

## Composition-Some Properties Relationships of Non-Alkali Multi-component $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses

Eun-Tae Kang<sup>†</sup>, Tae-Young Yang, and Jong-Hee Hwang\*

Division of Nano & Advanced Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University,  
Engineering Research Institute, Jinju 660-701, Korea

\*Optic & Electronic Ceramics Division, KICET, Seoul 153-801, Korea

(Received December 17, 2010; Revised January 10, 2011; Accepted January 11, 2011)

### 무알칼리 다성분 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 유리의 조성과 몇 가지 물성의 관계

강은태<sup>†</sup> · 양태영 · 황종희\*

경상대학교 나노·신소재공학부, 경상대학교 공학연구원

\*한국세라믹기술원 광·전자세라믹본부

(2010년 12월 17일 접수 ; 2011년 1월 10일 수정 ; 2011년 1월 11일 승인)

#### ABSTRACT

Non-Alkali multicomponent  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses has been designed and analyzed on the basis of a mixture design experiment with constraints. Fitted models for thermal expansion coefficient, glass transition temperature, Young's modulus, Shear modulus and density are as follows:

$$\alpha(^{\circ}\text{C}) = 8.41 \times 10^{-8}x_1 + 5.72 \times 10^{-7}x_2 + 2.13 \times 10^{-7}x_3 + 1.09 \times 10^{-7}x_4 + 1.10 \times 10^{-7}x_5 + 1.15 \times 10^{-7}x_6 + 2.72 \times 10^{-8}x_7 + 2.41 \times 10^{-7}x_8 - 1.08 \times 10^{-8}x_1x_2 + 4.28 \times 10^{-8}x_3x_7 - 2.02 \times 10^{-8}x_3x_8 - 1.60 \times 10^{-8}x_4x_5 - 2.71 \times 10^{-9}x_4x_8 - 2.19 \times 10^{-8}x_5x_6 - 3.89 \times 10^{-8}x_5x_7$$

$$T_g(^{\circ}\text{C}) = 7.36x_1 + 15.35x_2 + 20.14x_3 + 8.97x_4 + 13.85x_5 + 4.22x_6 + 28.21x_7 - 1.44x_8 - 0.84x_2x_3 - 0.45x_2x_5 - 1.64x_2x_7 + 0.93x_3x_8 - 1.04x_5x_8 - 0.48x_6x_8$$

$$E(\text{GPa}) = 2.04x_1 + 14.26x_2 - 1.22x_3 - 0.80x_4 - 2.26x_5 - 1.67x_6 - 1.27x_7 + 3.63x_8 - 0.24x_1x_2 - 0.07x_2x_8 + 0.14x_3x_6 - 0.68x_3x_8 + 0.29x_4x_5 + 1.28x_5x_8$$

$$G(\text{GPa}) = 0.35x_1 + 1.78x_2 + 1.35x_3 + 1.87x_4 + 9.72x_5 + 29.16x_6 - 0.99x_7 + 3.60x_8 - 0.48x_1x_6 - 0.50x_2x_5 + 0.08x_3x_7 - 0.66x_3x_8 + 0.94x_5x_8$$

$$\rho(\text{g/cm}^3) = 0.09x_1 + 0.51x_2 - 4.94 \times 10^{-3}x_3 - 0.03x_4 + 0.45x_5 - 0.07x_6 - 0.10x_7 + 0.07x_8 - 9.60 \times 10^{-3}x_1x_2 - 8.20 \times 10^{-3}x_1x_5 + 2.17 \times 10^{-3}x_3x_7 - 0.03x_3x_8 + 0.05x_5x_8$$

The optimal glass composition similar to the thermal expansion coefficient of Si based on these fitted models is  $65.53\text{SiO}_2 \cdot 25.00\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.00\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2.07\text{ZrO}_2 \cdot 0.70\text{MgO} \cdot 1.70\text{SrO}$ .

**Key words :** Lanthanum aluminosilicate glass, Mixture design, Thermal expansion coefficient, Young's modulus, Glass transition temperature

#### 1. 서 론

유리의 조성으로부터 물성의 예측은 매우 중요하다. 이를 위해 예전의 연구자들은 보고된 자료를 경험적으로 가정식에 적합하였으나 얻어진 계수 값들에 대한 어떠한 통계적 처리도 되어 있지 않으며 이런 방식은 물질이동을 수반하는 물성들에는 효과가 없다고 알려져 있다. Mazurin<sup>1,2)</sup>은 2성분 유리에 대한 물성의 조성 의존성을 보고된 자료들을 활용하여 분석한 결과 통계적 처리를 하였을 시에 가장 신뢰성이 있는 계수 값들을 얻을 수 있다고 하였다. 핵폐기물 고화 유리의 조성을 통계적으로 최적화하기 위한

Chick과 Piepel<sup>3)</sup>의 혼합물 실험계획법의 소개 이후, 다성분 유리의 조성과 물성간의 관계를 유추하기 위해 여러 연구자들<sup>4-7)</sup>에 의해 혼합물 실험계획법이 사용되기 시작되었다.

희토류 aluminosilicate 유리는 높은 유리전이온도, 경도, 탄성을 및 화학적 내구성을 갖고 있다고 알려져 있다.<sup>8,9)</sup> 그러나 이 유리계의 조성과 물성간의 연구는 주로 3성분에 제한되어 있어 본 연구에서는 다성분인  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CaO-MgO-SrO}$  유리계의 조성과 물성간의 관계를 파악하기 위해 통계적인 기법인 실험계획법을 적용하였다. 그 중 제한을 갖는 혼합물 실험계획법에서 성분의 수가 많을 때 실험 수를 효과적으로 줄일 수 있는 선별 혼합물 실험계획법<sup>10)</sup>을 적용하였다. 유리의 조성과 물성간의 관계를 분석하고, 실리콘과 비슷한 열팽창계수를 가지는 조성을 최적화하고자 하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Eun-Tae Kang

E-mail : etkang@gsnu.ac.kr

Tel : +82-55-751-1681 Fax : +82-55-758-1987

**Table 1.** Glass Compositions Determined by Screening Mixture Design

Run	Std	Block	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SrO
3	1	Block 1	62.831	18.662	8.169	2.792	1.777	1.592	1.592	2.585
5	2	Block 1	62.831	18.662	8.169	2.792	1.777	1.592	1.592	2.585
19	3	Block 1	71	15	5	0	0	0	9	0
12	4	Block 1	62	25	5	0	5	0	3	0
8	5	Block 1	60	17	20	0	0	3	0	0
9	6	Block 1	60	15	16	0	0	0	9	0
4	7	Block 1	62.831	18.662	8.169	2.792	1.777	1.592	1.592	2.585
10	8	Block 1	60	25	5	1	0	2	0	7
17	9	Block 1	60	17	20	0	0	0	0	3
15	10	Block 1	61	25	5	0	0	9	0	0
21	11	Block 1	60	25	5	7	0	0	3	0
14	12	Block 1	72	15	5	0	0	0	1	7
6	13	Block 1	60	15	11	0	5	9	0	0
11	14	Block 1	60	15	13	0	5	0	0	7
20	15	Block 1	60	15	5	6	5	0	9	0
7	16	Block 1	60	15	5	13	4	0	3	0
18	17	Block 1	72	15	5	0	5	3	0	0
2	18	Block 1	62.831	18.662	8.169	2.792	1.777	1.592	1.592	2.585
13	19	Block 1	60	15	5	11	0	9	0	0
16	20	Block 1	60	15	5	13	0	0	0	7
1	21	Block 1	62.831	18.662	8.169	2.792	1.777	1.592	1.592	2.585

## 2. 실험 방법

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리의 유리형성범위는 Imaoka<sup>11)</sup>에 의하면  $38 \leq \text{SiO}_2 \leq 69$ ,  $19 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 39$ ,  $8 \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 30(\text{mol}\%)$ 이다. 본 연구에서는 물성 개선 및 제작의 용이성을 위한 점도 조절 등의 이유로 첨가된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaO, MgO 그리고 SrO를 포함하여 다음 범위로 제한하였다:  $60 \leq \text{SiO}_2 \leq 72$ ,  $15 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25$ ,  $5 \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 20$ ,  $0 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 13$ ,  $0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 5$ ,  $0 \leq \text{CaO} \leq 9$ ,  $0 \leq \text{MgO} \leq 9$ ,  $0 \leq \text{SrO} \leq 7$ . Table 1에 이들 조성을 나타내었으며, 랜덤화의 원리에 따라 재배열하였다.

선정된 조성은 SiO<sub>2</sub> (Aldrich, 99.5%), Al(OH)<sub>3</sub> (Aldrich, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content 50~57%), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich, 99.99%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich, 99.99%), ZrO<sub>2</sub> (Aldrich, 99.5%), CaCO<sub>3</sub> (Aldrich, 99%), MgCO<sub>3</sub> (Aldrich, 99%), SrCO<sub>3</sub> (Aldrich, 99.9%)를 사용하여 각 조성으로 평량한 후 에탄올에 섞어 교반기에서 1시간 혼합 후, 120°C에서 12시간 건조하여 뱃치를 만들었다. 이 뱃치를 백금도가니에 담아 전기로에서 1560~1640°C 3~5시간 유지한 후 동판에 부어 순간 압착하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 육안 관찰로 유리화를 판별하였다. 0.3 μm의 세리아로 최종 연마된 시편들을 각 물성 측정에 사용하였다. 밀도는 아르키메데스 원리로 측정하였으며, 사용된 물의 밀도는 측정시의 온도

로 보정하였다. 탄성률과 강성률은 Panametrics 모델 5800 pulser/receiver 장치를 사용하여 pulse echo법으로 측정을 수행하였으며, 이때 X-cut 변조기와 Y-cut 변조기가 각기 적용되어 Tektronix사의 TDS3012 오실로스코프로 종파와 횡파를 측정하였다. 그리고 NETZSCH사의 DIL 402 PC Dilatometer를 사용하여 열팽창계수와 유리전이온도를 구하였으며, 열팽창계수는 200~600°C 온도범위에서 구해졌다.

## 3. 결과 및 고찰

실험 데이터를 2차 회귀모델에 적합화(fitting)시켰다. 성분들의 교호작용에 대한 효과들은 *t*검정(test)하여 통계적으로 유의한 교호작용만을 추출하였다. 열팽창계수는 (SiO<sub>2</sub>×Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×MgO), (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×SrO), (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×ZrO<sub>2</sub>), (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×SrO), (ZrO<sub>2</sub>×CaO), (ZrO<sub>2</sub>×MgO), 밀도는 (SiO<sub>2</sub>×Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (SiO<sub>2</sub>×ZrO<sub>2</sub>), (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×MgO), (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×SrO), (ZrO<sub>2</sub>×SrO), 탄성률은 (SiO<sub>2</sub>×Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×SrO), (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×CaO), (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×SrO), (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×ZrO<sub>2</sub>), (ZrO<sub>2</sub>×SrO) 그리고 전단탄성률은 (SiO<sub>2</sub>×CaO), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×ZrO<sub>2</sub>), (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×MgO), (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×SrO), (ZrO<sub>2</sub>×SrO)의 교호작용만이 유의하였다. 실험 분석은 실험설계의 구축과 회귀모델에의 적합화의 용이성 때문에 조성을 유사(pseudo)조성으로 사용하였으며, 이로부터 얻

**Table 2.** Measured Properties and Values Predicted from Regression Models

Std	$\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha_{\text{pred}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{g, \text{pred}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	E (GPa)	$E_{\text{pred}}$ (GPa)	G (GPa)	$G_{\text{pred}}$ (GPa)	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{\text{pred}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
1	$6.64 \times 10^{-6}$	$6.22 \times 10^{-6}$	834	833	89	89	69	70	3.23	3.24
2	$6.70 \times 10^{-6}$	$6.22 \times 10^{-6}$	833	833	88	89	70	70	3.21	3.24
3	$5.22 \times 10^{-6}$	$6.26 \times 10^{-6}$	824	824	82	82	54	53	2.98	2.98
4	$4.82 \times 10^{-6}$	$4.50 \times 10^{-6}$	811	811	84	84	58	58	2.86	2.84
5	$8.17 \times 10^{-6}$	$8.33 \times 10^{-6}$	834	834	95	95	80	80	3.99	3.98
6	$1.37 \times 10^{-5}$	$1.37 \times 10^{-5}$	827	826	86	86	73	73	3.73	3.73
7	$6.68 \times 10^{-6}$	$6.22 \times 10^{-6}$	830	833	89	89	72	70	3.27	3.24
8	$5.82 \times 10^{-6}$	$5.48 \times 10^{-6}$	855	855	94	94	72	77	3.04	3.04
9	$7.89 \times 10^{-6}$	$7.50 \times 10^{-6}$	873	873	59	59	50	50	2.69	2.69
10	$5.38 \times 10^{-6}$	$5.03 \times 10^{-6}$	867	867	95	95	73	72	2.95	2.95
11	$6.08 \times 10^{-6}$	$5.67 \times 10^{-6}$	846	846	98	98	83	84	3.25	3.26
12	$5.76 \times 10^{-6}$	$5.24 \times 10^{-6}$	824	824	85	85	60	61	3.16	3.15
13	$7.28 \times 10^{-6}$	$6.83 \times 10^{-6}$	828	829	91	91	77	78	3.51	3.52
14	$7.50 \times 10^{-6}$	$7.05 \times 10^{-6}$	844	844	91	91	75	75	3.71	3.71
15	$6.53 \times 10^{-6}$	$6.10 \times 10^{-6}$	832	832	93	92	72	72	3.19	3.19
16	$6.97 \times 10^{-6}$	$6.23 \times 10^{-6}$	865	866	103	103	87	86	3.60	3.60
17	$4.89 \times 10^{-6}$	$4.58 \times 10^{-6}$	847	846	77	77	54	54	2.84	2.84
18	$6.60 \times 10^{-6}$	$6.22 \times 10^{-6}$	836	833	89	89	69	70	3.24	3.24
19	$7.63 \times 10^{-6}$	$7.19 \times 10^{-6}$	847	846	93	93	79	79	3.49	3.48
20	$7.48 \times 10^{-6}$	$7.10 \times 10^{-6}$	850	849	95	95	81	81	3.54	3.54
21	$6.66 \times 10^{-6}$	$6.22 \times 10^{-6}$	831	833	89	89	68	70	3.22	3.24

어진 회귀계수는 실질조성의 값으로 변화시켰다. 이 결과로 얻어진 회귀모델식들은 다음과 같다.

$$\alpha(^{\circ}\text{C}) = 8.41 \times 10^{-8}x_1 + 5.72 \times 10^{-7}x_2 + 2.13 \times 10^{-7}x_3 + 1.09 \times 10^{-7}x_4 + 1.10 \times 10^{-7}x_5 + 1.15 \times 10^{-7}x_6 + 2.72 \times 10^{-8}x_7 + 2.41 \times 10^{-7}x_8 - 1.08 \times 10^{-8}x_1x_2 + 4.28 \times 10^{-8}x_3x_7 - 2.02 \times 10^{-8}x_3x_8 - 1.60 \times 10^{-8}x_4x_5 - 2.71 \times 10^{-9}x_4x_8 - 2.19 \times 10^{-8}x_5x_6 - 3.89 \times 10^{-8}x_5x_7$$

$$T_g(^{\circ}\text{C}) = 7.36x_1 + 15.35x_2 + 20.14x_3 + 8.97x_4 + 13.85x_5 + 4.22x_6 + 28.21x_7 - 1.44x_8 - 0.84x_2x_3 - 0.45x_2x_5 - 1.64x_2x_7 + 0.93x_3x_8 - 1.04x_5x_8 - 0.48x_6x_8$$

$$E(\text{GPa}) = 2.04x_1 + 14.26x_2 - 1.22x_3 - 0.80x_4 - 2.26x_5 - 1.67x_6 - 1.27x_7 + 3.63x_8 - 0.24x_1x_2 - 0.07x_2x_8 + 0.14x_3x_6 - 0.68x_3x_8 + 0.29x_4x_5 + 1.28x_5x_8$$

$$G(\text{GPa}) = 0.35x_1 + 1.78x_2 + 1.35x_3 + 1.87x_4 + 9.72x_5 + 29.16x_6 - 0.99x_7 + 3.60x_8 - 0.48x_1x_6 - 0.50x_2x_5 + 0.08x_3x_7 - 0.66x_3x_8 + 0.94x_5x_8$$

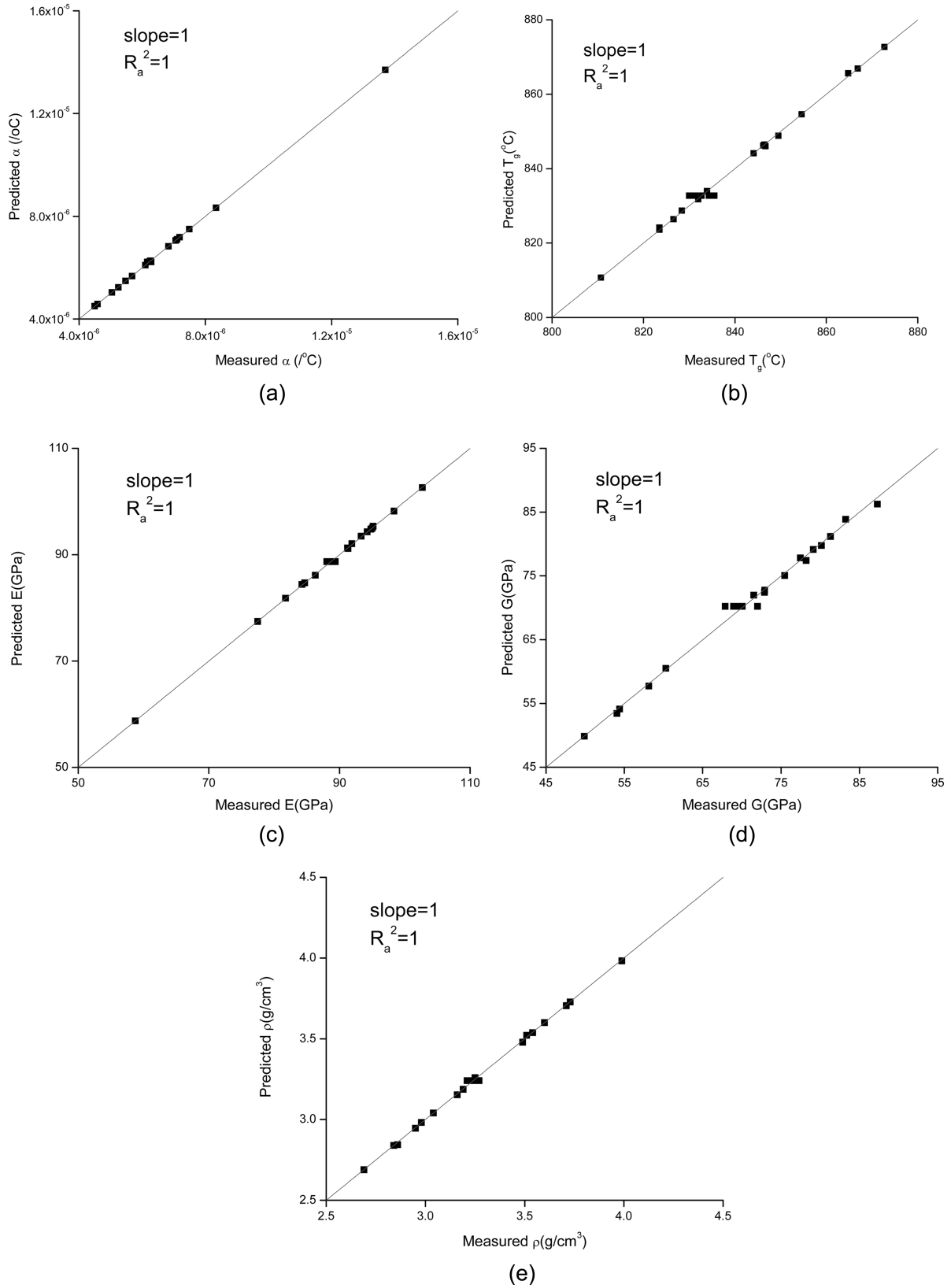
$$\rho(\text{g}/\text{cm}^3) = 0.09x_1 + 0.51x_2 - 4.94 \times 10^{-3}x_3 - 0.03x_4 + 0.45x_5 - 0.07x_6 - 0.10x_7 + 0.07x_8 - 9.60 \times 10^{-3}x_1x_2 - 8.20 \times 10^{-3}x_1x_5 + 2.17 \times 10^{-3}x_3x_7 - 0.03x_3x_8 + 0.05x_5x_8$$

여기서  $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8$ 는 각각 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaO, MgO, SrO의 몰분율이다.

이들 모델로부터 예측된 값들과 실험에 의해 측정된 값

들을 Table 2에 나타내었다. 모든 물성들의 예측값들이 측정값들과 잘 일치함을 보인다. 또한 Fig. 1에서 보이듯 예측값과 측정값의 상호관계는 원점을 지나는 기울기 1인 직선으로 나타내지며, 이로부터 명확한 1:1 대응관계를 추론할 수 있었다.

Table 3에 열팽창계수에 대한 예측된 회귀모델의 통계적 분석을 나타내었다. 결정계수  $R^2$ 은 회귀모델에 의해 설명되는 변동의 양을 나타내는 양으로, 표에서 보이듯 열팽창계수의 회귀모델의 경우  $R^2$ 이 99.98%로 열팽창계수와 조성의 관계식을 잘 대변하고 있음을 보여주고 있다. 유리전이온도, 탄성률, 전단탄성률 그리고 밀도에 대한  $R^2$ 도 각각 99.56%, 99.93%, 99.28% 그리고 99.96%이었으며, 이들 물성의 회귀모델도 조성과 물성의 관계를 잘 대변함을 알 수 있었다. 그러나  $R^2$  값은 회귀모델식의 모수(parameter)의 영향을 받으며, 통계적으로 유의하지 않은 모수를 삽입하여도 그 값이 줄어들지 않고 증가만 한다. 따라서 모수들의 영향을 받지 않은 수정결정계수  $R_a^2$ 이 더 중요한 지표이다. Table 3에서 보이듯 열팽창계수의  $R_a^2$ 는 99.94%이었으며, 유리전이온도, 탄성률, 전단탄성률 그리고 밀도의  $R_a^2$ 도 각각 98.74%, 99.80%, 99.20% 그리고 99.64%로 분석되었다. 이는 편차의 산란이 이들 값



**Fig. 1.** Correlations between (a) measured thermal expansion coefficient and predicted thermal expansion coefficient, (b) measured  $T_g$  and predicted  $T_g$ , (c) measured Young's modulus and predicted Young's modulus, (d) measured shear modulus and predicted shear modulus, and (e) measured density and predicted density.

**Table 3.** Estimated Regression Coefficients for Thermal Expansion Coefficient

Term	Coef.	SE Coef.	T	P	VIF
SiO <sub>2</sub>	3.4 × 10 <sup>-6</sup>	8.20 × 10 <sup>-8</sup>	*	*	3.680
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.4 × 10 <sup>-6</sup>	7.72 × 10 <sup>-8</sup>	*	*	3.409
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.2 × 10 <sup>-6</sup>	6.14 × 10 <sup>-8</sup>	*	*	3.273
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.1 × 10 <sup>-6</sup>	9.23 × 10 <sup>-8</sup>	*	*	5.999
ZrO <sub>2</sub>	7.2 × 10 <sup>-6</sup>	2.23 × 10 <sup>-7</sup>	*	*	9.405
CaO	7.3 × 10 <sup>-6</sup>	9.82 × 10 <sup>-8</sup>	*	*	3.225
MgO	9.8 × 10 <sup>-6</sup>	1.47 × 10 <sup>-7</sup>	*	*	7.359
SrO	7.8 × 10 <sup>-6</sup>	1.28 × 10 <sup>-7</sup>	*	*	4.721
SiO <sub>2</sub> × Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-4.3 × 10 <sup>-6</sup>	9.74 × 10 <sup>-7</sup>	-4.45	0.004	2.965
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × MgO	1.7 × 10 <sup>-5</sup>	3.63 × 10 <sup>-7</sup>	47.18	0.000	3.938
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × SrO	-8.1 × 10 <sup>-6</sup>	5.91 × 10 <sup>-7</sup>	-13.65	0.000	5.788
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × ZrO <sub>2</sub>	-6.4 × 10 <sup>-6</sup>	6.39 × 10 <sup>-7</sup>	-10.02	0.000	4.582
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × SrO	-1.1 × 10 <sup>-6</sup>	4.00 × 10 <sup>-7</sup>	-2.71	0.035	4.139
ZrO <sub>2</sub> × CaO	-8.8 × 10 <sup>-6</sup>	8.45 × 10 <sup>-7</sup>	-10.37	0.000	4.929
ZrO <sub>2</sub> × MgO	-1.6 × 10 <sup>-5</sup>	9.63 × 10 <sup>-7</sup>	-16.16	0.000	6.800

$$S = 4.553775E-08 \quad R^2 = 99.98\% \quad R_a^2 = 99.94\%$$

Coef: Least square estimator of regression coefficient,  
 T: Test statistic, P: p-value, VIF: variance inflation factor,  
 $S = \sqrt{MSE}$  (error mean of squares),  $R^2$ : coefficient of determination,  
 $R_a^2$ : adjusted  $R^2$

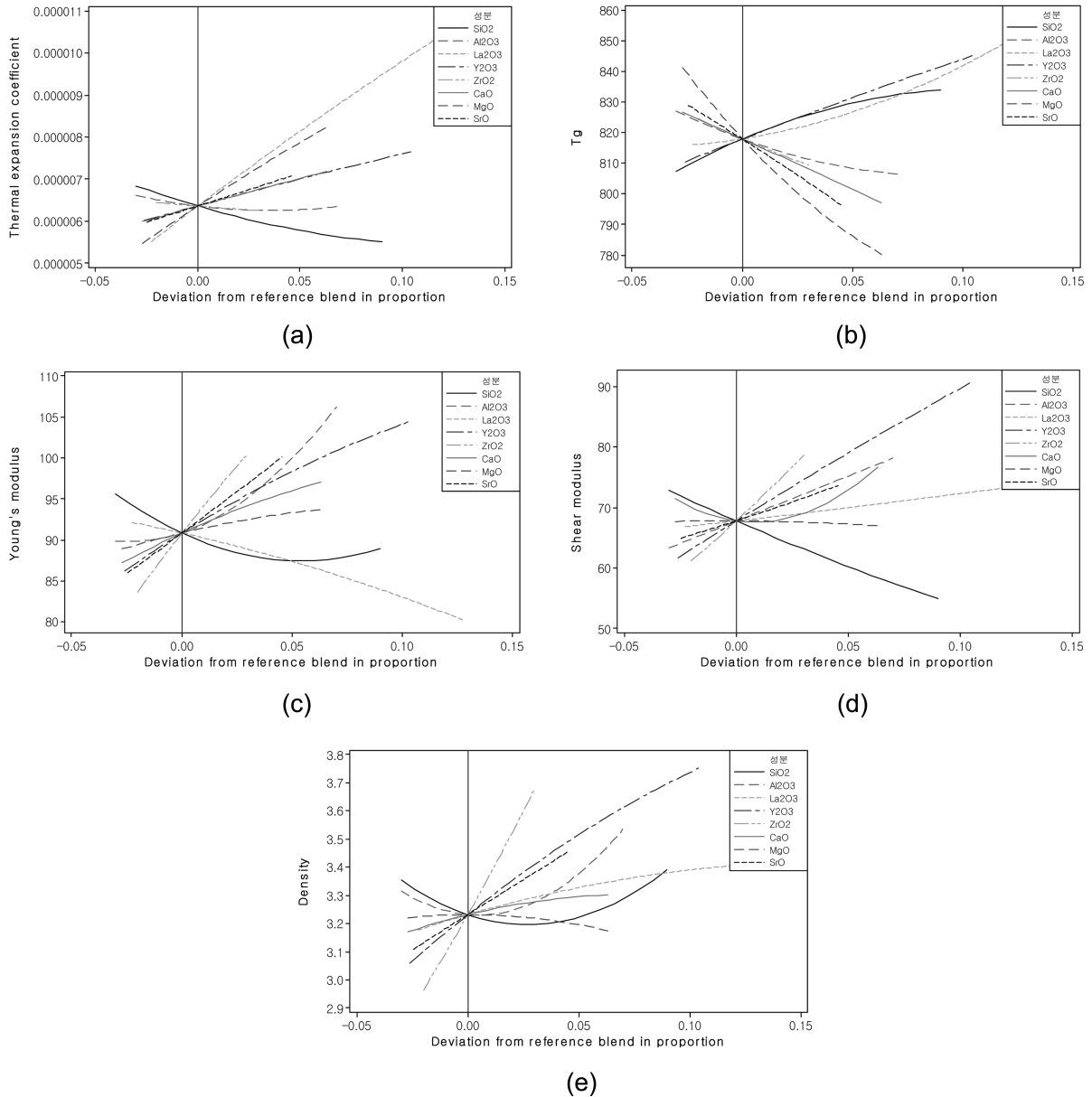
**Table 4.** Analysis of Variance for Thermal Expansion Coefficient

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	13	7.12 × 10 <sup>-11</sup>	7.12 × 10 <sup>-11</sup>	5.09 × 10 <sup>-12</sup>	2452.93	0.000
Linear	7	5.61 × 10 <sup>-11</sup>	1.09 × 10 <sup>-11</sup>	1.56 × 10 <sup>-12</sup>	752.29	0.000
Quadratic	6	1.51 × 10 <sup>-11</sup>	1.50 × 10 <sup>-11</sup>	2.16 × 10 <sup>-12</sup>	1043.36	0.000
Residual error	7	1.24 × 10 <sup>-14</sup>	1.24 × 10 <sup>-14</sup>	2.07 × 10 <sup>-15</sup>	-	-
Lack of fit	3	8.00 × 10 <sup>-14</sup>	8.00 × 10 <sup>-14</sup>	3.80 × 10 <sup>-14</sup>	0.13	0.881
Pure error	4	1.17 × 10 <sup>-15</sup>	1.17 × 10 <sup>-15</sup>	2.92 × 10 <sup>-15</sup>	-	-
Total	20	7.12 × 10 <sup>-11</sup>	-	-	-	-

DF: Degrees of freedom, SS: Sum of squares  
 MS: Mean square, F: Test statistic, P: p-value

들만큼 회귀식에 의해 설명될 수 있음을 나타낸다. 적합한 회귀모델의 계수 예측치의 안정성을 평가하는 다른 통계량으로 VIF (variance inflation factor)가 있다. Marquardt<sup>12)</sup>는 VIF가 10보다 크면 예측치가 좋지 않을 수 있다고 하였다. Table 3에서 보이듯 열팽창계수에 대한 모든 회귀계수에 대한 VIF 값들은 값이 10보다 낮게 나와 회귀모델의 계수 예측치가 안정성을 가진다는 것을 알 수 있었다. 유리전이온도, 탄성률, 전단탄성률 그리고 밀도에 대한 분석에서도 10 미만의 회귀계수들의 VIF 값들이 얻어졌다. Table 4에 열팽창계수의 회귀모델에 대한 분산분석표를 나타내었다. 분산분석표는 F검정을 행하고 이로부터 얻어진 p값을 사용하여 모델의 효과 중 통계적으로 유

의한 효과를 결정하게 해준다. Table 4에서 보이듯 주효과와 교호작용에 대한 회귀계수의 F검정에 대한 p값이 일반적으로 사용되는 유의수준  $\alpha=0.05$ 보다 적으므로 회귀계수들 값이 모두 유의함을 나타낸다. 유리전이온도, 탄성률, 전단탄성률 그리고 밀도에 대한 분산분석도 회귀계수들 값이 모두 유의함을 나타내었다.  $R^2$ , VIF, F검정에 대한 p값은 종속변수인 물성 값들이 독립변수인 성분에 의해 얼마나 잘 설명될 수 있는 가를 나타내는 통계량으로, 회귀모델의 신뢰성을 나타내지는 못한다. 회귀모델의 적합성은 적합결여검정(lack of fit test)에 의해 평가된다. 적합결여는 잔차오차와 반복실험에 의해 나타나는 순수오차의 차로 나타내어진다. 적합결여의 평균 제곱합을 순



**Fig. 2.** Cox response trace plots for (a) thermal expansion coefficient, (b)  $T_g$ , (c) Young's modulus, (d) shear modulus, and (e) density.

수오차의 평균 제곱합으로 나누어 적합결여의  $F$ 값이 결정되고 이의  $p$  값이 유의수준  $\alpha=0.05$ 보다 크면 회귀모델식이 적합성을 가진다고 할 수 있다. Table 4에서 보이듯 열팽창계수에 대한  $p$  값은 0.881로서 열팽창계수의 회귀모델식이 적합함을 나타내었다. 유리전이온도, 탄성률, 전단탄성률 그리고 밀도에 대한 적합결여의  $p$  값도 각각 0.926, 0.790, 0.688 그리고 0.753으로 회귀모델식이 매우 적합함을 나타내었다.

Fig. 2는 실험조성 중 중앙조성을 기준조성으로하여 각 성분이 반응에 미치는 영향을 보여주는 반응계적 그림이다. 그림에서 보여지듯 각 성분들이 각각의 반응값에 서로 다른 효과를 나타낸다. 기준혼합물을 기준으로  $ZrO_2$

함량이 증가할수록 열팽창계수가 감소하며, 사용 가능한 고온과 강도를 대변하는 물성값인  $T_g$ , 탄성률, 전단탄성률은 각각 ( $Y_2O_3$ ), ( $Y_2O_3, ZrO_2, CaO, MgO, SrO$ ), ( $Y_2O_3, ZrO_2, CaO, SrO$ )의 함량이 많아져야 함을 알 수 있다. 또한 동일 부피일 때의 중량을 감안하면  $MgO$ 의 함량이 많아져야 함도 보여준다.

회귀모델은 원하는 물성을 갖는 최적 조성을 얻게 해준다. 적합모델에서 회귀계수의 분산을 최소화하는 D-최적화법<sup>13)</sup>을 적용하여 실험조성영역 내 Si와 비슷한 열팽창계수를 가지는 최적의 조성을 구하였다. 이의 조성은  $65.53SiO_2 \cdot 25.00Al_2O_3 \cdot 5.00La_2O_3 \cdot 2.07ZrO_2 \cdot 0.70MgO \cdot 1.70SrO$  이었으며 이의 열팽창계수, 유리전이온도, 탄성률, 전

단단성률 그리고 밀도는 각각  $3.73 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,  $860^{\circ}\text{C}$ , 82 Gpa, 72 Gpa 그리고  $2.69 \text{ g/cm}^3$ 이었다. 예측 반응 값이 목표 요건에 어느 정도 근접하는 지를 보이는 바람직성(desirability)의 값은 0.999로 매우 높은 값을 보였다.

#### 4. 결 론

제한된 조성범위  $60 \leq \text{SiO}_2 \leq 72$ ,  $15 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25$ ,  $5 \leq \text{La}_2\text{O}_3 \leq 20$ ,  $0 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 \leq 13$ ,  $0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 5$ ,  $0 \leq \text{CaO} \leq 9$ ,  $0 \leq \text{MgO} \leq 9$ ,  $0 \leq \text{SrO} \leq 7$ 를 갖는 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO-SrO 유리에 대하여 조성과 물성간의 관계를 실험계획법 중 선별 혼합물 실험계획법을 도입하여 통계적으로 분석하였다. 열팽창계수, 유리전이온도, 탄성률, 전단탄성률 그리고 밀도는 2차 회귀모델로 매우 잘 묘사되었다. 기준혼합물을 기준으로 ZrO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 열팽창계수가 감소하며, 사용 가능한 고온과 강도를 대변하는 물성값인 T<sub>g</sub>, 탄성률, 전단탄성률은 각각 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaO, MgO, SrO), (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaO, SrO)의 함량이 많아져야 함을 알 수 있었다. 최적화를 통해 Si와 비슷한 열팽창계수를 가지는 예측된 최적의 조성은  $65.53\text{SiO}_2 \cdot 25.00\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.00\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2.07\text{ZrO}_2 \cdot 0.70\text{MgO} \cdot 1.70\text{SrO}$ 이었으며, 예측 반응 값의 바람직성(desirability)은 0.999로 매우 높은 값을 보였다.

#### REFERENCES

1. O. V. Mazurin, M. V. Strel'tsina, T. P. Shvaiko-Shvaik-Ovskaya, and A. O. Mazurina, "Determination of the Most Probable Concentration Dependences of the Properties of Binary Glasses with the Use of the SciGlass Information System," *Glass Physics and Chemistry*, **29** [6] 555-70 (2003).
2. O. V. Mazurin, "Glass Properties: Compliation, Evaluation,

- and Prediction," *J. Non-Cryst. Solids*, **351** 1103-12 (2005).
3. L.A. Chick and G.F. Piepel, "Statistically Designed Optimization of a Glass Composition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [11] 763-68 (1984).
4. M.S. Zolotar and C.A.C. Zavaglia, "Study of the Sol-Gel Processing of Glass-Ceramic Powders in the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-CaF<sub>2</sub> System. I," *J. Non-Cryst. Solids*, **247** 50-7 (1999).
5. R.J. Martin, L.M. Platts, A.B. Seddon, and E.C. Stillman, "The Design and Analysis of a Mixture Experiment on Glass Durability," *Aust. N. Z. J. Stat* **45** [1] 19-27 (2003).
6. E.T. Kang, M.J. Kim, and J.D. Kim, "Relationship Between Ionic Conductivity and Composition of Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses Determined from Mixture Design(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [4] 219-23 (2007).
7. C. Duée, F. Désanglois, I. Lebecq, G. Moreau, A. Leriche, and C. Follet-Houttemane, "Mixture Design Applies to Glass Bioactivity Evaluation in the Si-Ca-Na System," *J. Non-Cryst. Solids*, **355** 943-50 (2009).
8. J.T. Kohli and J.E. Shelby, "Formation and Properties of Rare Earth Aluminosilicate Glasses," *Phys. Chem. Glasses* **32** [2] 67-71 (1991).
9. J. Marchi, D.S. Morais, J. Schneider, J.C. Bressiani, and A.H.A. Bressiani, "Characterization of Rare Earth Aluminosilicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **351** 863-68 (2005).
10. R.D. Snee and D.W. Marquardt, "Screening Concepts and Designs for Experiments with Mixtures," *Technometrics*, **18** 19-29 (1976).
11. M. Miaoka and T. Yamazaki, "Studies of the Glass-formation Range of Silicate Systems. Investigations on the Glass-formation Range, 2," *J. Ceram. Assoc. Japan*, **71** 215-23 (1963)
12. D. W. Marquardt, "Generalized Inverses, Ridge Regression, Biased Linear Estimation and Nonlinear Estimation," *Technometrics*, **12** 591-612 (1970).
13. T. J. Mitchell, "An Algorithm for Construction of 'D-optimal' Experimental Designs," *Technometrics*, **16** 203-10 (1974).