang, Y.; Wang, M. Interfacial Synthesis of Polypyrrole Microparticles for Effective Dissipation of Electromagnetic Waves. *J. Appl. Phys.* **2015**, 118, 204105.
 33. Ren, J.; Yin, J. Y. Cylindrical-water-resonator-based Ultra-broadband Microwave Absorber. *Opt. Mater. Express* **2018**, 8, 2060-2071.
 34. Xiong, H.; Yang, F. Ultra-broadband and Tunable Saline Water-based Absorber in Microwave Regime. *Opt. Express* **2020**, 28, 5306-5316.
 35. Cui, T.; Chao, Y.; Chen, X.; Van Zee, J. Effect of Water on Life Prediction of Liquid Silicone Rubber Seals in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *J. Power Sources* **2011**, 196, 9536-9543.
 36. Kim, G. T.; Lee, Y. S.; Ha, K. Effects of Inorganic Fillers on Mechanical Properties of Silicone Rubber. *Elastom. Compos.* **2019**, 54, 142-148.
 37. Lee, S. Characteristics of Epoxy Nanocomposites for Outdoor Use with Improved Mechanical Properties. *Polym. Korea* **2020**, 44, 186-191.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.