

반응표면분석법을 이용한 전도성물질의 절연코팅 프로세스의 최적화

심철호[†]

상지대학교 정밀화학신소재학과
26339 강원도 원주시 상지대길 83
(2015년 10월 30일 접수, 2015년 12월 6일 수정본 접수, 2015년 12월 8일 채택)

Optimization of Process Variables for Insulation Coating of Conductive Particles by Response Surface Methodology

Chol-Ho Sim[†]

Department of Fine Chemistry and Advanced Materials, Sangji University, 83, Sangjidae-gil, Wonju, Gangwon, 26339, Korea
(Received 30 October 2015; Received in revised form 6 December 2015; accepted 8 December 2015)

요 약

전도성 물질인 철 입자(iron particles)를 절연체로 코팅하여 제작한 압분자심(powder core)은 비저항이 작기 때문에 고주파 영역에서 와전류 손실이 크다. 이 결함을 해결하기 위해서는 압분자심의 비저항을 증가시킬 필요가 있다. 이 연구에서는 압분자심의 비저항을 증가시키기 위하여 유성볼밀을 사용하여 전기전도성 철 입자에 산화제2구리를 코팅하였다. 반응표면분석법을 사용하여 코팅변수를 최적화하였다. 최적화 시 인자는 CuO 질량분율, 밀 회전 수, 코팅시간, 볼 크기, 볼 질량, 시료 질량이며, 반응변수는 비저항이었다. 6인자-일부요인배치법에 의하면 주된 인자는 CuO 질량분율, 밀 회전 수, 코팅시간이었다. 3-인자 완전요인배치법과 최대경사법을 사용하여 3개 인자의 수준을 선정하였다. 최대경사법을 사용하여 최고의 비저항을 갖는 영역에 접근하였다. 최종적으로 Box-Behnken법을 사용하여 스크린한 인자들의 반응표면을 분석하였다. Box-Behnken법 결과에 의하면 CuO 질량분율과 밀 회전 수가 코팅공정 효율에 영향을 주는 주요 인자이었다. CuO 질량분율이 증가함에 따라 비저항은 증가하였다. 그에 반해서 밀 회전 수가 감소함에 따라 비저항은 증가하였다. 코팅공정을 최적화한 모델로부터 계산한 예측값과 실험값과는 통계적으로 유의하게 일치하였다(Adj-R²=0.944). 비저항의 최고값을 갖는 코팅조건은 CuO 질량분율은 0.4, 밀 회전 수는 200 rpm, 코팅시간은 15분이었다. 이 조건에서 코팅한 정제의 비저항 측정값은 530 kΩ·cm이었다.

Abstract – The powder core, conventionally fabricated from iron particles coated with insulator, showed large eddy current loss under high frequency, because of small specific resistance. To overcome the eddy current loss, the increase in the specific resistance of powder cores was needed. In this study, copper oxide coating onto electrically conductive iron particles was performed using a planetary ball mill to increase the specific resistance. Coating factors were optimized by the Response surface methodology. The independent variables were the CuO mass fraction, mill revolution number, coating time, ball size, ball mass and sample mass. The response variable was the specific resistance. The optimization of six factors by the fractional factorial design indicated that CuO mass fraction, mill revolution number, and coating time were the key factors. The levels of these three factors were selected by the three-factors full factorial design and steepest ascent method. The steepest ascent method was used to approach the optimum range for maximum specific resistance. The Box-Behnken design was finally used to analyze the response surfaces of the screened factors for further optimization. The results of the Box-Behnken design showed that the CuO mass fraction and mill revolution number were the main factors affecting the efficiency of coating process. As the CuO mass fraction increased, the specific resistance increased. In contrast, the specific resistance increased with decreasing mill revolution number. The process optimization results revealed a high agreement between the experimental and the predicted data (Adj-R²=0.944). The optimized CuO mass fraction, mill revolution number, and coating time were 0.4, 200 rpm, and 15 min, respectively. The measured value of the specific resistance of the coated pellet under the optimized conditions of the maximum specific resistance was 530 kΩ·cm.

Key words: Insulation coating, Conductive particle, Planetary ball milling, Response surface methodology, Box-Behnken method

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chsim@sangji.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

압분자심(compressed powder core)이란 자성분말 표면을 절연층으로 코팅하여 성형하거나 혹은 자성분말과 절연재료의 혼합분말을 성형하여 제작한 것이다[1]. 압분자심은 (1) 등방성의 자기특성을 가지게 되며, 3차원적인 자기회로 설계가 가능하다. (2) 전기저항율이 크기 때문에 고주파영역에서 와전류 손실(eddy current loss)이 적다. (3) 분쇄가 용이하므로 회수성이 양호하다고 하는 특징을 가진다[1,2].

자심에 이용되는 자성재료는 연자성체(soft magnetic composites; SMCs)이다. 연자성체의 미래는 고주파영역에서 변압기, 제트엔진, 전기모터를 어떻게 적용할 수 있는가에 달려 있다. 그러나 연자성체를 더욱 더 발전시켜서 완성시키는 데에는 한계가 있으며, 그 한계는 현재 절연 코팅제로 사용되고 있는 재료의 안정성에 있다[3-6]. 절연 코팅제는 일반적으로 유기 코팅제와 무기 코팅제로 대별된다[7]. 절연체로 코팅하는 연자성체의 제조공정에서는 통상적으로 570~775 °C에서의 열처리가 필요하다[8]. 에폭시 수지 혹은 실리콘 폴리머와 같은 유기 코팅제는 450 °C 에서 분해되므로, 결과적으로 와전류가 증대하고, 투자율이 감소한다[9-11]. 이와 같은 이유 때문에, 절연체로서 무기 코팅제를 사용하면 열처리 시 절연성을 유지할 수 있으므로 와전류 손실을 최소화할 수 있다[12]. 인산염, MgO, Al₂O₃, CuO 등과 같은 무기 코팅제가 우수한 고온 코팅대체제이다[3,12-14].

인산염과 MgO는 모두 600 °C 이하의 온도에서 아닐링하면 비저항이 감소하기 때문에 절연 코팅제로서 제한을 받는다[3,15]. Al₂O₃로 코팅 시에는 상전이가 일어나거나 크랙이 발생되어 투자율이 감소되었다[15-17]. Sunday 등은 별도의 코팅제없이 알루미늄이나 볼을 사용하여 mechanical milling 함으로서 와전류 손실의 최소화를 도모하였다[3].

Asao 등은 폴리이미드에 카본나노튜브를 코팅하여 정제의 비저항을 측정함으로써 도전성을 평가할 수 있다는 것을 확인하였다[18]. Fujimoto 등은 유성분말을 이용하여 철 입자를 절연성물질 CuO로 코팅한 입자로부터 정제를 만들고, 그 정제의 비저항을 측정하여 용이하게 코팅상태의 좋고 나쁨을 판단할 수 있다는 것을 실험적으로 나타내었다[14]. 그 결과 Fujimoto 등은 Asao 등의 도전성 평가방법을 절연성 평가방법에도 확장하여 적용시킬 수 있다는 것을 재차 확인하였다[14]. 따라서 Asao 등[18]과 Fujimoto 등[14]의 연구결과로부터 알 수 있듯이, 정제의 코팅상태를 별도로 관찰하지 않는다 하더라도 비저항 만으로도 도전성과 절연성의 평가가 가능하다고 할 수 있다.

Fujimoto 등은 철 입자에 CuO를 코팅 시 비저항을 크게 하기 위하여 단순히 변수 2개로 1회 1인자 실험(one-factor-at-a-time method)을 이용하고 있다[14]. 이 실험법을 이용하면 가장 이상적인 최적실험조건을 찾을 수 없으므로[19-21], 반응표면분석법과 같은 실험계

획법 등을 이용한 과학적인 방법에 의하여 최적실험조건을 찾을 필요가 있다[22-27].

본 연구에서는 유성분말링으로 철 입자에 CuO를 코팅 시 공정을 최적화하여 비저항을 크게 하는 것이 주된 목적이다. 이 공정을 최적화하기 위하여 실험계획법(일부요인배치법, 완전요인배치법, 최대경사법, Box-Behnken 방법)을 이용하였다. 이 공정을 최적화함으로써 각 인자(볼 크기, 볼 장입량, 시료 장입량, CuO분율, 밀회전수, 코팅시간)가 반응변수인 비저항에 미치는 영향도 고찰하고자 한다.

2. 실 험

2-1. 실험재료

이 연구에 사용한 시료는 철 분말(iron powder, Wako Co., -150 micron, 99.9%)과 산화제2구리(CuO, Sigma Co., <10 µm, 98%)이었다. 철 분말을 45 µm 표준체로 분리하여 잔유분을 시료로 하였으며, 산화제2구리는 전 처리를 하지 않고 사용하였다. 철 분말과 산화제2구리의 물성은 Table 1과 같다.

2-2. 코팅 조건

코아에는 철을, 코팅제로는 산화구리를 사용하였다. 코팅하기 위하여 사용한 유성분말은 독일 FRITSCH 사제 Planetary Mono Mill ‘Pulverisette 6’이었다. 내경이 64.9 mm이고 용량이 80 mL인 크롬강(SK 11)의 원통형 용기 내에 지르코니아 볼과 시료를 충전하고 Table 2의 조건하에서 코팅을 하였다. 얻어진 입자는 1 mm의 표준체로 철분이 부착한 분쇄매체를 제거하고, 45 µm의 표준체를 통과하지 않은 것을 코팅입자로 하였다. 이 코팅입자로부터 정제를 제조하였다.

2-3. 정제 제조

정제를 제조하기 위하여 안전유압기계(주)의 성형압축기를 사용하였다. 시료 1.2 g을 pellet die(13 mmø)에 넣고, 40 MPa의 압력으로 시료를 압축하여 정제를 제조하였다.

2-4. 실험 분석

시료의 물성 변화를 평가하기 위하여 입도분석과 비저항을 측정

Table 1. Physical properties of the materials

| Materials | Fe | CuO |
|-----------------------------------|------|-------|
| Physical Properties | | |
| Density (g/cm ³) [28] | 7.87 | 6.315 |
| Reflex index (-) [29] | 2.86 | 2.63 |
| Particle size (µm) [†] | 109 | 3.46 |

[†]Median diameter (volumetric base)

Table 2. Experimental conditions for the design of experiment

| DOE | Fractional factorial design | Full factorial design | Steepest ascent method | Box-Behnken design | Prediction |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|------------|
| Factor | | | | | |
| Ball size [mm] | 2, 5 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Ball weight [g] | 55.44~83.16 | 55 | 55 | 55 | 55 |
| Sample weight [g] | 7~14 | 14 | 14 | 14 | 14 |
| CuO mass fraction [-] | 0.2~0.4 | 0.2~0.4 | 0.4 | 0.3~0.4 | 0.4~0.324 |
| Mill revolution number [rpm] | 250~450 | 250~450 | 350~200 | 200~340 | 200~320 |
| Coating time [min] | 4~32 | 4~32 | 18~24 | 18~24 | 15 |

하였다.

입도분석을 하기 위하여 사용한 입도분석기는 영국 Malvern 사제 Mastersizer 3000 이었으며, Hydro MV와 조합하여 입도분석을 하였다. 분산제로는 1% sodium hexametaphosphate을 사용하였다.

비저항을 측정하기 위하여 사용한 계측기는 미국 Keithley 사제 SMU 2400이였으며, 4-probe법을 사용하여 저항을 측정하였다. 그 저항값으로부터 비저항을 산출하였다.

2-5. 실험계획법

코팅공정을 최적화하고자 실험계획법을 사용하였다. 공정 변수로서는 볼 크기, 볼 장입량, 시료 장입량, CuO분율, 밀회전수, 코팅시간의 6가지를 택하였다. 제1단계로서 일부요인배치법을 사용하여 프로세스의 변수의 수를 줄이고, 제2단계의 완전요인배치법과 제3단계 최대경사법을 사용하여 프로세스의 최적화 영역 부근으로 변수를 이동시킨 다음, 제4단계 Box-Behnken 방법을 이용하여 프로세스의 변수를 최적화시켰다.

2-6. 회귀곡선식

Box-Behnken 방법[30] 이용하여 회귀곡선식을 구하였다. 3가지 요인 CuO 질량분율(X_1), 밀회전수(X_2), 코팅시간(X_3)에 대하여 Table 2와 같이 수준을 조절하였다. 각 인자의 수준변화에 따른 비저항에 미치는 영향을 조사하기 위하여 분산분석, 회귀분석, 정준분석을 하였고, 통계분석에는 Minitab 17을 이용하였다. 2차다항회귀곡선식에 대해서는 (1)식으로 나타낼 수 있다.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

(1)식에서 y 는 종속변수로서 비저항이고, X_1, X_2, X_3 는 독립변수이며, $\beta_0, \beta_{11}, \beta_{12}$ 등은 계수이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 일부요인배치를 통한 주요인자 선정

공정변수가 많은 경우에는 제어해야 할 모든 수준 조합의 총수는 대단히 많아지므로, 이와 같은 실험방법은 매우 비현실적이고 비경

제적이다. 인자가 많을 때에는 주요인자를 찾는 것이 중요하고 고차의 교호작용에 대한 정보가 불필요하기 때문에 일부요인배치(Fractional factorial design)를 하는 것이 바람직하다. 따라서 3-1절에서는 일부요인배치법으로 주요인자만을 검출하고자 한다.

철 분말의 코팅프로세스에서의 총 인자는 6가지(볼 크기, 볼 량, 샘플 량, CuO 질량분율, 밀 회전 수 및 코팅시간)로 하였다. 일부요인배치법에 의한 비저항 결과를 Table 3에 나타내었다. Raw 데이터를 기준으로 보면, 비저항의 최소값, 중앙값, 최대값은 0.332 KΩ·cm, 223 KΩ·cm, 1060 KΩ·cm이었다. 중앙값과 최소(대)값과의 차이는 적게는 약 5배, 크게는 약 700배에 이르고 있다. 이와 같이 공정변수의 조건을 어떻게 조합하느냐에 따라서 비저항이 다양하게 변화한다는 것을 알 수 있다. 따라서 전수실험 혹은 1회 1인자 시험법(one-factor-at-a-time method) 등과 같은 방법으로 최적화하게 되면 많은 시행착오를 겪을 뿐만 아니라, 최적조건을 찾지 못할 수도 있다.

Table 3의 데이터로부터 분산분석을 하였으며, 철 분말을 코팅한 정제의 비저항에 대한 1차(linear)다항회귀의 기여도를 검정한 결과를 Table 4에 나타내었다. 이 분산분석에서 볼 수 있듯이 1차다항회귀(유의확률=0.049)는 유의수준 5%에서 유의한 차이가 있었다. 1차다항회귀에서는 CuO 질량분율(유의확률=0.011)은 유의수준 5%에서 유의한 차이가 있었고, 밀회전수(유의확률=0.069)와 코팅시간(유의확률=0.091)은 유의수준 10%에서 유의한 차이가 있었다. 또한 유의수준 10%기준에서는 볼 크기(유의확률=0.405), 볼 질량(유의확률=0.685)과 시료 질량(유의확률=0.164)은 모두 통계적으로 유의하지 않은 결과를 나타내었다.

적합성검열에 대한 유의확률 'Pr>F'의 값이 통상적인 유의수준 0.05보다 작으면 가정된 모형이 데이터 변동에 적절히 적합되지 못하고 있음을 뜻한다[31]. 분산분석결과를 보면 적합성검열에 대한 유의확률이 0.034로서 0.05보다 작기 때문에, 이 회귀모형은 적합하지 않았다. 그 이유는 교호작용 항을 풀링하였기 때문에 발생한 결과이다.

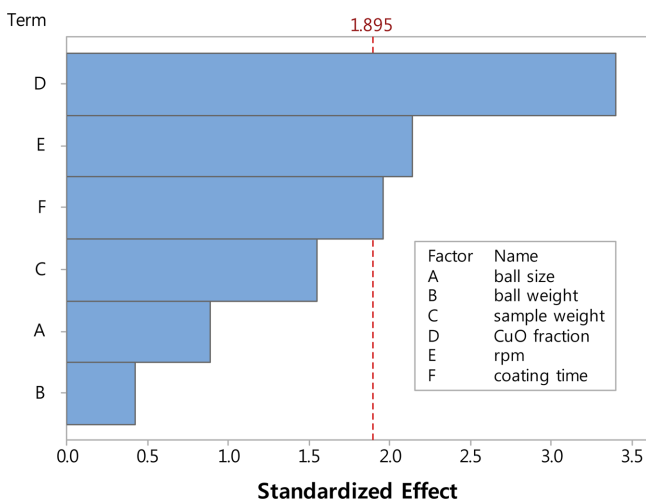
R^2 (수정)는 0.57으로 약한 상관성이 있고, 위에서 언급한 바와 같이 회귀의 유의성을 검증하는 모델에 대한 유의확률은 0.049로서 가정한 회귀모형이 통계적으로 유의하다고 할 수 있다. 따라서 이 회귀모형이 적합하지 않다고 하더라도 문제가 되지는 않는다고 사료된다. 그 이유는 3-1절에서는 주효과만을 구하는 것이 목적이기 때문

Table 3. Experimental matrix for the fractional factorial design and specific resistance (X1: ball size, X2: ball mass, X3: sample mass, X4: CuO mass fraction, X5: mill revolution number, X6: coating time)

| Trial | X1 | X2 | X3 | X4 | X5 | X6 | Specific resistance [KΩ·cm] |
|-------|----|----|----|----|----|----|-----------------------------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 449 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0.332 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 27.3 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1060 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 506 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 51.9 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 129 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 17.6 |
| 9 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 415 |
| 10 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 317 |
| 11 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 369 |
| 12 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 39.9 |
| 13 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 324 |
| 14 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 104 |

Table 4. Analysis of variance of the specific resistance listed in table 3

| Source | DF | Adj SS | Adj MS | F-Value | P-Value |
|------------------------|----|---------|--------|---------|---------|
| Model | 6 | 839900 | 139983 | 3.90 | 0.049 |
| Linear | 6 | 839900 | 139983 | 3.90 | 0.049 |
| Ball size | 1 | 28221 | 28221 | 0.79 | 0.405 |
| Ball mass | 1 | 6422 | 6422 | 0.18 | 0.685 |
| Sample mass | 1 | 86555 | 86555 | 2.41 | 0.164 |
| CuO mass fraction | 1 | 415903 | 415903 | 11.59 | 0.011 |
| Mill revolution number | 1 | 165178 | 165178 | 4.60 | 0.069 |
| Coating time | 1 | 137620 | 137620 | 3.84 | 0.091 |
| Error | 7 | 251104 | 35872 | | |
| Curvature | 1 | 1194 | 1194 | 0.03 | 0.871 |
| Lack-of-Fit | 2 | 203682 | 101841 | 8.81 | 0.034 |
| Pure Error | 4 | 46228 | 11557 | | |
| Total | 13 | 1091004 | | | |

**Fig. 1. Pareto chart of the standardized effects obtained by the fractional factorial design using specific resistance as a response ($\alpha=0.1$).**

이다.

분산분석의 결과로서 파레토 그림을 Fig. 1에 나타내었다. 파레토 그림에서도 알 수 있듯이, 유의수준 10%에서 통계적으로 유의한 주요 인자는 CuO 질량분율, 밀 회전 수 및 코팅시간이었다. 이상과 같이 Table 4와 Fig. 1의 결과로부터 6개의 인자를 스크린 함으로서,

3개의 인자(CuO 질량분율, 회전 수 및 코팅시간)를 주요인자로서 선정하였다.

또한, 분산분석의 결과로서 주 효과를 Fig. 2에 나타내었다. 주 효과에서도 알 수 있듯이 주요인자들은 다른 인자들에 비해 비저항의 변화가 컸다. 주요인자들을 선정하였으므로, 다음 단계의 실험에서는 주요인자가 아닌 인자들의 값을 일정하게 유지할 필요가 있다. 주 효과의 결과와 코팅 후 샘플의 코팅상태를 참고하여 이 인자들의 고정 값을 결정하였다. 볼 크기는 2 mm, 볼 량은 55 g, 시료 량은 14 g으로 정하였다.

3-2. 완전요인배치법을 통한 비저항의 영향

일부요인배치법을 통해 주요인자로 선정한 세가지 인자(CuO 질량분율, 밀 회전 수 및 코팅시간)로부터 완전요인배치법(3-factor full factorial design(FFD))을 수행한 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5의 데이터로부터 분산분석을 하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 볼 수 있듯이 1차다항회귀에서는 CuO 질량분율(유의확률 = 0.002)과 밀 회전 수(유의확률 = 0.009)는 유의수준 5%에서 유의한 차이가 있었고, 코팅 시간(유의확률 = 0.105)은 유의하지 않았다. 2차 교호작용에서는 CuO 질량분율 * 밀 회전 수(유의확률 = 0.009)가 유의수준 1%에서 유의한 차이가 있었고, CuO 질량분율 * 코팅 시간(유의확률 = 0.116)은 유의하지 않았다. R-제곱(수정)은

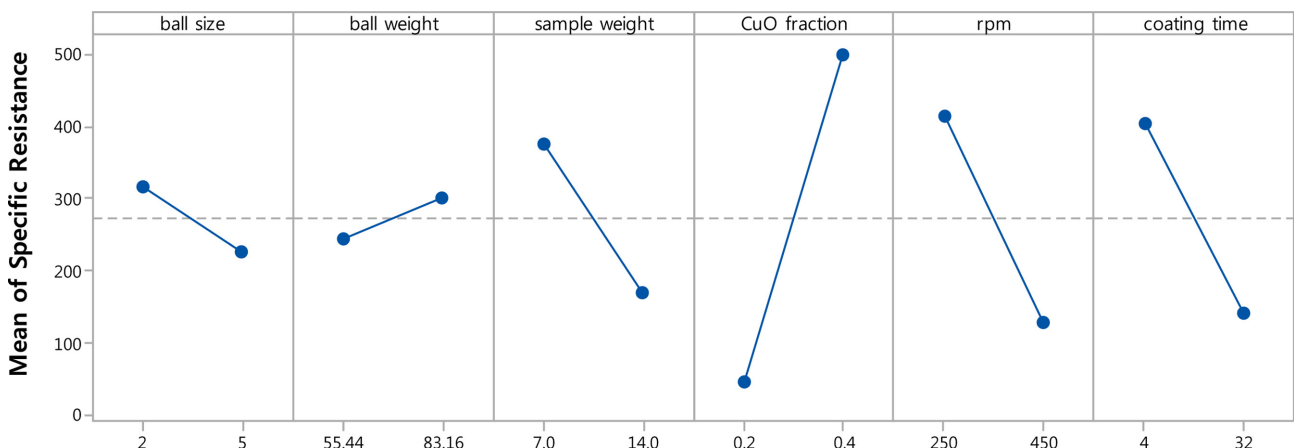
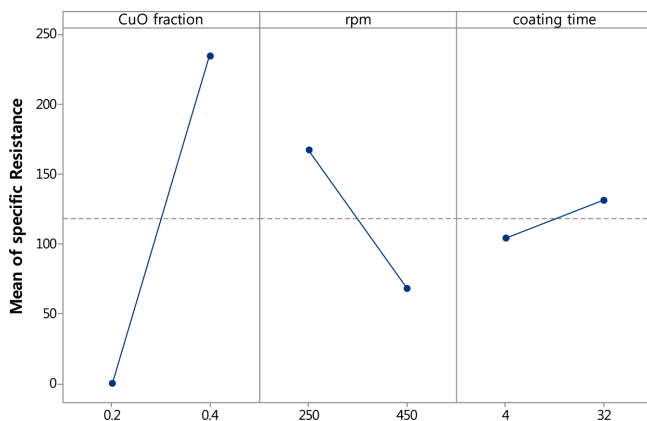
**Fig. 2. Main effects plot for specific resistance obtained from the fractional factorial design.**

Table 5. Experimental matrix for the full factorial design and specific resistance

| Trial | CuO mass fraction | Mill revolution number | Coating time | Specific resistance [$K\Omega \cdot cm$] |
|-------|-------------------|------------------------|--------------|--|
| 1 | -1 | -1 | -1 | 0.0634 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 318 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 0.00865 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 98.5 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 0.0317 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 352 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 3.12 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 171 |

Table 6. Analysis of variance of the specific resistance listed in table 5

| Source | DF | Adj SS | Adj MS | F-Value | P-Value |
|---------------------------|----|--------|--------|---------|---------|
| Model | 5 | 152517 | 30503 | 163.54 | 0.006 |
| Linear | 3 | 130825 | 43608 | 233.8 | 0.004 |
| CuO fraction | 1 | 109577 | 109577 | 587.49 | 0.002 |
| rpm | 1 | 19747 | 19747 | 105.88 | 0.009 |
| coating time | 1 | 1501 | 1501 | 8.05 | 0.105 |
| 2-Way Interactions | 2 | 21692 | 10846 | 58.15 | 0.017 |
| CuO fraction*rpm | 1 | 20355 | 20355 | 109.13 | 0.009 |
| CuO fraction*coating time | 1 | 1337 | 1337 | 7.17 | 0.116 |
| Error | 2 | 373 | 187 | | |
| Total | 7 | 152890 | | | |

**Fig. 3. Main effects plot for specific resistance obtained from the full factorial design.**

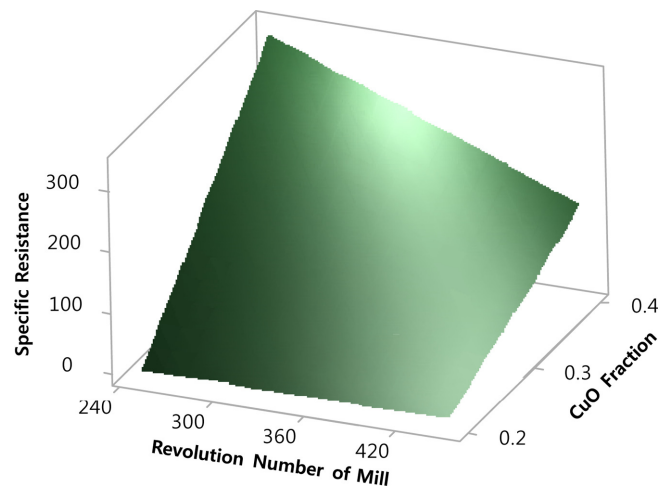
0.99이었다.

세가지 factor에 대한 주효과도를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서도 알 수 있듯이 CuO 질량분율과 밀 회전 수가 비저항에 미치는 영향이 코팅 시간의 영향보다도 훨씬 컸다. 또한 CuO 질량분율의 주효과는 양(+)의 값이므로 CuO 질량분율이 클수록, 밀 회전수는 음(-)의 값이므로 밀 회전수가 적을수록 비저항이 커지는 경향을 알 수 있다.

CuO 질량분율과 밀 회전수가 비저항에 미치는 영향을 보기 위하여 표면도를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 CuO 질량분율이 작은 경우에는 밀회전수에 따라서 비저항이 크게 변하지 않으나, CuO 질량분율이 증가할수록 밀 회전수의 감소에 따라서 비저항도 증가한다는 것을 알 수 있다.

3-3. 최대경사법을 통한 최적점에서의 최단거리 확립

밀 회전수가 감소함에 따라서 비저항은 증가하므로(Fig. 4), 비저

**Fig. 4. Response surface for specific resistance depending on the CuO mass fraction and mill revolution number by the full factorial design.**

항이 가장 큰 CuO 질량분율인 0.4를 CuO 질량분율로 고정하였다. 비저항이 최대가 되는 점을 찾기 위하여 Minitab 에서 매크로를 실행하였고, 그 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 알 수 있듯이 밀 회전수는 350 rpm을 중심으로 30 rpm 씩 감소시키고, 코팅 시간은 1.16분씩 증가시켜 비저항이 어떤 지점에서 최대치를 주는지를 알아보기 위하여 최대경사법(Steepest ascent method; SAM)을 진행하였다. 밀 회전수가 200 rpm이고, 코팅 시간이 24분일 때 비저항은 419 $K\Omega \cdot cm$ 로 비저항이 가장 컸다.

상기의 완전요인배치법과 최대경사법의 실험 결과에 근거해서 세가지 인자(CuO 질량분율, 밀 회전 수 및 코팅시간)의 수준을 결정하였다. CuO 질량분율은 0.3~0.4, 밀 회전 수는 200~340 rpm, 코팅시간은 18~24분이었다.

Table 7. Run table for the specific resistance experiments by the steepest ascent method

| Trial | Mill revolution number [rpm] | Coating time [min] | Specific resistance [$K\Omega \cdot cm$] |
|-------|------------------------------|--------------------|--|
| 1 | 350 | 18 | 305 |
| 2 | 320 | 19 | 326 |
| 3 | 290 | 20 | 316 |
| 4 | 260 | 21 | 399 |
| 5 | 230 | 23 | 413 |
| 6 | 200 | 24 | 419 |

Table 8. Experimental matrix for the Box-Behnken design and specific resistance

| Trial | CuO mass fraction | Mill revolution number | Coating time | Specific resistance [$K\Omega \cdot cm$] |
|-------|-------------------|------------------------|--------------|--|
| 1 | -1 | -1 | 0 | 15.7 |
| 2 | 1 | -1 | 0 | 530 |
| 3 | -1 | 1 | 0 | 30.4 |
| 4 | 1 | 1 | 0 | 326 |
| 5 | -1 | 0 | -1 | 3.53 |
| 6 | 1 | 0 | -1 | 428 |
| 7 | -1 | 0 | 1 | 18.2 |
| 8 | 1 | 0 | 1 | 479 |
| 9 | 0 | -1 | -1 | 138 |
| 10 | 0 | 1 | -1 | 228 |
| 11 | 0 | -1 | 1 | 184 |
| 12 | 0 | 1 | 1 | 190 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 215 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 182 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 159 |

3-4. 반응표면분석법(response surface methodology)을 이용한 비저항 최적화

비저항을 최적화하기 위하여 Box-Behnken design을 이용하였고, 그 결과를 Table 8에 나타내었다. Minitab의 예측기능을 이용해서 95% 신뢰구간(confidence interval)과 95% 예측구간(prediction interval)을 구하면, Table 8의 9번 및 10번을 제외한 모든 시료는 95% 신뢰구간(confidence interval)에 포함된다는 것을 알 수 있었다. 또한 9번 및 10번 시료도 95% 예측구간(prediction interval)에는 포함되기 때문에 추정모형이 적합할 것으로 예측된다.

Table 9. Analysis of variance of the specific resistance listed in table 8

| Source | DF | Adj SS | Adj MS | F-Value | P-Value |
|-------------------|----|--------|--------|---------|---------|
| Model | 4 | 379379 | 94845 | 60.23 | 0.000 |
| Linear | 2 | 360288 | 180144 | 114.40 | 0.000 |
| CuO fr. | 1 | 359200 | 359200 | 228.12 | 0.000 |
| rpm | 1 | 1088 | 1088 | 0.69 | 0.425 |
| Square | 1 | 7133 | 7133 | 4.53 | 0.059 |
| CuO fr.*CuO fr. | 1 | 7133 | 7133 | 4.53 | 0.059 |
| 2-Way Interaction | 1 | 11957 | 11957 | 7.59 | 0.020 |
| CuO fr.*rpm | 1 | 11957 | 11957 | 7.59 | 0.020 |
| Error | 10 | 15746 | 1575 | | |
| Lack-of-Fit | 8 | 14162 | 1770 | 2.23 | 0.346 |
| Pure Error | 2 | 1585 | 792 | | |
| Total | 14 | 395125 | | | |

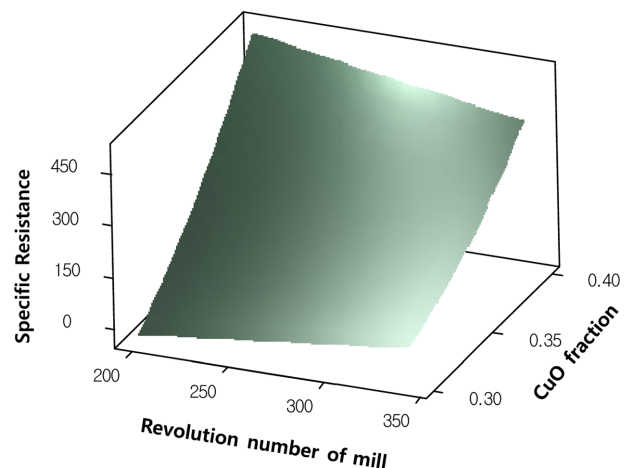
Table 8로부터 3가지 요인의 수준변화에 따른 비저항에 미치는 영향을 분석하였고, 그 결과를 Table 9에 나타내었다. 이 분산분석에서 볼 수 있듯이 이차다항회귀곡선에서의 1차다항회귀(linear), 2차다항회귀(square) 및 교차다항회귀(2-way interaction)의 기여도를 검정한 결과 1차다항회귀 > 교차다항회귀 > 2차다항회귀 순으로 나타났다. 1차다항회귀(유의확률 = 0.000), 교차다항회귀(유의확률 = 0.020), 2차다항회귀(유의확률 = 0.059)는 유의수준 1%, 5%, 10%에서 유의한 차이가 있었으며, total regress(유의확률 = 0.000)은 유의수준 1%에서 유의한 차이를 보였다. 분산분석결과를 보면 적합성결여에 대한 유의확률이 0.346으로서 0.05보다 컸다. 따라서 이 데이터에 대한 반응모형으로 1차다항회귀항, 교차다항회귀항 및 2차다항회귀항으로 구성된 2차모형을 가정해도 충분하다고 할 수 있다.

CuO 질량분율(CuO fraction)과 밀 회전수(rpm) 수준변화에 따른 비저항(Specific Resistance)을 예측하기 위하여 회귀분석을 하였으며, 2차다항회귀곡선식의 회귀곡선 값을 계산한 결과는 다음과 같다.

$$\text{Specific Resistance} = -588 - 3783 (\text{CuO fraction}) + 5.30 (\text{rpm}) + 17484 (\text{CuO fraction}) * (\text{CuO fraction}) - 15.62 (\text{CuO fraction}) * (\text{rpm})$$

이 회귀곡선식의 R-제곱(수정)은 0.94이었다.

CuO 질량분율과 밀 회전수가 비저항에 미치는 영향을 보기 위하여 표면을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 CuO 질

**Fig. 5. Response surface for specific resistance depending on the CuO mass fraction and mill revolution number by the Box-Behnken design.**

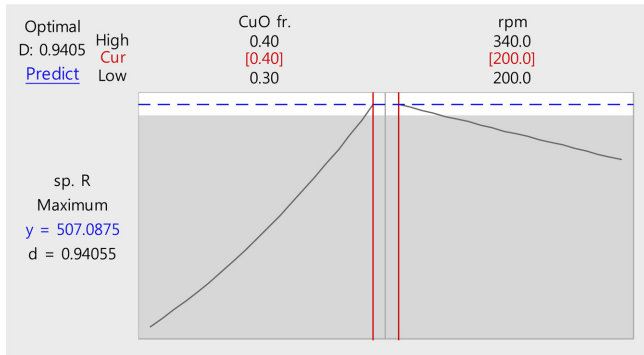


Fig. 6. Response optimization plot obtained by the canonical analysis.

량분율이 작은 경우에는 밀회전수에 따라서 비저항이 크게 변하지 않으나, CuO 질량분율이 증가할수록 밀 회전수의 감소에 따라서 비저항도 증가한다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 Fig. 4와 Fig. 5에서의 밀 회전수 범위(250~450 rpm과 200~340 rpm)가 달라도 유사한 결과를 보여 주고 있다.

CuO 질량분율과 밀 회전수변화에 따른 비저항을 최적화하기 위하여 정준분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 본 실험의 흥미영역을 기준으로 보면, CuO 질량분율은 0.4, 밀 회전수는 200 rpm에서 비저항이 최대를 보였으며 이 조건에서 비저항의 예측값은 507 KΩ·cm이었다. 이 조건에서 실험한 결과 비저항은 530 KΩ·cm로서, 예측값과 4.54%의 차이를 보이고 있다.

종래의 연구에 의하면, Fugimoto 등은 이와 유사한 조건에서 제조한 정제의 비저항은 약 6 KΩ·cm이었다 [14]. 또한 제조 방법이 다르지만, Streckova 등이 절연체로서 하이브리드 유-무기계 페닐수지를 사용하여 졸-겔법으로 제조한 정제의 비저항은 10 KΩ·cm이었다 [13]. 저자가 제조한 시료의 비저항은 Fugimoto 등 [14]과 Streckova 등 [13]이 제조한 그것에 비해 수 십배 정도 컸다. 각 변수의 실험조건을 달리하면 그에 대한 반응변수는 수 십배 정도는 차이가 생길 수도 있다. 또한, 이 차이의 근본적인 이유는 실험계획법의 사용여부에 의한 것으로 추정된다. 즉, Fugimoto 등 [14]과 Streckova 등 [13]은 1회 1인자 실험을 사용함으로써 비저항을 높이는 데 한계가 있다고 사료된다.

공정을 최적화하기 위해서는 1회 1인자 실험, 전수실험, 혹은 실험계획법을 사용한다. 1회 1인자 실험과 전수실험을 사용하면 ①인자 간에 상호작용에 관한 교호작용 효과의 검출이 불가능하며, ②실험영역 전체를 균형있게 고려하지 못함으로써 국소 최적해(local optimum)를 찾게 되며, ③시간이 많이 소요되고 최적조건을 찾기 위해 많은 수의 실험이 필요하게 되는 문제점이 있다 [19-21]. 본 연구에서와 같이 코팅공정변수는 6개이고, 각 변수 제어수준이 3가지이 라면(그 중 1개 변수는 텍스트 변수로서 수준이 2가지), 모든 수준

조합총수는 $2^1 \times 3^5$, 즉 486가지가 된다. 이 공정 전체에 대한 최적조건을 찾는 것이 목적인데, 만일 가능한 모든 수준 조합마다 실험을 해야 한다면 486번 실험을 해야 하므로 이것은 매우 비현실적이고 비경제적이다. 본 연구에서는 일부요인배치법 14회, 완전요인배치법 8회, 최대경사법 6회, Box-Behnken 법 15회로서, 합계 43회의 실험을 하여 최적화하였다. 본 연구에서와 같이 반응표면분석법을 이용하여 최적화하면 1회 1인자 실험을 사용한 Fugimoto 등 [14]과 Streckova 등 [13]의 연구결과보다도 더 우수한 결과를 얻을 수 있다고 사료된다.

모델 식으로부터 예측할 수 있는 비저항 계산값과 실험값을 비교하여 Table 10에 나타내었다. Table 10에서 볼 수 있듯이 비저항이 300 KΩ·cm의 경우에는 예측값과 실험값 사이에는 1%의 차이를 보이고 있으며, 그 밖의 경우에는 8~12%의 차이를 보이고 있다. 따라서 본 실험으로부터의 모델 식은 비교적 적합하다고 사료된다. 최적화한 모델 식으로부터 각 인자를 조합하면 희망하는 비저항을 예측할 수 있다. 이 모델 식을 이용하면, 산업체에서 요구하는 비저항 값의 재료를 설계하여 제조할 수 있다고 본다.

4. 결 론

유성분말을 사용하여 전도성 철 분말에 산화제 2구리를 코팅하였다. 공정변수(CuO 질량분율, 밀 회전 수, 코팅시간, 볼 크기, 볼 질량, 시료 질량)가 비저항에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 일부요인배치법, 완전요인배치법, 최대경사법, Box-Behnken법을 이용하여 이 공정을 최적화하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

6인자-일부요인배치법에 의하면 주된 인자는 CuO 질량분율, 밀 회전 수, 코팅시간이었다. 3-인자 완전요인배치법과 최대경사법을 사용하여 3개 인자의 수준(CuO 질량분율은 0.3~0.4, 밀 회전 수는 200~340 rpm, 코팅시간은 18~24분)을 선정하였다. 최종적으로 Box-Behnken법을 사용하여 스크린한 인자들의 반응표면을 분석하였다. Box-Behnken법 결과에 의하면 CuO 질량분율과 밀 회전수가 코팅공정 효율에 영향을 주는 주요 인자이었다. CuO 질량분율이 증가함에 따라 비저항은 증가하였다. 반면에 밀 회전수가 감소함에 따라 비저항은 증가하였다. 코팅공정을 최적화한 모델로부터 계산한 예측값과 실험값과는 통계적으로 유의하게 일치하였다(Adj-R²=0.944). 비저항의 최고값을 갖는 코팅조건은 CuO 질량분율은 0.4, 밀 회전수는 200 rpm, 코팅시간은 15분이었다. 이 조건에서 코팅한 정제의 비저항 측정값은 530 kΩ·cm이었다.

감 사

이 논문은 2015학년도 상지대학교 교수 연구년제 지원에 의한 것임.

Table 10. Comparison of the experimental results with the predicted results for specific resistance

| CuO mass fraction [-] | Mill revolution number [rpm] | Desirability | Specific resistance [KΩ·cm] | | |
|--------------------------|---------------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|--------------------------|
| | | | Predicted | Experimental | Experimental / predicted |
| 0.4 | 200 | 0.941 | 507 | 472 | 0.931 |
| 0.387 | 220 | 0.982 | 403 | 437 | 1.084 |
| 0.3839 | 340 | 1.000 | 300 | 297 | 0.990 |
| 0.3514 | 220 | 0.995 | 200 | 226 | 1.127 |
| 0.3244 | 320 | 0.998 | 100 | 109 | 1.091 |

References

1. Tajima, S., Hattori, T., Kondoh, M., Kishimoto, H., Sugiyama, M. and Kitto, T., "Properties of High Density Magnetic Composite (HMDC) Fabricated from Iron particles Coated with New Type Phosphate Insulator," *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **52**(3), 164-170(2005).
2. Chen, S. F., Chang, H. Y., Wang, S. J., Chen, S. H. and Chen, C. C., "Enhanced Electromagnetic Properties of Fe-Cr-Si Alloy Powders by Sodium Silicate Treatment," *Journal of Alloys and Compounds*, **637**, 30-35(2015).
3. Sunday, K. J., Darling, K. A., Hanejko, F. G. and Anasori, B., "Al₂O₃ "Self-coated" Iron Powder Composites Via Mechanical Milling," *Journal of Alloys and Compounds*, **653**, 61-68(2015).
4. Taghvaei, A. H., Ebrahimi, A., Ghaffari, M. and Janghorban, K., "Investigating the Magnetic Properties of Soft Magnetic Composites Based on Mechanically Alloyed Nanocrystalline Fe-5 wt% Ni Powders," *J. Magn. Magn. Mater.*, **323**, 150-156(2011).
5. Gramatyka, P., Kolano-Burian, A., Kolano, R. and Polak, M., "Nanocrystalline Iron Based Powder Cores for High Frequency Applications," *J. Achieve. Mater. Manuf. Eng.*, 18(2006).
6. Zhao, Y.-W., Zhang, X. K. and Xiao, J. Q., "Submicrometer Laminated Fe/SiO₂ Soft Magnetic Composites - An Effective Route to Materials for High-frequency Applications," *Adv. Mater.*, 17(2005).
7. Taghvaei, A. H., Shokrollahi, H., Ghaffari, M. and Janghorban, K., "Influence of Particle Size and Compaction Pressure on the Magnetic Properties of Iron-Phenolic Soft Magnetic Composites," *J. Phy. Chem. Solids*, **71**, 7-11(2010).
8. Hemmati, I., Hosseini, H. R. M. and Kianvash, A., "The Correlations Between Processing Parameters and Magnetic Properties of An Iron-resin Soft Magnetic Composite," *J. Magn. Magn. Mater.*, **305**, 147-151(2006).
9. Strecková, M., Füzér, J., Medvecký, L., Bureš, R., Kollár, P., Fáberová, M. and Girman, V., "Characterization of Composite Materials Based on Fe Powder (core) and Phenol-formaldehyde Resin (shell) Modified with Nanometer-sizes SiO₂," *Bull. Mater. Sci.*, **37**, 167-177 (2014).
10. Liu, W., Zhong, W., Jiang, H., Tang, N., Wu, X. and Du, Y., "Highly Stable Alumina-Coated Iron Nanocomposites Synthesized by Wet Chemistry Method," *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 5170-5174(2006).
11. Strecková, M., Medvecký, L., Füzér, J., Kollár, P., Bureš, R. and Fáberová, M., "Design of Novel Soft Magnetic Composites Based on Fe/resin Modified with Silica," *Mater. Lett.*, **101**, 37-40(2013).
12. Yaghtin, M., Taghvaei, A. H., Hashemi, B. and Jangborban, K., "Effect of Heat Treatment on Magnetic Properties of Iron-based Soft Magnetic Composites with Al₂O₃ Insulation Coating Produced by Sol-gel Method," *Journal of Alloys and Compounds*, **581**, 293-297(2013).
13. Strecková, M., Bureš, R., Fáberová, M., Medvecký, L., Füzér, J. and Kollár, P., "A Comparison of Soft Magnetic Composites Designed from Different Ferromagnetic Powders and Phenolic Resins," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **23**, 736-743(2015).
14. Fujimoto, T., Yamauchi, J., Yamanaka, S. and Kuka, Y., "Insulation Coating of Conductive Particles by Planetary Ball Milling," *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **50**, 398-404(2013).
15. Taghvaei, A. H., Ebrahimi, A., Ghaffari, M. and Janghorban, K., "Analysis of the Magnetic Losses in Iron-based Soft Magnetic Composites with MgO Insulation Produced by Sol-gel Method," *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 3748-3754(2010).
16. Bruncková, H., Kabátová, M. and Dudrová, E., "The Effect of Iron Phosphate, Alumina and Silica Coatings on the Morphology of Carbonyl Iron Particles," *Surf. Interface Anal.*, **42**, 13-20(2010).
17. Jay, F., Gauthier, V. and Dubois, S., "Iron Particles coated with Alumina: Synthesis by a Mechano-fusion Process and Study of the High-Temperature Oxidation Resistance," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 3522-3528(2006).
18. Asao, K., Yoshioka, Y. and Watano, S., "Development of Compound Particles of Polyimide Particle/Carbon Nanotube by Planet Ball Mill," *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **49**, 521-527(2012).
19. Sim, C. H., "Application of Response Surface Methodology for the Optimization of Process in Food Technology," *Food Engineering Progress*, **15**(2), 97-115(2011).
20. Kim, D. S. and Park, Y. S., "Application of Central Composite Design and Response Surface Methodology to the Treatment of Dye Using Electrocoagulation/Flotation Process," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **26**(1), 35-43(2010).
21. Lee, S. H., *Data Analysis of Engineering Statistics Using Minitab*, revision, Iretec Inc., Kunpo, ROK, 647-778(2008).
22. Park, S. H., *Design of Experiments*, Minyoungsa, Seoul, 453-504 (2005).
23. Geravand, E., Shariatnia, Z., Yaripour, F. and Sahebdehfar, S., "Copper-based Nanocatalysts for 2-butanol Dehydrogenation: Screening and Optimization of Preparation Parameters by Response Surface Methodology," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(12), 2418-2428 (2015).
24. Ilbay, Z., Sahin, S. and Buyukkabasakal, K., "A Novel Approach for Olive Leaf Extraction Through Ultrasound Technology: Response Surface Methodology Versus Artificial Neural Networks," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(9), 1661-1667(2014).
25. Khamforoush, M., Asgari, T., Hatami, T. and Dabirian, F., "The Influences of Collector Diameter, Spinneret Rotational Speed, Voltage, and Polymer Concentration on the Degree of Nanofibers Alignment Generated by Electrocentrifugal Spinning Method: Modeling and Optimization by Response Surface Methodology," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(9), 1695-1706(2014).
26. Mahdizadeh, F., Eskandarian, M., Zabarjadi, J., Ehsani, A. and Afshar, A., "Silver Recovery from Radiographic Film Processing Effluents by Hydrogen Peroxide : Modeling and Optimization Using Response Surface Methodology," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(1), 74-80(2014).
27. Park, J. C., Ha, D. M. and Kim, M. G., "Modified Response Surface Methodology(MRSM) for Phase Equilibrium - Theoretical Background," *Korean J. Chem. Eng.*, **13**(2), 115-122(1996).
28. Chemical Society of Japan, *Chemistry H/B*, Revised 2nd ed., Maruzen Co., Ltd, Tokyo, 55-139, 1155(1975).
29. Malvern, *Sample Dispersion & Refractive Index Guide*, version 3.1, Malvern Instruments Ltd., England, 2.1-2.14(1997).
30. Box, G. E. P. and Behnken, D. W., "Some New Three Level Designs for Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables," *Technometrics*, **2**(4), 455-475(1960).
31. Song, R. K., *SAS/STAT Regression*, 3rd ed., Freedom Academy, Pajoo, 141-282(2004).