

소듐붕규산염 유리의 표면 구조에 대한 분자 동역학 시뮬레이션 연구

Na Borosilicate Glass Surface Structures: A Classical Molecular Dynamics Simulations Study

권 기 덕(Kideok D. Kwon)^{1*} · Louise J. Criscenti²

¹강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

²미국 샌디아 국립연구소

(Department of Geochemistry, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM 87185, USA)

요약 : 핵폐기물을 고화시키는 재료로 사용하는 붕규산염(borosilicate) 유리의 용해는 지층 처분장에 처리된 고준위 방사성 폐기물의 생태계 유출을 결정할 수 있는 중요한 화학반응이다. 습식 실험에서 유리의 용해속도(dissolution rate)는 유리 화학조성에 의해 크게 좌우되는 것이 관찰된다. 유리의 bulk 구조를 규명한 분광분석 실험에 의하면 유리의 화학조성과 분자수준(molecular-level) 구조(예: SiO₄사면체의 연결 구조와 B 원소의 배위구조) 사이의 상관관계가 존재한다. 따라서 화학조성에 따른 유리 용해도의 차이는 조성에 따른 bulk 내부구조의 변화로 이해되어 왔다. 그런데 유리 표면은 수용액과 계면을 이루면서 용해 과정에서 가장 직접적으로 반응하는 부분이기 때문에, 화학조성에 따른 표면구조 변화에 대한 지식 또한 필요하다. 본 논문에서는 분자 동역학(molecular dynamics, MD) 시뮬레이션을 사용하여 4가지의 다른 화학조성을 가지는 소듐붕규산염 유리(xNa₂O · B₂O₃ · ySiO₂ 화학조성)에 대하여 bulk 구조와 실험으로 얻기 어려운 표면(surface) 구조를 연구하였다. MD 시뮬레이션은 유리 표면의 화학조성과 분자수준 구조가 bulk의 것과 매우 상이한 결과를 보여준다. 본 연구의 MD 시뮬레이션 결과는 화학조성에 따른 유리 용해도(특히 초기 용해과정)는 bulk 구조의 변화보다 유리 표면구조의 변화에 의해 크게 좌우될 수 있다는 표면구조에 대한 이해의 중요성을 역설한다.

주요어 : 붕규산염 유리, 방사성 폐기물 처리, 분자 동역학 시뮬레이션, 유리 용해도, 유리 표면구조

ABSTRACT : Borosilicate glass dissolution is an important chemical process that impacts the glass durability as nuclear waste form that may be used for high-level radioactive waste disposal. Experiments reported that the glass dissolution rates are strongly dependent on the bulk composition. Because some relationship exists between glass composition and molecular-structure distribution (e.g., non-bridging oxygen content of SiO₄ unit and averaged coordination number of B), the composition-dependent dissolution rates are attributed to the bulk structural changes corresponding to the compositional variation. We examined Na borosilicate glass structures by performing classical molecular dynamics (MD) simulations for four different chemical compositions (xNa₂O · B₂O₃ · ySiO₂). Our MD simulations demonstrate that glass surfaces have significantly different chemical compositions and structures from the

*Corresponding author: +82-33-250-8553, E-mail: kkwon@kangwon.ac.kr

bulk glasses. Because glass surfaces forming an interface with solution are most likely the first dissolution-reaction occurring areas, the current MD result simply that composition-dependent glass dissolution behaviors should be understood by surface structural change upon the chemical composition change.

Key words : borosilicate glass, nuclear waste management, molecular dynamics simulations, glass surface structure, composition-dependent glass dissolution

서 론

고준위 방사성 폐기물의 안전한 수송과 저장을 위해 폐기물을 균일한 매트릭스(matrix) 물질 안에 고정(immobilization) 시키는 방법이 사용되고 있다. 특히, 붕규산염 유리(borosilicate glass)는 높은 화학적 내구성(durability)과 다양한 화학원소와의 좋은 섞임성(miscibility)으로 핵폐기물과 같은 방사성 폐기물을 고화시키는 표준 매트릭스 물질로 사용된다(Harrison *et al.*, 2009; Lutze, 1988). 일반적으로 스테인레스스틸 canister 안에 폐기물과 용융된 유리(molten glass)를 함께 부어 폐기물을 고화시킨다(IAEA, 1997). 이런 유리고화 과정(vitrification)으로 만들어진 고준위 방사성 폐기물 패키지(waste package)는 열이 많이 나기 때문에 수십 년에 걸쳐 온도를 떨어뜨린(i.e., 일시 저장) 후, 부식(corrosion)에 강한 금속물질로 덮포장한 형태(overpack)로 수십만 년 이상의 안정성을 기대하며 지층 처분장(geological repository)에 보관한다(i.e., 영구처리).

유리의 풍화는 유리로 고화된 핵폐기물의 안정성을 결정하는 중요한 지구화학 반응이다(Iseghem, 2012). 지층 처분장의 암석에 존재하는 물이 매우 느리게 진행되겠지만 overpack이나 canister를 부식시키기 시작하면, 핵폐기물의 생태계 환경 유출은 폐기물의 매트릭스인 유리의 용해반응(dissolution)에 의해 크게 좌우된다. 따라서 용해에 강한 재료 개발이 필요한데, 유리의 용해기작(dissolution mechanism)에 대한 이해는 유리 재료 개발에 중요한 기초 지식이 될 수 있다. 또한 폐기물의 안전한 저장을 위한 설계와 디자인에는 오랜 시간 동안 유리가 어떻게 용해되는가에 대한 예측이 필요한데, 이 예측은 주로 이론적인 geochemical 또는 conceptual 모델링을 이용한다(Frugier *et al.*, 2008; Grambow and Müller, 2001). 유리 용해 예측 모델링은 물론 신뢰할 수 있어야 하며, 이를 위해서는 용해기작에 대한 매우 정확한 지식이 필요하다.

붕규산염 유리의 용해속도는 화학조성에 따라 매우 다르게 나타날 수 있다. 예를 들면, 붕규산염 유

리의 화학조성은 $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ 과 $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ 의 두 비율로 나타낼 수 있는데(Dell *et al.*, 1983; Yun and Bray, 1978), 용해실험(pH 9, 40°C)에서 $R = 1$, $K = 6$ 화학조성을 가지는 유리는 $R = 1$, $K = 4.7$ 화학조성을 가지는 유리보다 약 50배 정도 빠른 용해속도를 보인다(Windisch *et al.*, 2011). Windisch *et al.* (2011)은 이런 용해 속도의 차이를 화학조성에 따른 유리의 bulk 구조에서의 변화와 관계를 지어 설명하였다. 이는 핵자기공명 분광분석이나 라만(Raman) 분광분석과 같은 유리의 bulk 구조를 규명할 수 있는 실험으로부터 SiO_4 unit의 non-bonding oxygen (NBO)의 비율과 붕소의 배위수(coordination number) 비율이 화학조성에 따라 다르게 관찰되는데(Du and Stebbins, 2005; Pierce *et al.*, 2010; Windisch *et al.*, 2011), 유리 내부의 SiO_4 사면체의 연결 정도(Q^3 비율 vs. Q^4 비율)와 붕소의 배위결합 수(3 배위수 vs. 4 배위수)는 원자와 원자 사이의 결합이 끊어지는 용해과정에 크게 영향을 줄 수 있기 때문이다. 그런데 유리의 용해(특히 초기 단계의 용해)는 수용액과 계면을 이루는 유리 표면구조에 의하여 그 속도가 결정될 수 있기 때문에 유리 표면구조에 대한 이해가 필요하다. 그러나 유리 bulk 구조에 비하여 현재 분광분석 실험에서는 그 표면구조가 bulk와 어떻게 다른지 명확히 규명되어 있지 않다.

본 논문에서는 전산광물학(computational mineralogy) (Cygan and Kubicki, 2001), 특히 원자 수준의 분자 동역학(classical molecular dynamics, MD) 시뮬레이션(Frenkel and Smit, 2002)을 사용하여 소듐붕규산염 유리 표면구조가 bulk구조와 어떻게 다른지 조사하였다. 양자역학 계산과는 달리 분자 동역학은 원자와 원자 사이의 상호작용을 나타내는 쌍포텐셜(pairwise potential)을 사용한다. 포텐셜을 기반으로 주어진 시스템의 원자들에 미치는 힘을 계산하고, 고전역학인 뉴턴 운동방정식을 수치 계산으로 풀어서 시간에 따른 원자들의 위치를 구하고, 통계열역학을 이용하여 시스템의 원자 수준의 구조뿐 아니라 열역학적 성질과 반응 동역학적 성질을

계산한다. 실험에서 유리는 여러 온도에 걸친 급냉각을 통하여 얻게 되는데, 분자 동역학은 실험의 급냉각 과정을 그대로 모사할 수 있어 유리구조 연구에 널리 사용된다(Criscenti *et al.*, 2011). 소듐붕규산염 유리에서 B 원소는 그 화학조성에 따라 삼각형(trigonal) 배위(III^B)와 사면체(tetrahedral) 배위(IV^B)가 서로 다른 비율로 존재하는데(Dell *et al.*, 1983; Yun and Bray, 1978), 화학조성에 따른 소듐붕규산염 유리의 구조를 재현할 수 있는 분자 동역학 포텐셜이 많지 않다. 본 연구에서는 최근 Kieu *et al.* (2011)에 의해 개발된 Buckingham 스타일의 포텐셜을 사용하였다.

본 연구의 궁극적인 목표는 수용액과 계면을 이루고 있는 유리 표면구조가 화학조성에 따라 어떻게 다른지 규명하는 데 있다. 이 논문에서는 분자 동역학 시뮬레이션을 사용하여 진공 상태에서 파면된 소듐붕규산염 유리의 표면(fractured surface) 구조를 bulk 구조와 비교 조사하고, 유리 용해에 대한 화학적 안정성에 대하여 논의한다.

연구 방법

분자 동역학 시뮬레이션

원자들 간의 상호작용은 최근 Kieu *et al.* (2011)이 발표한 Buckingham 스타일의 Guillot-Sator 포텐셜(Guillot and Sator, 2007)을 기반으로 하는 식 (1)과 같은 짝포텐셜을 사용하였다:

$$U(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (\text{식 1})$$

각 항은 순서대로 long-range Coulombic 상호작용, short-range repulsion, 그리고 dispersion을 나타내며, r_{ij} 은 원자 i 와 원자 j 간의 거리, z_i 는 원자 i 의 점전하, 그리고 $A_{ij}, \rho_{ij}, C_{ij}$ 는 원자 i 와 j 사이의 repulsion과 dispersion 힘(force)을 나타내는 데 필요한 파라미터이다. 이 포텐셜의 특징 중 하나는 유리의 화학조성과 구조의 관계를 설명하는 Yun, Dell and Bray 모델(Dell *et al.*, 1983; Yun and Bray, 1978)을 바탕으로 $z_i, A_{ij}, \rho_{ij}, C_{ij}$ 파라미터가 유리의 화학조성인 $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ 와 $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ 비율에 따라 다른 값을 가진다는 것이다. [자세한 파라미터 계산 방법은 Kieu *et al.* (2011)을 참고]

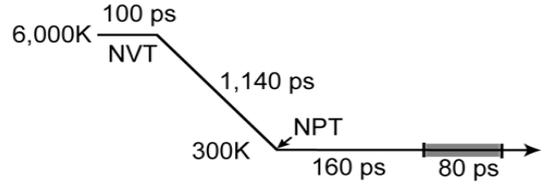


Fig. 1. Procedure of MD simulations used to generate Na borosilicate glass structures (not scaled, see the text for details).

파라미터 사용에 주의할 점은 Kieu *et al.* (2011) 논문의 표 3에서 O와 O 사이의 상호작용에 대한 C_{ij} 파라미터의 바른 값은 $85.1321 \text{ ev}/\text{\AA}^6$ 이며, B과 O 사이 상호작용에 대한 ρ_{ij} 와 C_{ij} 의 값이 리포트 되어 있지 않지만 바른 값은 각각 0.124 \AA 과 $35.0019 \text{ ev}/\text{\AA}^6$ 이다[Kieu *et al.* (2011)의 저자와 직접 확인하였음].

본 연구의 모든 분자 동역학 시뮬레이션은 미국 Sandia National Laboratories의 LAMMPS 코드 (Plimpton, 1995)를 사용하였다. 뉴턴의 운동방정식을 적분하여 원자들의 위치와 속도 변화를 구하는 데는 1 펨토초(10^{-15} sec)의 시간 간격(time step)으로 velocity-Verlet 알고리즘을 사용하여 계산하였다 (Frenkel and Smit, 2002 참고). 원자와 원자 간의 상호작용 계산은 11 \AA cut-off distance 내에서만 계산하였고, 주기적인 유리 모델의 long-range electrostatic 상호작용 계산을 위해서는 particle-particle particle-mesh (PPPM) solver (Hockney and Eastwood, 1988)를 사용하였다(accuracy = 10^{-4}).

유리의 Bulk구조와 표면구조 시뮬레이션

소듐붕규산염 유리의 bulk 모델은 reedmergerite 광물의 단위포를 이용, 입방체 셀 안에 총 1,004개 또는 1,005개의 Si, B, O과 Na 원자를 사용하여 여러 화학조성(표 1)을 나타내었다. 맨 처음 유리 모델의 원자 위치는 무작위로 배열하였지만, 구조적 memory effect를 제거하기 위해 6,000 K 온도에서 100,000 스텝 동안 NVT (일정한 원자수, N; 일정한 부피, V; 일정한 온도, T) 조건의 ensemble을 사용하여 유리 구조에 대한 샘플링을 하였다(그림 1). 그리고 유리 모델을 6,000 K에서 300 K까지 1,140,000 스텝 동안 NVT 시뮬레이션으로 냉각시켰다. 이는 5 K/ps ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ sec}$)의 냉각속도에 해당한다(Afify and Mountjoy, 2009; Pedone, 2009).

Table 1. MD-simulated glass bulk composition and their structural parameters. $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ and $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$. *C.N.* = coordination number

Glass	SiO ₂ (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	Na ₂ O (mol%)	<i>R</i>	<i>K</i>	<i>C.N.</i> of B		Density (g/cm ³)	
						MD	Y&B ^a	MD	EXP [*]
G0	69.50	30.50	0	0	2.28	3.0	3.0	2.01 (±0.04)	2.04
G12	59.66	28.14	12.20	0.43	2.11	3.42	3.43	2.39 (±0.04)	2.37
G14	67.73	18.04	14.23	0.80	3.74	3.62	3.73	2.44 (±0.02)	2.45
G30	55.30	14.71	29.99	2.04	3.73	3.65	3.62	2.52 (±0.03)	2.54

* Yun, Dell and Bray model and experimental data (Kieu *et al.*, 2011 and references therein).

생각된 유리 모델은 NPT(일정한 원자수, N; 일정한 압력, P; 일정한 온도, T) 조건 시뮬레이션을 이용하여 1 atm 압력과 300 K에서 160,000 스텝 동안 구조적 평형을 얻었다. 추가로 80,000 스텝 동안 NPT 시뮬레이션으로 얻은 원자들의 운동궤적(trajecory) 결과를 구조 분석에 사용하였다.

유리 표면연구에서는 $R = 0.80$, $K = 3.74$ 화학조성을 가지는 소듐붕규산염 유리(G14, 표 1 참고)만 시뮬레이션하였다. NPT 시뮬레이션으로부터 얻은 운동궤적에서 내부 압력이 “0”에 가장 가까운 bulk 유리 구조를 선택하여 그 입방체의 *a-b* plane과 평행하게 cleave한 다음, 그 표면 위에 20 Å 두께의 진공 공간(vacuum space)을 더하여 총 $23.35 \times 23.35 \times 43.35$ Å의 박스 형태의 주기적 셀(periodic cell)을 준비하였다. 유리 표면은 분자 동역학 유리 구조연구에서 널리 사용하는 방법(Feuston and Garofalini, 1989)을 따라 다음과 같이 구조이완(structural relaxation)을 시켰다. 먼저 NVT 시뮬레이션으로 주기적 셀을 1,000 K에서 160,000 스텝 동안 가열한 다음, 10 K/ps의 속도로 300 K까지 냉각시키고, 300 K에서 시스템 평형을 위해 100,000 스텝 시뮬레이션 후 추가로 100,000 스텝 동안의 시뮬레이션한 결과를 분석하였다. 표면 시뮬레이션에서 유리 slab 모델 두께의 밑 1/4에 해당하는 원자들($c = 0$ 에서 4.67 Å에 속하는 원자들)은 고정된 위치를 사용하였다. 유리 표면구조에 대한 시뮬레이션 결과는 bulk 유리 모델에서 *c* 축을 따라 *a-b* plane에 평행한 서로 다른 4개의 표면구조의 평균값(i.e., 100,000-스텝 운동궤적 4개의 평균값)을 사용하였다.

Table 2. Structural parameters of reedmergnerite (NaBSi₃O₈)

Structural parameters	Current MD	EXP*
<i>a</i> (Å)	7.41	7.92
<i>b</i> (Å)	12.66	12.50
<i>c</i> (Å)	6.80	6.89
α, β, γ	93.0, 115.7, 91.9	93.4, 116.3, 92.0
<i>d</i> (Si-O)	1.60	1.62
<i>d</i> (B-O)	1.47	1.49
<i>d</i> (Na-O)	2.60	2.52
\angle (O-Si-O)(°)	109.41	109.29
\angle (O-B-O)(°)	109.46	109.55
\angle (Si-O-Si)(°)	145.51	142.92
\angle (Si-O-B)(°)	135.83	135.61
Density (g/cm ³)	2.83	2.68

* Single crystal X-ray diffraction data from Downs *et al.* (1999).

결과 및 토의

소듐붕규산염 광물(Reedmergnerite, NaBSi₃O₈)의 결정구조

유리의 원자 구조에 대한 실험적인 데이터는 결정질 광물에 비해서 제한적이기 때문에 소듐붕규산염 광물인 reedmergnerite 결정구조에 대한 구조최적화를 통하여 Kieu *et al.* (2011)의 포텐셜의 정확도를 검사하였다. Reedmergnerite는 3차원 망상구조를 가지는 텍토규산염(tectosilicate) 광물인 장석(feldspar) 그룹에 속하며 4배위수(coordination num-

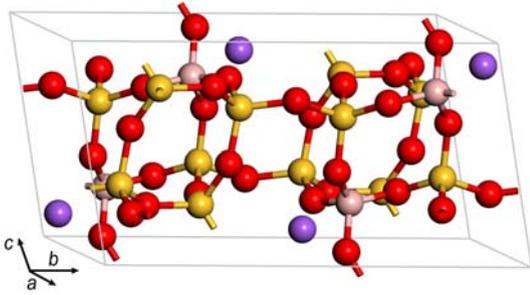


Fig. 2. Unit cell structure of reedmergnerite obtained from MD simulations. Red = O; Yellow = Si; Purple = Na; Pink = B.

ber, $C.N.$)를 가지는 사면체 Si 사이트에 Si : B의 비율이 3 : 1인 구조를 가진다(그림 2). 구조최적화 결과를 실험 결과와 비교했을 때 a 축의 크기와 Na-O 거리는 대략 3~6% 정도의 오차를 보여 주지만, 대부분의 구조 파라미터(structural parameters)의 경우 1% 이내의 오차에서 실험 결과를 재현할 수 있었다(표 2). 유리 모델 구조의 시뮬레이션에서도 비슷한 정확도가 기대된다.

소듐붕규산염 유리의 Bulk 구조

분자 동역학 시뮬레이션으로 얻은 붕규산염 유리의 구조(그림 3)는 실험 결과와 일치한다. 특히, B의 배위수($C.N.$)에 대한 시뮬레이션 결과는 $[Na_2O]$ 함량의 증가에 따라 사면체(tetrahedral) 배위를 지닌 B($C.N. = 4$, ^{IV}B)의 양이 증가하다가 감소하는 비선형적인 경향의 실험 결과와 일치한다(Dell *et al.*, 1983; Yun and Bray, 1978). 그림 4A는 분자 동역학 시뮬레이션으로 계산한 유리의 B-O 결합거리(d_{B-O})를 나타내는데, 약 1.39 Å과 1.45 Å을 중심으로 쌍봉형(bimodal)의 분포를 보인다. 각각의 최대값은 평면 삼각형 배위를 가지는 B($C.N. = 3$, ^{III}B)과 사면체 ^{IV}B 의 상대적인 양을 나타낸다. 그림 4B는 산소와 붕소 간의 결합각($\angle O-B-O$) 분포를 나타내는데, 결합각 109°와 120°에서의 최대값은 각각 ^{IV}B 과 ^{III}B 의 상대적인 양을 나타낸다. 참고로 ^{III}B 로만 이루어진 B_2O_3 결정(공간군 $P3_121$ 대칭)의 d_{B-O} 와 $\angle O-B-O$ 는 각각 1.36~1.38 Å과 116~123°이며(Effenberger *et al.*, 2001), ^{IV}B 로 이루어진 reedmergnerite의 경우 d_{B-O} 와 $\angle O-B-O$ 는 1.46~1.49 Å과 106~112°이다(Downs *et al.*, 1999). 결합거리와 결합각 분포로부터 각각 최대값을 비교하

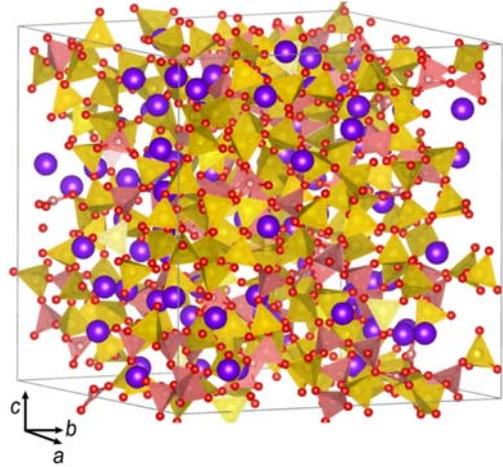


Fig. 3. Snapshot of MD simulations for Na borosilicate glass ($R = 0.8$ and $K = 3.74$, G14). Purple = Na; Yellow = Si tetrahedron; Pink = B triangle or B tetrahedron.

면, 유리 G0 ($R = 0$)은 100% ^{III}B 만 존재하지만, 유리 G12 ($R = 0.43$)와 G14 ($R = 0.80$)에서 ^{IV}B 의 양은 약 42%와 62%로 점점 증가하다가 유리 G30 ($R = 0.43$)에서는 ^{IV}B 의 양이 약 65%로 소듐 양의 증가에 비하여 상대적으로 둔화하는 경향을 보인다. B 원자의 평균 $C.N.$ 는 각각 3.0(G0), 3.42(G12), 3.62(G14), 3.65(G30)로서 Yun, Dell and Bray 모델 계산 결과와도 일치한다(표 1). 평균 B-O 결합거리는 1.36(G0), 1.42(G12), 1.45(G14), 1.41(G30) Å로 실험값(Kieu *et al.*, 2011내의 참고문헌)과 일치하며 소듐붕규산염 유리의 소듐 함량과 ^{IV}B 비율 사이의 비선형 경향을 잘 나타낸다.

화학조성에 따라 다양한 결합거리와 결합각을 보여주는 붕소와는 달리, Si의 경우 실험결과에서처럼(Grimley *et al.*, 1990) 화학조성과 관계없이 평균 1.61 Å의 일정한 Si-O 결합거리(그림 2A)와 사면체 109.5°의 일정한 O-Si-O 결합각을 가진다. Si-O-Si 결합각은 145°의 평균값을 가지고, 약 140°와 160°를 중심으로 매우 광범위한 분포를 보여준다. 유리의 결합각을 비교했을 때, Na이 포함된 유리는 160°보다는 약 140°에서 더 많은 Si-O-Si 결합각이 관찰된다. 실험에서는 120~180°의 넓은 분포에 약 144°에서 Si-O-Si 결합각의 최대값을 갖는다(Mozzi and Warren, 1969).

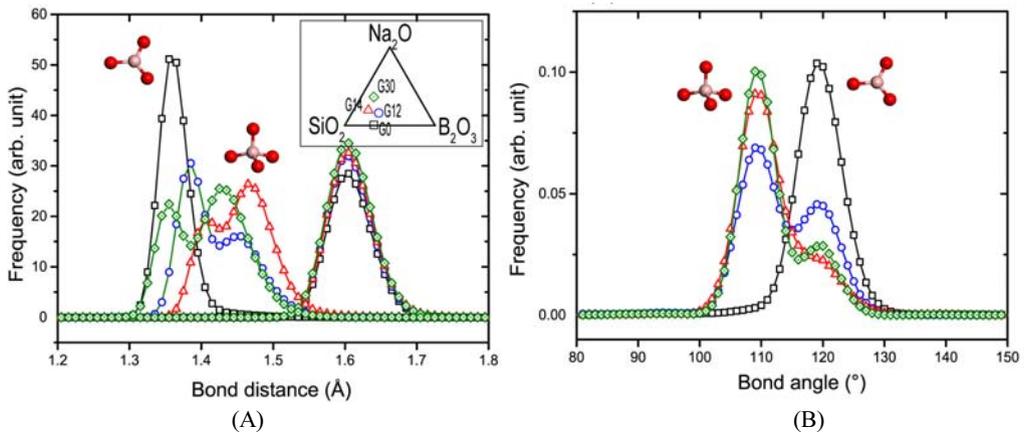


Fig. 4. Distribution of (A) B-O and Si-O bond distances and (B) O-B-O bond angles of MD-simulated glasses. Triangular diagram in (A) represents the chemical composition of simulated glasses.

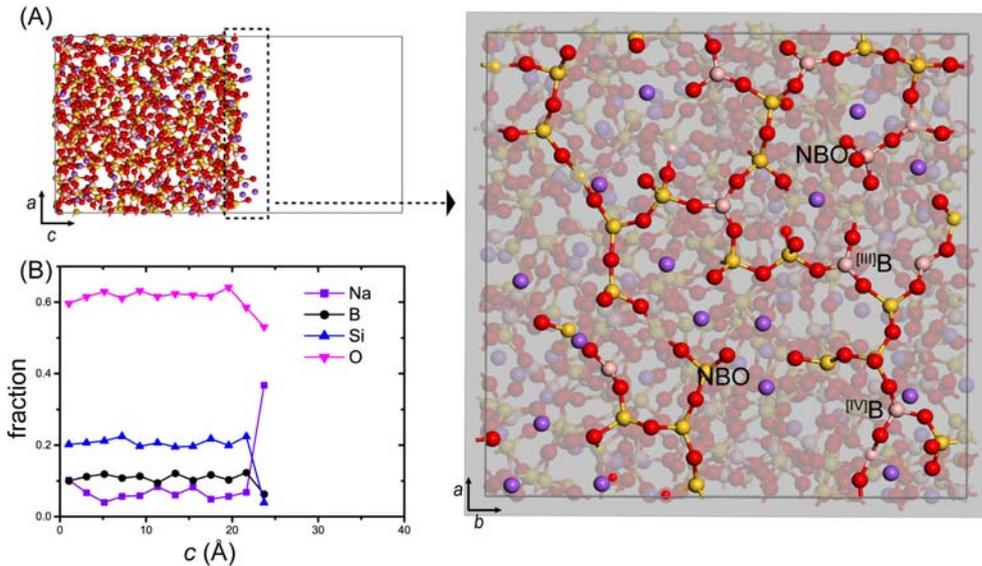


Fig. 5. (A) Snapshot of MD simulations for glass (G14) surface slab model and its top view of the surface slicing the top 3.5 Å portion (dotted line area). NBO: non-bridging oxygen. ^[III]B: 3-coordinated B; ^[IV]B: 4-coordinated B. (B) Profile of atomic fraction (the number of specific atoms to the total number of atoms) across the slab model. Each datum in (B) is the averaged value of 2 Å thick slice of the slab throughout the whole MD trajectories of 4 different surfaces. Red = O; Yellow = Si; Purple = Na; Pink = B.

소듐붕규산염 유리의 표면구조

광물 표면과는 달리 유리(G14)의 표면(그림 5A)은 매끈하기 보다는 Si와 B의 framework 사이에 다양한 크기의 공간을 가진 울퉁불퉁한 원자의 배열을 보인다. 이는 H⁺ (또는 H³O⁺)와 같은 이온이나 분자가 유리 표면 깊숙한 곳의 원자들과도 반응이

잘 일어날 수 있는 구조라 할 수 있다. 특히, Na⁺은 Si사면체 또는 B사면체의 non-bridging oxygen (NBO, 비연결 산소)과 약 2.4~2.5 Å의 원자간 거리를 가지고 유리 bulk 보다는 표면에서 상대적으로 높게 분포한다. 이는 Si-O-Si bridging oxygen (BO, 연결 산소)가 표면에서 O-Si 결합의 단절로 생긴 NBO의 전하를 보완(compensation)하기 위해 Na⁺

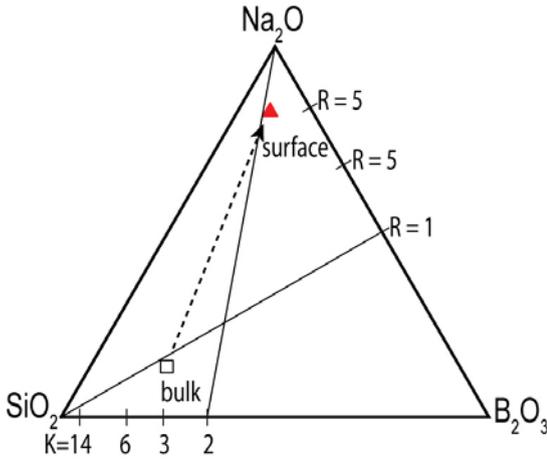


Fig. 6. Triangular diagram showing the chemical composition difference between the bulk (open square) and the surface (solid triangle) of simulated glass (G14). $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ and $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$.

이 표면 위로 이동한 것으로 이해할 수 있다(Tilocca, 2010; Tilocca and Cormack, 2009). 유리 표면의 소듐 이온이 수용액의 H^+ (또는 H_3O^+)와 이온치환이 되면, H^+ 이 유리 표면의 Si-O-Si 또는 Si-O-B network 결합을 끊어 유리를 용해시키는 역할을 할 수 있다(Jallot *et al.*, 2001). 또한 표면에서 Na^+ 침출은 유리 표면에 “gel layer”로 알려진 hydrated alteration layer (Cailleteau *et al.*, 2008; Gin *et al.*, 2001) 도 생성시킬 수 있다.

유리의 표면은 bulk와는 매우 다른 화학조성과 원자 구조를 가진다. 정량적으로 유리 slab 모델의 깊이에 따른 화학조성을 비교하면(그림 5B), bulk ($5 \text{ \AA} < c < 15 \text{ \AA}$)에서는 거의 일정한 원자비율을 가지지만 표면($c > 15 \text{ \AA}$)에 가까울수록 Si, B, O의 비율에 비하여 Na의 비율이 월등히 높게 나타난다. 표면의 화학조성($R = 5.85$, $K = 1.23$)은 bulk의 화학 조성($R = 0.80$, $K = 3.74$)과는 매우 상이하다(그림 6). 보다 많은 NBO의 형성뿐 아니라, 붕소의 배위 구조 또한 ^{IV}B 의 양이 약 50%로 bulk (62%)와 차이를 보인다. Windisch *et al.* (2011)에 의하면, bulk 화학조성에서 근소한 차이를 보이는 소듐붕규산염 유리가 용해속도(dissolution rate) 실험에서 매우 다른 결과를 가질 수 있다. 이런 용해속도의 경향은 화학조성(R과 K비율)과 유리의 평균적인 bulk 구조의 특징(e.g., Si Q^3 content, B coordination num-

ber)사이의 상관 관계로(Dell *et al.*, 1983; Yun and Bray, 1978) 이해되고 있다(Windisch *et al.*, 2011). 그런데 유리 표면은 용해에 가장 먼저 반응하는 부분으로 표면구조는 유리 용해속도, 특히 초반 용해 속도에 큰 영향을 줄 수 있다. 따라서 유리 표면은 bulk와는 전혀 다른 화학조성과 구조를 가질 수 있다는 본 분자 동역학 시뮬레이션 결과는 화학조성에 따른 유리 용해도 변화에 대한 이해는 유리 표면 구조의 변화에 대한 지식이 필요하다는 것을 의미한다.

본 연구에서 수행된 분자 동역학 시뮬레이션은 유리 표면에 물 분자가 포함되거나 수화된 표면이 아닌 dry한 유리 표면이다. 좀더 정확하게는 진공 상태에서 파면된(fractured) 표면을 나타낸다. 따라서 수용액상에서의 표면을 고려한다면 본 연구 결과는 제한된 정보일 수 있다. 예를 들면, dry한 유리 표면의 under-coordinated Si는 전하의 밸런스를 이루기 위해서 많은 Na 이온이 유리 표면으로 이동하게 하였지만, Si가 수산기(OH)로 결합이 된(fully-coordinated) 유리 표면에서는 dry한 유리 표면과 비교하여 표면의 Na^+ 분포가 크지 않을 수 있다. 그러나, 바이오 유리 용해에 관한 양자화학-기반의 동역학 (Tilocca and Cormack, 2009) 연구 결과처럼, Na^+ 은 network former인 Si, B, O 원자에 비하여 이동성이 상당히 크기 때문에, 수화된 표면에서도 bulk에 비하여 유리 표면에 Na^+ 이 상대적으로 많이 축적될 것이라 예상할 수 있다. 본 논문에서는 한 화학조성(G14)에 대한 표면을 연구하였지만, 여러 bulk 화학조성에 따른 dry한 유리 표면의 구조와 그 표면 화학조성에 대한 연구가 필요하며, 나아가 표면이 수화되었을 때는 그 표면 구조와 조성이 어떻게 변화하는 지에 대한 연구가 필요하다.

사 사

본 연구는 U.S. Department of Energy, Nuclear Energy Advanced Modeling and Simulation Integrated Performance and Safety Codes Program과 2012년 강원대학교 학술연구 조성비로 수행되었다. Sandia National Laboratories is a multi-program laboratory managed and operated by Sandia Corporation, a wholly owned subsidiary of Lockheed Martin Corporation, for the U.S. Department of Energy’s National Nuclear Security Administration under contract DE-AC04-94AL85000. 원고의 완성도를 높이는 데 도움을 주신 익명의 심사자에게 감사드린다.

참고문헌

- Afify, N.D. and Mountjoy, G. (2009) Molecular-dynamics modeling of Eu^{3+} -ion clustering in SiO_2 glass. *Physical Review B*, 79, 024202.
- Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, P., and Spalla, O. (2008) Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature Materials*, 7, 978-983.
- Criscenti, L.J., Schultz, P.A., Steefel, C., Zapol, P., and Bourg, I. (2011) Progress toward bridging from atomistic to continuum modeling to predict nuclear waste glass dissolution. Sandia Report, SAND 2011-8250.
- Cygan, R.T. and Kubicki, J.D. (2001) Molecular Modeling Theory: Applications in the Geosciences, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 42, Mineralogical Society of America, Washington, DC, p. 531.
- Dell, W.J., Bray, P.J., and Xiao, S.Z. (1983) ^{11}B NMR-studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses of high soda content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58,1-16.
- Downs, R.T., Yang, H., Hazen, R.M., Finger, L.W., and Prewitt, C.T. (1999) Compressibility mechanisms of alkali feldspars: New data from reedmergnerite. *American Mineralogist*, 84, 333-340.
- Du L.S. and Stebbins J.F. (2005) Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution ^{11}B , ^{27}Al and ^{17}O NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 3508-3520.
- Effenberger, H., Lengauer, C.L., and Parthé, E. (2001) Trigonal B_2O_3 with higher space-group symmetry: Restuls of are evaluation. *Monatshefte für Chemie*, 132, 1515-1517.
- Feuston, B.P. and Garofalini, S.H. (1989) Topological and bonding defects in vitreous silica surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 91, 564-570.
- Frenkel, D. and Smit, B. (2002) Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications (2nded.). Academic, SanDiego, CA.
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.E., Jollivet, P., Ayrat, A., De Windt, L., and Santarini, G. (2008) SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials*, 380, 8-21.
- Gin, S., Ribet, I., and Couillard, M. (2001) Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions. *Journal of Nuclear Materials* 298, 1-10.
- Grambow, B. and Müller, R. (2001) First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials*, 298, 112-124.
- Grimley, D.I., Wright, A.C., and Sinclair, R.N. (1990) Neutron scattering from vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 119, 49-64.
- Guillot, B. and Sator, N. (2007) A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: Low pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1249-1265.
- Harrison, M.T., Dunnett, B.F., Morgan, S., Scales, C.R., and Small, J.S. (2009) International research on vitrified HLW long-term behaviour: state of the art. National Nuclear Laboratory, (09) 8864.
- Hockney, R.W. and Eastwood, J.W. (1988) Computer Simulation Using Particles. Taylor & Francis, New York, NY.
- IAEA (1997) Characterization of radioactive waste forms and packages.
- Iseghem, P.V. (2012) Corrosion issues of radioactive waste packages in geological disposal systems, in: Féron, D. (Ed.), Nuclear Corrosion Science and Technology. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, pp. 939-987.
- Jallot, E., Benhayoune, H., Kilian, L., Josset, Y., and Balossier, G. (2001) An original method to assess short-term physicochemical reactions at the periphery of bioactive glass particles in biological fluids. *Langmuir*, 17, 4467-4470.
- Kieu, L.H., Delaye, J.M., Cormier, L., and Stolz, C. (2011) Development of empirical potentials for sodium borosilicate glass systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 3313-3321.
- Lutze, W. (1988) Silicate glasses in: Lutze, W., Ewing, R.C. (Eds.), Radioactive Wasteform for the Future. North Holland, Amsterdam, pp. 1-192.
- Mozzi, R.L. and Warren, B.E. (1969) Structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 164-172.
- Pedone, A. (2009) Properties Calculations of Silica-Based Glasses by Atomistic Simulations Techniques: A Review. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 20773-20784.
- Pierce, E.M., Reed, L.R., Shaw, W.J., McGrail, B.P., Icenhower, J.P., Windisch, C.F., Cordova, E.A., and Broady, J. (2010) Experimental determination of the effect of the ratio of B/Al on glass dissolution along the nepheline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)-malinkoite (NaBSi_3O_8) join. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 2634-2654.
- Plimpton, S. (1995) Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics. *Journal of Computational*

- Physics, 117, 1-19.
- Tilocca, A. (2010) Sodium migration pathways in multi-component silicate glasses: Car-Parrinello molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 133, 014701.
- Tilocca, A. and Cormack, A.N. (2009) Surface Signatures of Bioactivity: MD Simulations of 45S and 65S Silicate Glasses. *Langmuir*, 26, 545-551.
- Windisch, C.F., Pierce, E.M., Burton, S.D., and Bovaird, C.C. (2011) Deep-UV Raman spectroscopic analysis of structure and dissolution rates of silica-rich sodium borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 2170-2177.
- Yun, Y.H. and Bray, P.J. (1978) Nuclear magnetic-resonance studies of glasses in system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 27, 363-380.
-
- 접수일(2013년 6월 10일), 수정일(1차 : 2013년 6월 21일),
게재확정일(2013년 6월 24일), 책임편집위원 : 전철민