

실험계획법에 의한 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리의 조성과 물성 관계

강 은 태
경상대학교 재료공학부
(1999년 4월 27일 접수)

Relation between Composition and Properties of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glasses Determined from Experimental Design

Eun Tae Kang

Department of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang University, Chinju 660-701, Korea
(Received April 27, 1999)

초 록

유리의 조성과 물성간의 관계를 꼭지점 실험계획법을 적용하여 연구하였다. 유리전이온도, 밀도, 굴절율, 열팽창계수, 전기전도도, 곡강도와 경도와 같은 물성이 측정되었다. 측정 물성치에 대해 맞춰진 대부분의 2차회귀모델은 통계학적으로 유의하였다. 얻어진 회귀식으로부터 계산된 물성들은 측정된 것과 잘 일치하였다. 이들 결과로부터 추정된 물성치를 보고된 물성치와 비교하였다. 삼성분계와 같이 간단한 계에 대해 다소 더 정확한 추정을 위해 꼭지점계획법에서 제시된 조성 이외에 부가적인 조성이 필요함을 알 수 있었다 또한 회귀모델로부터 얻어진 결과에 관한 최적화 기법에 의해 각 물성의 최적조성이 계산될 수 있었다.

ABSTRACT

A relation between compositions and properties of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses was investigated with application of the extreme vertical design. Properties investigated in this study include glass transition temperature, density, refractive index, thermal expansion, electrical conductivity, bending strength and hardness. Most of the quadratic models fitted on property data were statistically significant. The properties estimated from the fitted equation agreed well with the measured properties. The estimated properties were compared with those reported by other investigators. Additional compositions except for those of extreme vertices were needed to yield a slightly better result for the simple system such as a ternary system. In addition an optimal composition on each property could be calculated by using optimization technique on result obtained from the fitted quadratic models.

Key word : Extreme vertical design, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass, Optimization technique, Property data

1. 서 론

재료는 조성과 구조에 의해 특성이 부여된다. 유리의 경우도 마찬가지로 이들에 의해 특성지어지며, 이에 따라 종류가 분류되며 응용분야가 결정된다. 유리의 구조는 매우 복잡하므로 구조를 규명하여 물성을 예측하는 방향은 과학적인 관점에서는 필요하나 고도의 장비와 과학적 지식이 요구되므로 공학적인 면에서는 유리와 물성간의 관계를 보다 간편한 관계에 의해 연관짓을 필요가 있다. 고전모델은 몇 가지 중요한 물성을 조성의 선형함수라고 가정하여 여러 경험식(加減법칙)으로 나타내었다.^{1,2)} 일반적으로 이 방법에 의해서는 유리를 구성하는 이온(또는 원자)의 종류, 이의 배열 및 결합방식(골격구조)에 의해 결정되는 물성들, 즉 열팽창계수, 탄성율, 열전도도, 표면

장력, 굴절율, 몰부피등을 계산할 수 있다. 이들 관계식에는 각 성분이 각 물성에 기여하는 기여도를 나타내는 인자(가성계수)들을 포함하고 있다. 이들은 잘 알려진 유리계들에서만 일부 알려져 있을 뿐이 아니라 유리계에 따라 다른 값을 갖고 있다. 또한 여러 개의 배위상태를 갖는 이온을 함유한 유리계에서는 가성법칙이 잘 적용되지 않으며, 이를 적용하기 위해서는 보조적으로 구조에 대한 지식을 요구한다. 또한 재료 구성물의 이동으로 일어나는 성질, 즉 전기전도나 점도같은 이동현상에 대해서는 가성법칙이 성립하지 않는다. 또한 이들 모델은 완전히 경험적이고 精度와 유효조성범위가 알려져 있지 않다. 특히 농도도 선형근사를 위해 경우에 따라서 중량%와 몰%로 표시하고 있다. 더욱이 컴퓨터가 발전하기 이전에 대부분의 계수 값이 구해진 관계로 데이터의 회귀분석

자체에 많은 오차를 함유하고 있다. 이들 모델은 60년대 까지 활발히 행해져 왔으며, 70년대에는 유리공학에서 가장 중요한 점도의 조성과 온도의존성에 관한 연구가 활발하게 행해졌다. 이의 대표적인 예가 Bottinga와 Weill³⁾의 연구이다. 이들은 넓은 조성범위의 점도 자료를 재조사하여 SiO₂의 몰분율 대 ln 점도의 그림이 상당히 산란되어 있음을 알았다. 하지만 이들을 몇 개의 조성구간으로 나누었을 때 best fit 직선을 얻을 수 있었으며, 이에 의한 추정값은 고온에서는 잘 맞으나 저온에서는 상당한 차이가 있었다.

Bottinga와 Weill의 연구에서 보듯이 데이터를 가성식에 fitting하기 위해서는 많은 수의 시료조성과 실험을 필요로 한다. 하지만 이들 결과로부터의 예측은 실험의 범위내에서만 내삽이 가능하며, 그 자체에 상당한 오차를 함유하고 있어 외삽한 경우 문제를 발생시킬 수 있다. 또한 일반적으로 제시된 결과에는 사용조성범위가 제시되어 있지 않다. 가성 법칙의 한계를 탈피할 수 있는 하나의 방법은 실험계획법의 도입에 의한 조성과 물성간의 관계를 규명하는 것이다. 우리는 일종의 혼합물임과 동시에 가장 먼저 고려해야 할 제약조건 즉 유리형성범위가 있다. 따라서 실험계획법 중 혼합물에 관한 실험계획법중에서도 제약조건을 갖는 McLean과 Anderson에 의해 제안된 꼭지점계획법(Extreme Vertices Design)⁴⁾이 유리계에 적용될 수 있으리라 기대된다. 이를 적용하면 체계적으로 실험조성을 선정할 수 있어 기존의 방법보다 적은 숫자의 실험으로 통계적으로 신뢰성이 높은 결과를 산출할 수 있을 것이다 또한 체계적으로 선정된 조성들에서 측정된 여러 물성을 2차 모형식에 fitting하고 제약조건을 도입하면 각 물성에 대한 최적조성의 추정도 가능하다.

본 연구에서는 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ 유리계의 조성을 꼭지점계획법으로 선정하고, 이들의 여러 물성들(굴절율, 열팽창계수, 곡강도, 밀도, 전기전도도등)을 측정하고 통계학적으로 분석하고자 하였다 또한 이로부터 추정된 물성 값들을 보고된 값들과 비교하고 이 계에서의 각 물성의 최적조성을 추정하여 유리의 조성관리를 체계적으로 행할 수 있는 실험계획법의 가능성을 타진하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 조성의 선정과 분석

Na₂O-Al₂O₃-SiO₂계 유리는 유리형성범위는 매우 넓으나, Na₂O의 함량이 적고 Al₂O₃와 SiO₂의 함량이 많으면 용융온도가 높아지고 용융물의 점도가 매우 커서 유리의 제조가 어렵다는 문제를 갖고 있다. 따라서 여기에서는 일반적으로 유리를 제조할 수 있는 영역으로 다음

과 같이 조성을 제한하여 실험을 행하였다:

$$35 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 50, 5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15, 40 \leq \text{SiO}_2 \leq 70 \text{ (wt.)}$$

꼭지점계획법은 제한된 영역이 갖는 모든 꼭지점과 이 꼭지점들의 선형조합으로 이루어지는 몇개의 점을 적절히 선택하는 실험계획법이다. 각 성분의 제한이 주어지면 기본설계의 모든 점들이 결정된다. design의 꼭지점들은 (q-1)성분의 상한과 하한에 의해 형성된 영역상에 놓인다. 여기서 q는 성분수이다. 이런 꼭지점에 의해 구성된 다면체는 다양한 중심점을 포함하고 있다. 이들은 r차원 (r ≤ q-2)의 면과 다면체의 중심에 위치한다. 2차원 면의 중심은 각 (q-3)성분, 즉 성분들 중 하나가 주어진 조합내에서 일정하게 유지되는 점들의 조합을 분리하여 이들을 평균함으로써 구할 수 있다. 다면체의 중심은 존재하는 꼭지점의 모든 성분의 값을 평균함으로써 구할 수 있다.

3성분의 경우 꼭지점에 의해 구성되는 다면체가 평면이므로 꼭지점 몇 개로 이루어진 2차원 면이 없다. 그러나 이의 경우 실험조성이 몇 개밖에 만들어지지 않으므로 정도를 높이기 위해서는 반복실험이나 조성을 늘일 필요가 있다. 따라서 여기서는 각 꼭지점의 중간에 해당하는 조합을 추가로 선정하였다. 이 방법에 따라 위에서 제시된 조성범위 제한조건아래 선정된 조성을 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. Glass Compositions Selected from Extreme Vertices Design

조성 No	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	35	5	60
2	35	15	50
3	50	5	45
4	50	10	40
5	45	15	40
6	43	10	47
7	35	10	55
8	50	7.5	42.5
9	42.5	5	52.5
10	40	15	45
11	47.5	12.5	40

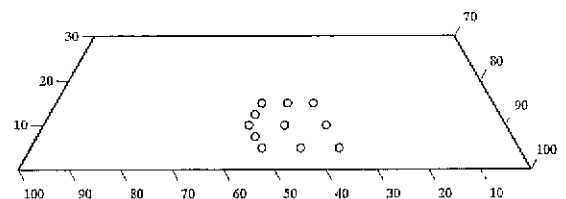


Fig. 1. The composition of glasses(wt.%).

Table 2. Measured and Calculated T_g, Density, Refractive Index, Thermal Expansion Coefficient, Electrical Conductivity, Bending Strength and Hardness for Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glasses

No	T _g (°C)			Density(g/cm ³)					n				α(°C ⁻¹)			α(S/cm)				BS(Mpa)					Hardness					
	T _{g0}	T _{g1}	T _{g2}	T _{g14}	ρ _m	ρ ₆	ρ ₁₁	ρ ₁₈	ρ ₃₃	n _m	n ₆	n ₁₁	n ₂₄	n ₄₄	α _m × 10 ⁶	α ₁₁ × 10 ⁶	log σ	log σ _h	log σ ₁₁	BS _m	BS ₆	BS ₁₁	BS ₁₈	BS ₃₃	H _m	H ₆	H ₁₁	H ₁₈	H ₃₃	
1	467	464	455	464	461	2.502				1.5245										95.63					404					
	460	464	455	464	461	2.509	2.503	2.505	2.505	1.5225	1.5481	1.5334	1.5247	1.5294	7.75	7.82	-4.717	-5.022	-4.469	97.46	98.47	99.59	98.47	97.83	398	399	369	399	369	
						2.503				1.5245										102.21					396					
2	475	481	470	481	474	2.522				1.5196										68.27					459					
	486					2.521	2.522	2.522	2.522	1.5196	1.5304	1.5203	1.5196	1.5177	8.34	8.35	-4.764	-4.979	-4.469	63.29	69.15	71.86	69.16	69.61	435	445	438	445	438	
						2.523				1.5196										75.80					443					
3	406	419	427	418	436	2.552				1.5168										74.38					368					
	431	419	427	418	436	2.556	2.553	2.553	2.555	1.5170	1.5528	1.5493	1.5169	1.5473	8.25	8.23	-4.627	-4.077	-3.945	72.95	75.47	66.98	75.47	67.92	357	364	348	364	348	
						2.551				1.5170										78.97					369					
4	430	435	429	435	444	2.565				1.5133										57.80					387					
	440	435	429	435	444	2.567	2.566	2.566	2.566	1.5130	1.5440	1.5416	1.5131	1.5402	8.15	8.12	-4.007	-4.046	-3.943	70.08	67.52	69.03	67.53	67.78	371	374	384	374	384	
						2.565				1.5130										74.58					365					
5	423	404	419	404	422	2.563				1.5119										62.16					425					
	385	404	419	404	422	2.562	2.512	2.563	2.510	1.5121	1.5347	1.5308	1.5120	1.5294	8.26	8.15	-4.317	-4.382	-4.167	50.39	50.59	63.35	67.33	64.87	420	421	450	421	450	
						2.565				1.5117										69.99					419					
6	460	471	461	431	441	2.555				1.5167										80.29					548					
	482	471	461	431	441	2.558	2.556	2.553	2.556	1.5167	1.5417	1.5352	1.5168	1.5331	8	8.05	-5.029	-4.588	-4.171	70.37	78.92	79.12	78.93	76.68	574	543	497	544	497	
						2.555				1.5167										86.00					509					

Table 2. (Continued)

No	Tg(°C)			Density(g/cm ³)						n			$\alpha(\text{°C}^{-1})$			$\alpha(\text{S/cm})$						BS(MPa)						Hardness					
	Tg ₆	Tg ₁₁	Tg ₁₂	Tg ₁₄	ρ_m	ρ_6	ρ_{11}	ρ_{18}	ρ_{33}	n_m	n_6	n_{11}	n_{24}	n_{44}	$\alpha_m \times 10^6$	$\alpha_{11} \times 10^6$	$\log \sigma$	$\log \sigma_6$	$\log \sigma_{11}$	BS _m	BS ₆	BS ₁₁	BS ₁₈	BS ₃₃	H _m	H ₆	H ₁₁	H ₁₈	H ₃₃				
7	477	514	485	494	482	2.512	2.512	2.512	2.512	1.5226	1.5386	1.5263	1.5223	1.5231	8.14	8.04	-5.493	-4.949	-4.393	95.82	92.71	91.46	92.71	86.42	403	400	774	442	775	442			
8	420	437	434	432	443	2.561	2.562	2.568	2.563	1.5168	1.5483	1.5453	1.5150	1.5436	8.1	8.16	-4.419	-4.060	-3.938	52.49	73.72	69.44	73.73	68.52	388	359	457	376	457	376			
9	453	440	447	410	429	2.537	2.537	2.527	2.540	1.5197	1.5507	1.5421	1.5202	1.5392	8.06	8.00	-4.229	-4.720	-4.212	97.12	59.71	67.43	59.72	67.33	409	400	364	444	364	444			
10	462	442	447	428	438	2.544	2.547	2.516	2.549	1.5160	1.5326	1.5259	1.5155	1.5240	8.14	8.23	-4.112	-4.862	-4.342	70.50	59.71	67.43	59.72	67.33	504	475	174	482	175	482			
11	426	427	428	420	433	2.567	2.564	2.545	2.569	1.5126	1.5393	1.5361	1.5124	1.5347	8.04	8.09	-4.463	-4.198	-4.042	86.27	61.06	68.43	61.06	67.96	451	456	202	434	202	433			

Table 3. Analysis of Variance for Significance of Regression in the Second-Degree Polynomial

		Source	S	Φ	V	F_0	F(0.01)	F(0.05)	R^2
Tg	Tg ₁₁	Regression	4337.2	5	867.4	4.0		5.05	0.800
		Residual	1083.2	5	216.6				
		Total	10						
	Tg ₁₂	Regression	8079.7	5	1615.9	7.9		4.39	0.868
		Residual	1230.0	6	205.0				
		Total	11						
	Tg ₂₂	Regression	7155.6	5	1431.1	3.6		2.85	0.527
		Residual	6417.7	16	401.1				
		Total	21						
ρ	ρ_{11}	Regression	4.8×10^{-3}	5	9.6×10^{-2}	158.16	11.0		0.994
		Residual	3.035×10^{-5}	5	6.07×10^{-6}				
		Total	10						
	ρ_{18}	Regression	9.3×10^{-5}	5	18.6×10^{-4}	372	5.06		0.994
		Residual	6.0×10^{-5}	12	5.0×10^{-6}				
		Total	17						
	ρ_{33}	Regression	14.6×10^{-3}	5	29.2×10^{-4}	463.3	3.90		0.989
		Residual	1.7×10^{-4}	27	6.3×10^{-6}				
		Total	32						
n	n _{D-11}	Regression	1.627×10^{-1}	5	3.25×10^{-5}	113.9	11.0		0.991
		Residual	1.429×10^{-1}	5	2.86×10^{-7}				
		Total	10						
	n _{D-24}	Regression	4.265×10^{-1}	5	8.53×10^{-5}	3165.6	4.25		0.999
		Residual	4.85×10^{-7}	18	2.69×10^{-8}				
		Total	23						
	n _{D-44}	Regression	6.543×10^{-2}	5	1.31×10^{-4}	675	3.7		0.989
		Residual	7.366×10^{-6}	38	1.94×10^{-7}				
		Total	43						
α	α_{11}	Regression	1.965×10^{-13}	5	3.93×10^{-14}	3.85	11.0		0.794
		Residual	5.103×10^{-14}	5	1.02×10^{-14}				
		Total	10						
σ	σ_{11}	Regression	8.1089×10^{-9}	5	1.6218×10^{-9}	9.18		5.05	0.902
		Residual	8.8342×10^{-10}	5	1.7668×10^{-10}				
		Total	10						
BS	BS ₁₁	Regression	1337	5	2675	45.25	11.0		0.819
		Residual	296	5	59				
		Total	10						
	BS ₁₈	Regression	2567	5	513.4	10.4	5.06		0.812
		Residual	592.9	12	49.4				
		Total	17						
	BS ₃₃	Regression	3300	5	660	6.79	3.90		0.557
		Residual	2624.9	27	97.2				
		Total	32						
H	H ₁₁	Regression	2.304×10^4	5	4608.2	2.72	11.0		0.731
		Residual	8.466×10^3	5	1693.2				
		Total	10						
	H ₁₈	Regression	6.424×10^3	5	12847.8	53.14	5.06		0.957
		Residual	2.901×10^3	12	241.8				
		Total	17						
	H ₃₃	Regression	6.914×10^4	5	13828	12.4	3.90		0.697
		Residual	3.01×10^4	27	1114.8				
		Total	32						

S : Sum of Squares, Φ : Degrees of Freedom, V : Mean Square, F_0 : Test Statistic

이 계(3성분)의 혼합물 실험에 대한 통계적인 구조모형으로 다음과 같은 일반적인 2차회귀모형을 사용하였다.

$$y = \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_{ij} \quad (1)$$

여기서 k는 성분의 수이고, x_i는 i번 성분의 분율, x_{ij}는 성분 i와 j의 분율의 곱, 그리고 β는 물성계수이며, y는 추정물성값이다.

추정 최적조성은 최적화 처리에 의한 비선형방법을 이용하였으며, 이를 위해 GINO 프로그램⁹⁾을 사용하였다.

2.2. 유리의 제조와 물성 측정

꼭지점계획법으로 선정된 조성의 배치를 백금도가니에 담아 전기로에서 조성에 따라 1550-1650°C에서 3시간 유지한 후 성형하고 각 조성의 유리전이온도보다 20°C 위의 온도에서 1시간 유지하고 로냉하여 서냉을 행하였다. 제조된 유리의 외관을 육안으로 판별하여 유리화를 확인하였다.

유리전이온도를 구하기 위해 SETARAM사의 Labsys DTA16 모델을 사용하였으며, 10°C/min의 가열속도로 시차열분석을 행하였다. 이때 표준시료로는 Al₂O₃ 분말이 사용되었다. 유리전이온도는 흡열곡선이 시작되는 변곡점으로부터 구하였다.

유리의 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다.

굴절율은 589.3 nm(sodium D-line) 파장에서 V-bolck을 사용하는 정밀굴절계(일본, Kalnew Optical Industrial Co., KTR-2)로 측정하였다.

유리의 열팽창계수를 구하기 위해 MacScience dilatometer 5050을 사용하여 10°C/min의 가열속도로 실온에서 400°C까지 열팽창 실험을 행하였다. 표준시료로는 sapphire를 사용하였다.

전기전도도 측정용 시료는 다이아몬드 연마제로 연마한 후 전극으로는 표면전도를 최소화할 수 있는 조건으로 금을 증착하였다. 이 시료를 전기적으로 shield된 측정 cell에 장입한 후 아르곤가스 분위기아래 컴퓨터로 조정되는 Hewlett Packard 4192A LF 임피던스 분석기를 사용하여 주파수의 함수로 교류전기전도도를 구하고 이를 복소임피던스로 변환하여 외삽법으로 직류전기전도도를 구하였다.

곡강도는 50×5×5 mm 정도의 크기의 시편을 Instron 4481을 이용하여 4점 곡강도(4-point bending strength)를 측정하였다. 각 시편에 대한 Crosshead speed는 0.5 mm/min, 하부스펜(곡강도 실험에서 하부 지지점 간의 거리)은 30 mm, 상부스펜은 10 mm의 조건으로 실험을 행하였다.

경도는 Akashi사의 MVK-H1 모델의 Vickers 다이아

몬드 경도계를 사용하여 100 g의 하중아래 측정하였다.

3. 결 과

3.1. 유리전이온도

추정 유리전이온도와 아래의 추정식으로부터 계산된 유리전이온도를 Table 2에 나타내었다. 추정밀도를 5각형의 꼭지점과 중앙점만을 조성으로 선정하여(즉 시료 No. 1-6) 2번 측정된 평균값을 적용한 T_{G6} 경우와 측정시의 모든 값을 독립적으로 적용한 T_{G12} 경우, 그리고 모든 조성에 대하여 2번 측정된 평균값을 적용한 T_{G11} 경우와 측정시의 모든 값을 독립적으로 적용한 T_{G22} 경우를 각기 식(1)의 2차 회귀모형식에 적용시킨 결과 다음의 추정식이 얻어졌다.

$$T_{G6} = 338x_1 - 11361x_2 + 384x_3 + 12153x_{12} - 173x_{13} + 16890x_{23} \quad (2)$$

$$T_{G12} = 20577x_1 - 4804.4x_2 + 1431.8x_3 + 1404.8x_{12} - 5547.6x_{13} + 8828.6x_{23} \quad (3)$$

$$T_{G11} = 30.1x_1 - 5700.4x_2 + 187.7x_3 + 6490.8x_{12} + 1077.2x_{13} + 9222x_{23} \quad (4)$$

$$T_{G22} = 15512x_1 - 2837.6x_2 + 1086.1x_3 + 444x_{12} - 3680.3x_{13} + 5787.3x_{23} \quad (5)$$

이들 회귀식에 대한 분산분석표는 Table 3에서 보여준다. 여기서 s는 분산(variance), Φ는 자유도, V는 s/Φ, F₀는 V_{회귀}/V_{잔차}. 그리고 F(0.01)는 F-분포도의 유의수준 0.01에 대한 값이다. T_{G6}의 경우는 잔차의 자유도가 영이므로 분산분석이 불가능하여 이 표에 나타내지 못하였다. 유의수준을 0.05로 잡았을 때 T_{G11}의 경우는 F-검정의 기각치보다 작으므로 유의하지 못하나 T_{G12}와 T_{G22}는 F₀ > F(0.05)이므로 통계적으로 매우 유의하며 각 성분의 양과 유리전이온도와의 관계를 설명하는데 적절한 모형이며 좋은 정보를 제공함을 알 수 있다. 분산분석표에 의해 얻어진 결정계수 R²은 T_{G12}의 경우가 0.868로 조성에 따른 유리전이온도 변화를 회귀방정식에 의해 86.8%의 변동을 설명할 수 있음을 알 수 있다

3.2. 밀도

추정밀도와 아래의 추정식으로부터 계산된 밀도는 Table 2에서 보여준다. 추정밀도를 5각형의 꼭지점과 중앙점만을 조성으로 선정하여(즉 시료 No. 1-6) 3번 측정의 평균값을 적용한 경우(ρ₆)와 측정시의 모든 값을 독립적으로 적용한 경우(ρ₁₃), 그리고 모든 조성에 대하여 3번 측정의 평균값을 적용한 경우(ρ₁₁)와 측정시의 모든 값을 독립적으로 적용한 경우(ρ₃₃)를 각기 식 (1)의 2차

회귀모형식에 적용시킨 결과 다음의 추정식이 얻어졌다.

$$\rho_6 = 2.8339x_1 - 7.3021x_2 + 2.2643x_3 + 9.5789x_{12} - 0.3151x_{13} + 13.9410x_{23} \quad (6)$$

$$\rho_{18} = 2.8410x_1 - 7.5214x_2 + 2.2598x_3 + 9.7485x_{12} - 0.3258x_{13} + 14.2781x_{23} \quad (7)$$

$$\rho_{11} = 2.1191x_1 + 0.9473x_2 + 2.0568x_3 + 3.4144x_{12} + 1.7757x_{13} + 1.5804x_{23} \quad (8)$$

$$\rho_{33} = 2.0938x_1 + 0.9115x_2 + 2.0410x_3 + 3.5044x_{12} + 1.8571x_{13} + 1.6228x_{23} \quad (9)$$

이들 식에 대한 분산분석표는 Table 3과 같다.

이들 식 모두 유의수준을 0.01로 잡아도 $F_0 > F(0.01)$ 이므로 이들 회귀식의 통계적인 유의성은 매우 크며, 결정계수도 1에 거의 가까우므로 실험조성이 6개이고 이들 조성을 반복실험한 경우라도 통계적으로 무리가 없음을 보이고 있다.

3.3. 굴절율

측정된 굴절율과 아래의 추정식으로부터 계산된 굴절율은 Table 2와 같다. 측정굴절율을 5각형의 꼭지점과 중앙점만을 조성으로 선정하여(즉 시료 No. 1-6) 4번 측정의 평균값을 적용한 경우(n_6)와 측정시의 모든 값을 독립적으로 적용한 경우(n_{24}), 그리고 모든 조성에 대하여 4번 측정의 평균값을 적용한 경우(n_{11})와 측정시의 모든 값을 독립적으로 적용한 경우(n_{44})를 각기 식(1)의 2차 회귀모형식에 적용시킨 결과 다음의 추정식이 얻어졌다.

$$n_6 = 1.5379x_1 + 1.5427x_2 + 1.5629x_3 - 0.2595x_{12} - 0.1197x_{13} + 0.0404x_{23} \quad (10)$$

$$n_{24} = 1.5351x_1 + 1.5345x_2 + 1.5612x_3 - 0.2464x_{12} - 0.1107x_{13} + 0.0514x_{23} \quad (11)$$

$$n_{11} = 1.5532x_1 + 1.4795x_2 + 1.5685x_3 - 0.2221x_{12} - 0.1632x_{13} + 0.1362x_{23} \quad (12)$$

$$n_{44} = 1.5518x_1 + 1.4657x_2 + 1.5674x_3 - 0.2055x_{12} - 0.1587x_{13} + 0.1559x_{23} \quad (13)$$

이 분석에 대한 통계적인 유의성을 구하기 위한 분산분석표는 Table 3에 나타내었다. 이들 식 모두 $F_0 > F(0.01)$ 이므로 이들 회귀식도 앞의 물성들과 마찬가지로 통계적인 유의성은 매우 크며, 결정계수도 1에 거의 가까우므로 실험조성이 6개이고 이들 조성을 반복 실험한 경우라도 통계적으로 무리가 없음을 보이고 있다.

3.4. 열팽창계수

실온에서 400°C까지의 온도범위에서 측정된 열팽창계수

와 아래의 추정식으로부터 계산된 열팽창계수는 Table 2와 같다. 측정 열팽창계수를 5각형의 꼭지점과 중앙점만을 조성으로 선정한 경우(즉 시료 No. 1-6) α_6 와 모든 조성의 경우인 α_{11} 를 각기 식(1)의 2차 회귀모형식에 적용시킨 결과 다음의 추정식이 얻어졌다.

$$\alpha_6 = 1.389 \times 10^{-5}x_1 + 6.357 \times 10^{-5}x_2 + 0.745 \times 10^{-5}x_3 - 9.202 \times 10^{-5}x_{12} - 0.834 \times 10^{-5}x_{13} - 4.652 \times 10^{-5}x_{23} \quad (14)$$

$$\alpha_{11} = 1.2531 \times 10^{-5}x_1 + 4.142 \times 10^{-5}x_2 + 0.681 \times 10^{-5}x_3 - 6.677 \times 10^{-5}x_{12} - 0.497 \times 10^{-5}x_{13} - 1.710 \times 10^{-5}x_{23} \quad (15)$$

이 분석에 대한 통계적인 유의성을 구하기 위한 분산분석표는 Table 3과 같다. 11개 조성에 대하여 한번씩만 측정된 데이터로 분석된 위식은 $F_0 < F(0.01)$ 이므로 이 회귀식은 통계적인 유의성이 없으며 위식의 앞의 세 계수가 같으며 뒤의 세 계수가 영과 같다는 귀무가설을 인정하므로 통계학적으로 인정될 수 없음을 알 수 있다. 또한 결정계수도 79.4%로 다른 물성에 비하여 조성과 열팽창계수의 관련성이 부족하게 나타나고 있다

3.5. 전기전도도

측정된 전기전도도와 아래의 추정식으로부터 계산된 전기전도도는 Table 2와 같다. 측정 전기전도도를 5각형의 꼭지점과 중앙점만을 조성으로 선정한 경우(즉 시료 No. 1-6) σ_6 와 실험의 모든 조성의 포함한 경우인 σ_{11} 를 각기 식(1)의 2차 회귀모형식에 적용시킨 결과 다음의 추정식이 얻어졌다.

$$\sigma_6 = 0.0019x_1 + 0.0001x_2 + 0.0007x_3 - 0.0038x_{12} - 0.0049x_{13} + 0.0005x_{23} \quad (16)$$

$$\sigma_{11} = 0.0011x_1 - 0.0016x_2 + 0.0002x_3 - 0.0004x_{12} - 0.0022x_{13} + 0.0026x_{23} \quad (17)$$

이 분석에 대한 통계적인 유의성을 구하기 위한 분산분석표는 Table 3에서 보여진다. σ_6 의 경우는 잔차의 자유도가 영이어서 분산분석이 불가능하여 나타내지 못하였다. σ_{11} 의 경우는 유의수준이 0.01인 경우는 통계적으로 유의하지 않았으나 유의수준이 0.05인 경우는 $F_0 > F(0.05)$ 이므로 σ_{11} 의 회귀식은 앞의 물성들과 마찬가지로 통계적인 유의하다고 할 수 있으며, 회귀의 변동을 설명하는 결정계수도 90.2%로 높았다.

3.6. 곡강도

측정된 곡강도와 아래의 추정식으로부터 계산된 곡강도는 Table 2와 같다. 측정 곡강도를 5각형의 꼭지점과 중앙점만을 조성으로 선정하여(즉 시료 No. 1-6) 3번 측정의 평균값을 적용한 경우(BS_6)와 측정시의 모든 값을 독립적으로 적용한 경우(BS_{18}), 그리고 모든 조성에 대하여

3번 측정의 평균값을 적용한 경우(BS₁₁)와 측정시의 모든 값을 독립적으로 적용한 경우(BS₃₃)를 각기 식(1)의 2차 회귀모형식에 적용시킨 결과 다음의 추정식이 얻어졌다.

$$BS_6 = 16.9x_1 - 2892.3x_2 + 146.1x_3 + 3204.0x_{12} - 63.5x_{13} + 3559.1x_{23} \quad (18)$$

$$BS_{18} = 16.9x_1 - 2892.2x_2 + 146.1x_3 + 3203.9x_{12} - 63.5x_{13} + 3559.1x_{23} \quad (19)$$

$$BS_{11} = -67.7x_1 - 2381.22x_2 + 208.0x_3 + 3584.9x_{12} - 68.2x_{13} + 2296.2x_{23} \quad (20)$$

$$BS_{33} = -86.1x_1 - 1479.2x_2 + 193.7x_3 + 2168.5x_{12} - 35.4x_{13} + 1081.5x_{23} \quad (21)$$

이 분석에 대한 통계적인 유의성을 구하기 위한 분산 분석표는 Table 3에서 보여진다. 이들 식 모두 F₀>F(0.01)이므로 이들 회귀식도 앞의 물성들과 마찬가지로 통계적인 유의성은 매우 크다고 할 수 있으나, 11개의 조성에 대한 폭강도를 독립된 것으로 취급한 경우는 결정계수가 55.7%로 매우 낮다. 반면에 평균값을 취한 경우나 6개의 조성에 반복실험값을 독립 값으로 취급하여 분석한 경우는 유사한 결정계수를 보이고 있다. 이로부터 폭강도에 대해서도 실험조성이 6개이고 이들 조성을 반복 실험하여 처리한 경우라도 통계적으로 무리가 없음을 보이고 있다.

3.7. 경도

측정된 경도와 아래의 추정식으로부터 계산된 경도는 Table 2와 같다. 측정 경도를 5각형의 꼭지점과 중앙점만을 조성으로 선정하여(즉 시료 No. 1-6) 3번 측정의 평균값을 적용한 경우(H₆)와 측정시의 모든 값을 독립적으로 적용한 경우(H₁₈), 그리고 모든 조성에 대하여 3번 측정의 평균값을 적용한 경우(H₁₁)와 측정시의 모든 값을 독립적으로 적용한 경우(H₃₃)를 각기 식(1)의 2차 회귀모형식에 적용시킨 결과 다음의 추정식이 얻어졌다.

$$H_6 = 1760x_1 - 96120x_2 - 910x_3 + 89060x_{12} - 3100x_{13} + 140920x_{23} \quad (21)$$

$$H_{18} = 1760x_1 - 96130x_2 - 910x_3 + 89080x_{12} - 3100x_{13} + 140930x_{23} \quad (22)$$

$$H_{11} = -4653x_1 - 12520x_2 - 2486x_3 + 25806x_{12} + 15215x_{13} + 15600x_{23} \quad (23)$$

$$H_{33} = -4655x_1 - 12525x_2 - 2486x_3 + 258130x_{12} + 15219x_{13} + 15607x_{23} \quad (24)$$

이 분석에 대한 통계적인 유의성을 구하기 위한 분산 분석표는 Table 3에서 보여진다. H₁₁의 경우 F₀<F(0.01)

이므로 이의 회귀식은 통계적인 유의성이 없으며 위식의 앞의 세 계수가 같으며 뒤의 세 계수가 영과 같다는 귀무가설을 인정하므로 통계학적으로 인정될 수 없음을 알 수 있다. 반면에 H₁₈와 H₃₃의 경우에는 F₀>F(0.01)이므로 이들 회귀식이 통계적으로 유의함을 알 수 있으나 11개 조성에 대한 반복실험의 강도 값을 독립적으로 취급한 경우인 H₃₃보다 6개의 조성에 대한 반복실험을 독립적으로 취급한 경우인 H₁₈가 높은 결정계수를 보이고 있다. 이로부터 경도에 대해서도 실험조성이 6개이고 이들 조성을 반복 실험하여 처리한 경우가 통계적으로 우수함을 보이고 있다.

4. 고 찰

Table 2에서 본 실험의 측정 유리전이온도와 회귀식에 의해 계산된 유리전이온도를 보였다. 3.1의 결론에서 보여졌듯 T_{g12}와 T_{g22}의 경우에 유의수준을 0.05로 잡을 때 회귀식들은 분산분석에 의해 통계적으로는 유의한 것으로 판정되었으나, 결정계수가 T_{g22}의 경우가 T_{g12}의 경우보다 나쁨에도 불구하고 측정된 11개의 조성에 대한 측정치와 계산치의 차이가 가장 적었다. 이로부터 꼭지점 이외의 조성이 첨가되고 반복실험을 독립적으로 평가하여 조성과 유리전이온도의 관계를 추정하는 것이 효과적인임을 알 수 있다.

Table 4는 여러 연구자들에 의해 보고된 sodium aluminosilicate 유리의 유리전이온도(T_{gsep})와 T_{g22}에 대한 회귀식 식(5)로부터 계산된 계산치를 나타낸 것이다. 여기서 인용된 결과들은 모두 열팽창 측정으로부터 구한 유리전이온도로서 DTA를 사용한 본 실험과 유리전이온도를 구하기 위한 측정방법의 차이에도 불구하고 본 실험에서 제시된 실험조성영역내에서 두 값이 상당히 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다(Table에서 굵게 표시된 문자는 여러 연구자들의 보고 중 본 실험에서 사용된 조성범위 내에 해당하는 조성에 대한 T_g의 보고된 값과 계산치이다). 그러나 Table 4의 Fack⁶⁾과 Lisenenkov⁸⁾의 값에서 보듯이 이 영역을 벗어난 영역, 특히 SiO₂의 함량이 높은 조성들에서는 계산치가 실측치보다 과대평가됨을 보여 주고 있다. 이로부터 본 실험의 방법은 제시한 조성범위내에서만 적용이 가능함을 알 수 있다.

Table 2에서 본 실험의 측정 밀도와 회귀식에 의해 계산된 밀도를 보였다. 3.2의 결과에서 보여졌듯 회귀식들은 분산분석에 의해 통계적으로는 유의한 것으로 판정되었으나, 측정치와 계산치와 거의 일치하는 ρ₁₁와 ρ₁₃를 제외하고 분산분석이 불가능하여 통계학적 평가가 불가능했던 ρ₆와 이의 ρ₃번 반복실험을 행한 ρ₁₈의 경우에는 약간씩 차이를 보이고 있다. 이로부터 꼭지점 이외의 조성

Table 4. Comparison of the Reported Glass Transition Temperature with the Calculated Values

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Tg(°C)		Ref.
			Reported	Calculated ^a	
42.43	7.00	50.57	447	437	Faick ⁶⁾
42.43	6.71	50.86	447	436	
39.54	9.57	50.89	455	453	
34.92	9.83	55.25	477	482	
37.50	6.94	55.56	457	456	
31.23	9.37	59.40	477	516	
46.17	5.72	48.12	440	430	Lisenenkov ⁸⁾
44.25	8.09	47.66	456	437	
42.37	10.41	47.21	462	442	
41.14	11.94	46.92	462	445	
30.1	14.3	55.6	540	528	Rencker ⁹⁾
36.2	14.1	49.7	500	467	
31.13	8.536	0.35	470	515	Takahashi ¹⁰⁾
31.23	9.37	59.4	477	516	Frischat ¹¹⁾
24.94	9.96	65.10	510	600	Faick ⁶⁾
29.55	4.75	65.70	475	509	
24.69	9.43	65.88	505	602	
31.23	2.87	65.90	470	475	
31.61	2.03	66.36	470	462	
25.15	6.75	68.10	493	581	
29.04	0.97	69.99	470	476	
27.86	2.03	70.11	476	502	
24.84	4.86	70.30	490	571	
24.45	4.92	70.63	490	578	
22.63	6.49	70.88	500	619	
19.60	9.32	71.08	522	690	
21.50	4.69	73.81	502	623	
23.98	1.07	74.95	481	542	
23.02	2.00	74.98	490	568	
19.67	5.12	75.21	502	660	
21.54	2.85	75.61	495	603	
27.78	22.85	49.37	572	495	
42.83	15.65	41.52	460	423	
11.82	19.44	68.74	>600	863	
15.36	25.26	59.38	>600	716	

The bold figures refer to glass of the same composition ranges as this study.

^aTg calculated by using equation (5).

이 첨가되고 반복실험을 독립적으로 평가하여 조성과 밀도의 관계를 추정하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

Table 5는 여러 연구자들에 의해 보고된 sodium alu-

요염학화지

Table 5. Comparison of the Reported Densities with the Calculated Values

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ρ(g/cm ³)		Ref
			Reported	Calculated [*]	
42.43	7.00	50.57	2.550	2.546	Faick ⁶⁾
42.43	6.71	50.86	2.548	2.545	
39.54	9.57	50.89	2.541	2.541	
34.92	9.83	55.25	2.518	2.517	
37.50	6.94	55.56	2.526	2.525	
34.92	9.83	55.25	2.518	2.517	
37.50	6.94	55.56	2.526	2.525	
32.79	6.54	60.68	2.495	2.495	Molot ¹²⁾
32.14	11.21	56.65	2.499	2.500	
31.93	12.73	55.34	2.507	2.500	
31.64	16.88	51.48	2.512	2.499	
31.13	8.53	60.35	2.485	2.488	Takahashi ¹⁰⁾
31.34	7.81	60.85	2.487	2.488	Dubrovo ¹³⁾
33.31	7.01	59.68	2.499	2.500	Klonkowski ⁷⁾
30.5	8.4	61.1	2.436	2.483	Rauch ¹⁴⁾
24.94	9.96	65.10	2.462	2.437	Faick ⁶⁾
29.55	4.75	65.70	2.475	2.465	
24.69	9.43	65.88	2.458	2.433	
31.23	2.87	65.90	2.483	2.471	
31.61	2.03	66.36	2.481	2.470	
25.15	6.75	68.10	2.454	2.431	
29.04	0.97	69.99	2.461	2.445	
27.86	2.03	70.11	2.457	2.440	
24.84	4.86	70.30	2.445	2.422	
24.45	4.92	70.63	2.443	2.419	
22.63	6.49	70.88	2.434	2.405	
19.60	9.32	71.08	2.421	2.377	
21.50	4.69	73.81	2.418	2.387	
23.98	1.07	74.95	2.423	2.398	
23.02	2.00	74.98	2.419	2.393	
19.67	5.12	75.21	2.403	2.367	
21.54	2.85	75.61	2.415	2.380	

The bold figures refer to glass of the same composition ranges as this study.

*ρ calculated by using equation (9).

minosilicate 유리의 밀도와 이들 유리에 대해 식(9)의 밀도 추정식으로부터 계산된 계산치를 나타낸 것이다. 모든 연구자들이 공히 아르키메데스법을 사용하였다. Table 5에서 굵게 표시된 문자는 본 실험의 조성영역에 속하는 조성에 대한 밀도의 실측치와 계산치를 보여준다. 이들은 상당히 잘 일치하여 실험 계획적 분석이 양호하게 적용

됨을 보이고 있다. 그러나 Table 5의 Faick⁶⁾의 값에서 보이듯 이 영역을 벗어난 영역, 특히 SiO₂의 함량이 높은 조성들에서는 계산치가 실측치보다 과소 평가됨을 보여 주고 있다. 이로부터 본 실험의 방법은 제시한 조성 범위내에서만 적용이 가능함을 알 수 있다.

밀도가 최대인 처리조합을 찾아보기 위하여 비선형방법 으로부터 구해진 본 실험의 조성범위내의 최적조성은 Na₂O=48.3, Al₂O₃=11.7, SiO₂=40.0

으로 예상되는 최대밀도는 2.569 g/cm³이었다 넓은 조성범위에 걸쳐 보고된 밀도 데이터가 존재하지 않아 이 결과를 입증하기 어려우나 유리수식제/유리형성제의 비가 증가할수록 밀도가 증가한다는 일반적인 사실과 비교해 볼 때 신뢰성이 있다고 판단된다.

Table 2에서 본 실험의 측정 굴절율과 회귀식에 의해 계산된 굴절율을 보였다. 3.3의 결과에서 보여졌듯 회귀식들은 분산분석에 의해 통계적으로는 유의한 것으로 판정되었으나, 측정치와 계산치와 거의 일치하는 n₂₄를 제외하고 분산분석이 불가능하여 통계학적 평가가 불가능했던 n₆를 포함한 나머지 경우에는 큰 차이를 보이고 있다. 이로부터 꼭지점 계획법에 의해서만 선정된 최소의 실험조성을 반복실험을 행하여 조성과 굴절율의 관계를 추정하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

Table 6은 여러 연구자들에 의해 보고된 sodium aluminosilicate 유리의 굴절율과 이들 유리에 대해 식(11)의 굴절율 추정식으로부터 계산된 굴절율을 나타낸 것이다. Abbe굴절계를 이용한 Matusia¹⁵⁾를 제외한 모든 연구자들은 침액법에 의한 Becke line으로부터 굴절율을 측정하였다. 본 실험에서 사용된 정밀굴절계는 V-block 측정기술로 정도가 매우 좋은 측정법으로 알려져 있다. Table 6은 측정방법에 상관없이 제한된 영역내에서는 본 실험의 실험 계획적 분석이 양호하게 적용됨을 보이고 있다. 그러나 이 영역을 벗어난 영역의 Day¹⁷⁾의 조성들, 특히 SiO₂/(Na₂O+Al₂O₃)의 비가 제한영역보다 큰 조성들과 이 비 중의 Al₂O₃의 함량이 높은 조성들에서는 계산치가 보고치에서 크게 벗어났다. 또한 굴절율에 대해 얻어진 본 실험의 여러 회귀식으로부터 계산된 값들이 크게 차이가 나지 않았다. 이로부터 본 실험의 방법은 제시한 조성 범위내에서만 적용이 가능함을 알 수 있다.

굴절율이 최대인 처리조합을 찾아보기 위하여 GINO program이 사용되었다.

이로부터 구해진 본 실험의 조성범위내의 최적조성은 Na₂O=35, Al₂O₃=5, SiO₂=60

으로 No. 1 조성과 같았다. 그러나 본 실험의 조성범위내에서 최대의 굴절율을 보인다고 예측된 이 조성이 과연 현재까지 보고된 자료들과 비교하여 잘 일치하는지는 자료의 부족으로 입증할 수는 없었다.

Table 6. Comparison of the Reported Refractive Indices with the Calculated Values

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	n		Ref
			Reported	Calculated ¹⁾	
42.43	7.00	50.57	1.5154	1.5190	Faick ⁶⁾
42.43	6.71	50.86	1.5155	1.5192	
39.54	9.57	50.89	1.5150	1.5192	
44.17	4.88	50.95	1.5157	1.5194	
34.92	9.83	55.25	1.5116	1.5224	
37.50	6.94	55.56	1.5120	1.5221	
31.13	8.53	60.35	1.504	1.5263	
31.34	7.81	60.85	1.508	1.5262	Dubrovo ¹³⁾
33.31	7.01	59.68	1.5086	1.5250	Klonkowsk ⁷⁾
34.52	8.11	57.37	1.510	1.5236	Matusia ¹⁶⁾
30.5	8.4	61.1	1.524	1.5267	Rauch ⁹⁾
30.0	8.4	61.6	1.503	1.5271	Schairer ¹⁷⁾
30.0	9.3	60.7	1.503	1.5268	
31.0	10.1	58.9	1.504	1.5255	
30.0	12.2	57.8	1.503	1.5255	
32.5	11.8	55.7	1.507	1.5235	
32.0	13.9	54.1	1.506	1.5229	
34.5	13.4	52.1	1.510	1.5209	
35.0	15.0	50.0	1.511	1.5196	
37.0	14.5	48.5	1.514	1.5182	
5.83	5.63	88.54	1.480	1.5542	
6.59	5.81	87.60	1.478	1.5532	
5.80	7.07	87.13	1.477	1.5544	
5.78	7.71	86.51	1.474	1.5544	
5.77	8.18	86.04	1.477	1.5543	
18.49	10.03	71.49	1.496	1.5383	Day ¹⁹⁾
15.03	14.90	70.06	1.494	1.5413	
11.82	19.44	68.74	1.490	1.5451	
9.31	22.98	67.71	1.491	1.5484	
8.04	24.78	67.18	1.497	1.5502	
20.88	11.56	67.55	1.497	1.5350	
15.36	25.26	59.38	1.497	1.5385	
14.03	28.35	57.59	1.502	1.5391	
12.79	31.48	55.74	1.506	1.5408	
11.45	34.77	53.78	1.511	1.5419	

The bold figures refer to glass of the same composition ranges as this study.

¹⁾n calculated by using equation (11)

Table 2에서 본 실험의 측정 열팽창계수와 회귀식에 의해 계산된 열팽창계수를 보였다. 실험이 단 한번만 행해진 관계로 3.4의 결과에서 보여졌듯 통계적으로 유의한 회귀

식은 얻지 못하였으나, 측정치와 계산치와 잘 일치하고 있음을 보여 주고 있다. 또한 본 실험에서 측정된 열팽창계수가 다른 연구자들에 의해 보고된 값들보다 작으므로 통계적 분석을 행하는 자체에 문제가 있다고 판단된다.

Table 2에서 본 실험의 150°C에서의 측정 전기전도도와 회귀식 식(16)에 의해 계산된 곡강도를 보였다. 분산 분석이나 결정계수에 아무런 통계적인 문제가 없음에도 불구하고 측정치와 계산치는 불일치를 보이고 있다 또한 이 계산치는 Table 7에서 보이듯 다른 연구자들에 의해 보고된 전기전도도에도 상당한 불일치를 보이고 있다. 본 실험에서는 전기전도도를 구하는 방법중 가장 정확하다고 알려진 복소임피던스법과 전극으로 금을 증착하여 사용하였으나 Moiseev¹⁹⁾는 흑연전극과 1 KHz의 주파수에서 AC bridge 법을 사용하여 상호간의 물성을 비교하기가 어렵게 되어 있다

150°C에서의 전기전도도가 최대인 처리조합을 찾아보기 위하여 앞의 경우와 마찬가지로 GINO program을 사용하여 구해본 결과 본 실험의 조성범위내의 최적조성은

$$Na_2O = 50, Al_2O_3 = 7.7, SiO_2 = 42.3$$

으로 1.15×10^{-1} S/cm의 전도도를 보이는 것으로 추정되었다.

Table 2에서는 본 실험의 측정 곡강도와 회귀식에 의해 계산된 곡강도를 보였었다. 3.6의 결과에서 보여졌듯 회귀식들은 분산분석에 의해 통계적으로는 유의한 것으로 판정되었으나, BS₃₃의 경우 다른 경우들 보다 결정계수가

Table 7. Comparison of the Reported Electrical Conductivity with the Calculated Values

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	log σ(S/cm)		Ref.
			Reported	Calculated ^c	
32.25	0.53	66.88	-4.87	-4.852	Moiseev ¹⁹⁾
32.20	1.44	66.17	-5.61	-4.753	
31.63	2.81	64.68	-5.77	-4.586	
31.63	5.00	62.85	-5.41	-4.499	
31.33	7.51	61.03	-5.17	-4.448	
30.58	9.23	60.11	-5.44	-4.426	
29.17	14.22	56.26	-5.77	-4.441	
26.80	21.53	51.43	-5.15	-4.831	
18.45	9.26	72.29	-6.46	-4.136	
29.13	8.00	62.73	-5.36	-4.431	
31.33	7.51	61.03	-5.17	-4.448	
34.20	2.80	63.00	-5.01	-4.595	
34.48	8.57	56.94	-4.94	-4.407	
34.69	11.48	53.79	-4.86	-4.402	

^cσ calculated by using equation (17).

떨어짐에도 불구하고 측정치와 계산치의 차가 가장 작았다. 꼭지점 계획법에 의해서만 선정된 최소의 실험조성을 반복실험을 행한 경우는 6개의 조성에서는 측정치와 계산치가 잘 일치하였으나 나머지 조성들에서는 약간의 차이를 보였다. 이로부터 꼭지점 이외의 조성이 첨가되고 반복 실험을 독립적으로 평가하여 조성과 곡강도의 관계를 추정하는 것이 효과적임을 알 수 있다. Table 8에서 보이듯 다른 연구자들에 의해 보고된 이 유리계에서의 곡강도의 자료는 본 실험의 조성범위에 속하는 것이 없어 타 자료와 비교가 불가능하였다.

곡강도가 최대인 처리조합을 찾아보기 위하여 앞의 경우와 마찬가지로 GINO program을 사용하여 BS₃₃의 경우에 대하여 구해본 결과 본 실험의 조성범위내의 최적 조성은

$$Na_2O = 35, Al_2O_3 = 5, SiO_2 = 60$$

으로 No. 1 조성과 같았다.

Table 2에서 본 실험의 측정 경도와 회귀식에 의해 계산된 경도를 보였다. 3.7의 결과에서 보여졌듯 분산분석에 의해 통계적으로는 유의한 것으로 판정된 것은 H₁₈과 H₃₃이었으나, H₃₃의 경우 결정계수가 매우 낮으나 결정계수가 높은 H₁₈보다도 측정치와 계산치와 차이가 적음을 보이고 있다. 이로부터 제한된 조성범위에서도 꼭지점 이

Table 8. Comparison of the Reported Bending Strength with the Calculated Values

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	BS(MPa)		Ref.
			Reported	Calculated ^a	
15.87	8.16	75.97	68.6	118.0	Moitra ¹⁸⁾
19.71	15.03	65.26	89.2	75.3	
19.05	20.53	60.42	89.2	37.6	

^aBS calculated by using equation (21).

Table 9. Comparison of the Reported Hardness with the Calculated Values

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H(kgf/mm ²)		Ref.
			Reported	Calculated ^a	
38.50	5.60	55.90	360	437	Baiteneva ²⁰⁾
42.00	5.30	52.70	400	450	
34.50	5.95	59.55	400	378	
34.50	6.55	58.95	500	389	
45.00	4.10	50.90	150	414	
48.00	4.70	47.30	270	386	

The bold figures refer to glass of the same composition ranges as this study.

^aH calculated by using equation (24).

외의 조성을 첨가하여 실험조성을 넓히고 반복실험을 행하는 것이 조성과 경도의 관계를 추정하는 데 효과적임을 알 수 있다.

Table 9는 Baiteneva등²⁰⁾에 의해 보고된 값과 식(24)에 의해 계산된 경도를 나타낸 것이다. 이 두 값 사이에 상당한 차이를 보이는데, Baiteneva 등이 사용한 방법은 Knoop 경도값이므로 본 실험의 Vickers 값과 차이를 보여 본 실험에 대한 평가를 행하기 어렵게 한다.

경도가 최대인 처리조합을 구하기 위하여 H₃₃의 자료에 대하여 GINO를 사용한 결과 본 실험의 조성범위내의 최적조성은

$$\text{Na}_2\text{O} = 41.0, \text{Al}_2\text{O}_3 = 11.3, \text{SiO}_2 = 47.7$$

으로 경도는 504 Kg/mm²이었다.

5. 결 론

꼭지점실험계획법을 사용하여 5≤Na₂O≤50, 5≤Al₂O₃≤15, 40≤SiO₂≤70(wt.%)의 제한된 조성범위를 갖는 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂계 유리의 조성과 유리의 몇가지 성질을 관련짓는 모델을 유도하기 위한 실험을 행한 결론은 다음과 같다.

1. 수많은 데이터를 이용하고 선형함수라고 가정하여 이루어진 경험적 가정법칙보다 소수의 조성과 반복실험으로 통계적으로 분석된 2차회귀식이 제시된 제한된 조성범위내에서 유리의 조성으로부터 실험에서 측정된 물성들을 정확하게 예측할 수 있음을 알 수 있었다.

2. 본 실험과 같이 조성이 간단한 계에서는 꼭지점계획법에서 제시된 조성 이외에 조직적인 조성선정의 첨가에 의해 예측이 더 정확해 질 수 있음을 알 수 있었다.

3. 통계적인 기법이 도입됨에 따라 최적화 분석에 의해 유리계에서 요구하는 물성치를 갖는 조성을 쉽게 예측할 수 있었다 또한 몇가지 물성들이 보조적으로 필요한 경우에도 이 방법의 연계에 의해 최적은 아니나 보조물성도 만족되는 조성의 예측이 가능하다.

4. 많은 유리계에 대하여 이 방법의 적용성에 대한 계속적인 연구가 필요하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 핵심전문연구비(과제번호 : 961-0802-017-1)로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. H. Scholze, Glas : Natur, Struktur und Eigenschaften,

2nd ed. Springer. New York, 1977.
 2. M. A. Matbeeb G. A. Matbeeb and S. H. Fpehkepb, 유리화공편람 : 계산과 data, 일·소통신사, 오사카, 1972.
 3. Y. Bottinga and D. F. Weill. "Viscosity of Magnetics Silicate Liquids. Model for Calculation." *Amer. J. Sci.*, **272**, 438-475 (1972).
 4. R. A. McLean and V. L. Anderson, "Extreme Vertices Design of Mixture Experiments." *Technometrics*, **8**(3), 447-451 (1966).
 5. J. Liebman, L. Lasdon, L. Schrage and A. Waren. Modeling and Optimization with GINO. The Scientific Press. San Francisco, 1986.
 6. C. A. Faick, J. C. Young, D. Hubbard and A. N. Finn "Index of Refraction, Density and Thermal Expansion of Some Soda-Alumina-Silica Glasses as Functions of the Composition," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **14**, 133-141 (1935).
 7. (a) A. Klonowski, "The Structure of Sodium Aluminosilicate Glass," *Phys. Chem. Glasses*, **24**(6), 166-171 (1983).
 (b) A. Klonowski, G. H. Frischat and T. Richter. "Properties of Mixed Alkali Glasses in the System Lithium Oxide-Sodium Oxide-Aluminum Oxide and Silicon Dioxide," *Phys. Chem. Glasses* **24**(2), 47-56 (1983)
 8. A. A. Lisenenkov. "Distribution of Calcium and Sodium Cations among Silicate and Aluminum Silicate Anions in Melts and Glasses," *Fizika i Khimiya Stekla*, **8**(2), 181-186 (1982).
 9. E. Rencker, "Dilatometric Study of Some Ternary Glasses " *C R. Acad. Sci.(Compt.rend.)*, **2**(8-9), 1389-1407 (1935).
 10. K Takahashi, N. Mochida and G. Hata, "Properties and Structure of Silicate Glasses containing Trivalent Cations." *J. Ceram. Soc. Jpn*, **83**(3), 103-109 (1975).
 11. G. H. Frischat. "Cation Self-Diffusion in Silicate Glasses " *Glastech Ber.*, **44**(3), 93-98 (1971)
 12. V. A. Molot, "The Effect of Composition on the Mechanical Properties of Aluminosilicate, Borosilicate and Galliosilicate Glasses," MS Thesis. Adv. W.C. LaCourse. Alfred, N. Y. (1992).
 13. (a) S. K. Dubrobo. "Reaction of Vitreous Silicates and Sodium Aluminosilicates with Aqueous Solutions. IV. Reaction of Vitreous Sodium Aluminosilicates with Acid Solutions," *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **5**, 770-777 (1954).
 (b) S. K. Dubrobo and Y. A. Schmidt, "Physicochemical Properties of Vitreous Silicates and Lithium Aluminosilicates," *Zh. Prikl. Khim.*, **32**(4), 742-749 (1959).
 14. H. W. Rauch C. H. Commons and H. H. Blau. "Exporation of Li₂O Glass-Forming Systems. I. Li₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ at Different Levels from 0 to 30 wt % CaO," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(3), 113-120 (1959).

15. I. Matusita, T. Komatsy and R. Yokota, "Photoelastic Effects in Silicate Glasses." *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(10), 700-704 (1984)
16. J. F. Schaurer and N. L. Bowen "The System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$," *Am. J. Soc.*, **254**(3), 129-137 (1956).
17. (a) D. E. Day and G. E. Rindone. "Properties of Soda Aluminosilicate Glasses. I Refractive Index, Density, Molar Refractivity, and Infrared Absorption Spectra," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(10), 489-496 (1962).
(b) D. E. Day and G. E. Rindone, "Properties of Soda Aluminosilicate Glasses. II, Internal Friction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(10), 496-504 (1962).
18. A. K. Moitra, P. K. Gupta and S. Kumar "Dealkalization of Glass Surface," in IX Congr. Intern. du Verre, Versailles, **1**, 101-117 (1971).
19. (a) V. V. Moiseev and V. A. Zhabrev, "Study of the Diffusion of Sodium Ions in Glasses by Radioactive Tracer Method." *Silic. Ind.*, **30**(9), 495-499 (1965).
(b) V. V. Moiseev and V. A. Zhabrev, "Self-Diffusion of Sodium Ions in Aluminosilicate Glasses as Studied with Radioactive Tracers," *Neorg. Mater.*, **5**(5), 934-938 (1969).
20. R. A. Baiteneva, S. F. Rogozhkina, S. R. Rizaidinova and L. N. Sheludyakov, "Effect of Chemical Composition on the Properties of Alkaline and Alkali Free Glasses," *Tr. Inst. Khim. Nauk Akad. Nauk Kaz. SSR*, **36**, 64-69 (1973).