

A Study on the Structures of $(62-x)\text{CaO}\cdot 38\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{BaO}$ Glasses by Molecular Dynamics Simulation

Seong Joo Lee and Eun Tae Kang*[†]

R&D Center, Koreaberal Co. Ltd., Asan 336-882, Korea

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

(Received January 24, 2007; Accepted February 15, 2007)

분자동력학법에 의한 $(62-x)\text{CaO}\cdot 38\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{BaO}$ 유리의 구조 분석

이성주 · 강은태*[†]

한국베랄(주)

*경상대학교 나노·신소재공학부, 경상대학교 공학원
(2007년 1월 24일 접수; 2007년 2월 15일 승인)

ABSTRACT

Molecular dynamics simulation (MD) of $(62-x)\text{CaO}\cdot 38\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{BaO}$ glasses has been carried out using empirical potentials with the covalent term. The simulations closely reproduce the total neutron correlation functions of glass with 5 mol% BaO and physical properties of these glasses such as elastic constants. For these glasses, aluminum is tetrahedrally coordinated by oxygen, but there is a part of five-fold and six-fold coordination of aluminum. There are no major changes to the mid-range structure of glass, as barium is substituted for calcium. To predict the barium coordination number, we have used the bond valence (BV) theory and also compared the results of simulation with Bond valence. The coordination number for oxygen around barium atoms is close to 8 and the average distance of barium and oxygen is nearly 2.80 Å. The viscosity of these glasses increases with the content of barium oxide substituted for calcium oxide.

Key words: Calcium aluminate glass, Molecular dynamics simulation, Neutron diffraction, Bond valence, Glass structure

1. 서 론

CaO-Al₂O₃계 유리는 매혹적인 광학적 성질과 전형적인 유리형성체가 없음에도 불구하고 유리를 형성하는 까닭에 과학적인 관점에서 많은 관심을 받고 있다.¹⁻³⁾ 전형적인 유리의 경우에는 3.5~5.0 μm 영역에서 강한 흡수를 보이나, CaO-Al₂O₃계 유리는 적외선 투과 한계파장(IR cut-off)이 대략 6 μm으로 적외선영역까지 전송할 수 있는 특성을 갖고 있다. 광산란과 multiphonon 흡수단 측정에 의해 1.5~1.9 μm의 적외파장영역에서 SiO₂ 유리의 광손실(0.16 dB/Km)보다도 낮은 약 0.04 dB/Km(SiO₂를 소량 함유하는 조성의 경우, 1.5 μm 파장에서)⁴⁾의 광손실을 보인다고 알려져 있어 차세대 적외선 광도파로(광섬유)로 활용하기 위한 고순도화의 공정개발⁵⁾이 연구되고 있다. 그러나 이 유리계는 실투 경향이 커서 전형적인 유리제조기술을 이용하여 넓은 조성에 걸쳐 유리를 제조하기 어려우며 대략 65 mol% CaO의 조성에서 쉽게 유리가 형성되고 급냉기술을 도입

하면 59-70 mol% CaO 영역으로 조성 확장이 가능하다. 이 좁은 유리형성범위는 유리의 크기를 제한하고 섬유화에 지장을 주고 있다. 이 유리계의 유리 형성능을 개선하기 위해 전형적인 유리형성산화물(예를 들어 SiO₂)들을 첨가하는 시도들이 행해져 왔다. 그러나 이런 첨가는 4.5 μm에서 일어나는 Si-O 신축운동 때문에 적외선 투과 한계파장(IR cut-off)을 감소시킨다고 알려져 있다.⁶⁾ 반면에 CaO의 일부를 SrO,⁷⁾ BaO^{8,9)}와 Na₂O^{8,10)}로 치환하면 광학적 성질의 열화 없이 유리형성능이 개선될 수 있음이 알려졌다. 이들 첨가물들의 유리형성능과 광학적 성질에 미치는 영향을 이해하기 위해서는 aluminate 유리 골격 내에 알칼리토류 이온들의 구조적 역할을 파악할 필요가 있다. 이를 위해서는 이들 유리계의 구조적 분석이 필수 불가결하다. 본 연구는 calcium aluminate 유리에서 CaO를 BaO로 치환하여 분자동력학법을 이용하여 구조 분석 및 물성평가를 실시하였다.

2. 실험 방법

2.1. 초기 데이터 설정

초기 데이터를 설정하기 위해서 6000 K의 밀도가 상온

[†]Corresponding author : Eun Tae Kang
E-mail : etkang@gsnu.ac.kr
Tel : +82-55-751-5327 Fax : +82-55-758-1987

의 85%가 되도록 cell size를 설정하였으며, $62\text{CaO}\cdot 38\text{Al}_2\text{O}_3$ 유리를 바탕으로 하여 CaO의 일부를 BaO로 치환하고 시뮬레이션에 사용된 원자의 개수를 1256개로 설정하였다.

2.2. 시뮬레이션 방법

분자동력학(MD) 시뮬레이션은 Kawamura에 의해 개발된 MXDORTO code¹¹⁾를 이용하였다. 입자간 운동의 계산을 위해 Ewald법을 이용하였으며 본 연구에서 사용된 퍼텐셜 모델은 다음 식 (1)과 같다.¹²⁾

$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left[\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right] - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) \quad (1)$$

여기서 Z 는 각 원자의 전하, ϵ_0 는 진공의 유전율, r_{ij} 는 원자간거리, f_0 는 단위환산용 상수($=6.9511 \times 10^{-11}$)이고, a , b , c 는 각 원자의 상수이다. D_{kij} 와 β_{kij} 는 수정된 Morse형 퍼텐셜의 깊이와 형상을 나타낸다. 식 (1)에서는 제1항은 쿨롱항, 제2항은 척력항, 제3항은 반데르발스형이고, 마지막 두 항은 공유결합을 고려한 수정 Morse항이다.

위의 식은 각 성분의 이온결합의 공유결합성을 고려한 Born-Mayer-Huggins의 퍼텐셜 모델을 수정한 식이며, Al과 Ca의 퍼텐셜의 상수들은 칼슘 알루미늄네이트 유리에 관해 Kang 등¹³⁾에 의해 이전에 보고된 값들을 사용하였으며, Ba의 퍼텐셜 상수는 시행오차적으로 수정을 반복하여 결정하였으며 이들 상수를 Table 1에 나타내었다.

시뮬레이션에 사용된 앙상블은 초기 랜덤하게 용융계의 구조를 발생시킨 온도 6000 K에서는 구조의 메모리 효과를 없애고 평형화를 시키기 위해 일정한 입자수, 부피, 온도인 NVT가, 이보다 낮은 온도부터 300 K까지는 일정한 입자수, 온도, 압력인 NPT가 사용되었으며, Time step은 $1\text{fs}(1 \times 10^{-15})$ 이었다. 6000 K로 부터의 냉각은 1000 K 간격으로 20000 step의 냉각과 40000 step의 평형화를 시켜 가

면서 300 K까지 행하였다. Step당의 냉각속도는 -0.005 K/step 으로 300 K까지의 냉각속도는 50 K/ps 이었다. 그 후 점도의 계산을 위해서는 T_g 이상의 온도범위에서 100 K 간격으로 20000 step의 값을 취하였다. 그리고 탄성상수 값들을 구하기 위해 300 K에서 압력을 1~5 Gpa로 변화 시켜 가며 각 압력에서 10000 step의 계산을 행하였다. 이 유리계의 중범위 구조는 Bergmansk와 Rybicki 등¹⁴⁾에 의해 개발된 프로그램인 ANELLI를 사용하여 ring size를 계산하고, 이로부터 분석하였다.

2.3. 유리 제조

$(62-x)\text{CaO}\cdot 38\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{BaO}(\text{mol}\%)$ 의 조성($x=5, 10, 15$)에 해당하는 Aldrich사의 CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 과 BaCO_3 를 평량한 후, 유발에서 1h 혼합하여 배치를 만들었다. 이 배치를 백금도가니에 담아 전기로에서 1550°C 1h 유지한 후, 동판 위에 붓고 다른 동판으로 압착하는 방법으로 유리를 제조한 후, 850°C 에서 서냉을 시켰다. 분석을 위해 시편을 $10.0 \times 10.0 \times 0.7 \text{ mm}^3$ 정도의 크기로 절단 및 연마하여 준비하였으며, 최종적으로 $0.05 \mu\text{m}$ 알루미늄나 분말로 마무리하였다.

2.4. 물성 측정

$(62-x)\text{CaO}\cdot 38\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{BaO}$ 유리의 기계적 탄성 물성은 Panametrics사의 ultrasonic pulser/receiver Model 5800으로 측정하였다. 이 장치를 사용하여 횡파와 종파의 왕복속도를 측정 후 시편의 두께로부터 Poisson's ratio(ν)를 구하였으며, Poisson's ratio(ν)와 이 유리계의 밀도를 이용하여 Young's modulus(G)를 구하였다. 유리의 밀도는 Archimedes 법에 따라 물을 매개체로 측정하였다.

2.5. 중성자회절 측정

중성자 회절 실험은 영국의 Rutherford Appleton 연구소의 GEM(general materials diffractometer)을 이용하였다. 시편 용기는 Background와 흡수를 최소화 하기 위해서 Vanadium 용기를 사용하였으며, 시료를 5 mm 이하로 파쇄하여, 두께 25 micron, 지름 8 mm인 Vanadium 용기에 시료를 넣어 측정을 하였다. 빔의 사이즈는 $12 \times 40 \text{ mm}^2$ 이며 시편의 데이터는 10시간 동안 수집되었다. 실험 데이터에서 Bragg 피크는 없었으며 시편의 모든 부분이 amorphous 상태인 것을 확인할 수가 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 퍼텐셜 상수의 타당성 평가

Table 1에 나타난 퍼텐셜 상수들의 타당성을 평가하기 위해 $(62-x)\text{CaO}\cdot 38\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{BaO}$ 조성중 $x=5 \text{ mol}\%$ 를 갖는 유리의 중성자회절 패턴과 이들 유리의 탄성상수와 같은

Table 1. The Interatomic Potential Parameters Used in the MD Simulations.

	O atom	Al atom	Ca atom	Ba atom
Z/e	-1.5211	2.2500	1.5600	1.5600
$a/\text{Å}$	1.9000	1.0170	1.3840	1.8100
$b/\text{Å}$	0.1500	0.0810	0.0880	0.1130
$c/(\text{kcal/mol})^{1/2} \cdot \text{Å}^{-3}$	35.7000	0.0000	12.0000	19.5000
	O-Al			
$D_{1ij}/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	22878.00			
$\beta_{1ij}/\text{Å}^{-1}$	4.00			
$D_{2ij}/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1406.00			
$\beta_{2ij}/\text{Å}^{-1}$	1.98			

물성값과 시뮬레이션으로부터 얻어진 결과를 비교하였다.

중성자회절의 패턴과 시뮬레이션으로부터 얻어진 결과를 비교하기 위해서는 시뮬레이션으로 얻어진 PCF(pair correlation function)를 TCF(total correlation function)로 변환할 필요가 있으며, 이는 아래 식 (2), (3)으로부터 계산된다.¹⁵⁾

$$t_{ij}(r) = 4\pi r c_j \rho_0 g_{ij}(r) \quad (2)$$

$$T(r) = \sum_{i,j=1}^n c_i b_i b_j t_{ij}(r) \quad (3)$$

여기서, c_{ij} 와 b_{ij} 는 각각 원자의 분율과 원자의 scattering length이고, ρ_0 는 원자의 밀도, g_{ij} 는 PCF이다. 시뮬레이션의 TCF는 momentum transfer, Q 의 제한된 범위 때문에 broadening이 되어야 하므로, 아래의 식 (4), (5)에 의해 계산하였다.¹⁶⁾

$$t_{ij} = \int_0^{\infty} t_{ij}(r') [P_{ij}^N(r-r') - P_{ij}^N(r+r')] dr' \quad (4)$$

$$P_{ij}^N(r) = \frac{\bar{b}_i \bar{b}_j}{\pi} \int_0^{Q_{max}} M(Q) \cos(rQ) dQ \quad (5)$$

위의 식에서 r' 은 모조(dummy)적분변수이다.

시뮬레이션의 TCF와 중성자회절의 값간의 차이는 아래의 식¹⁷⁾을 사용하여 계산하였다.

$$R = \left[\frac{\sum_i (T_{exp}(r_i) - T_{sim}(r_i))^2}{\sum_i T_{exp}^2(r_i)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

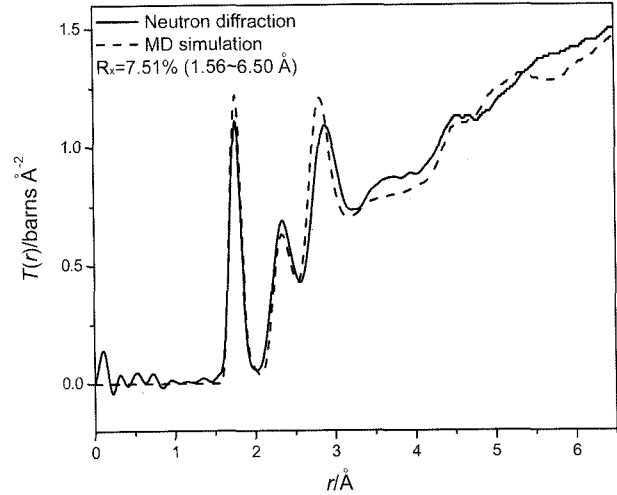


Fig. 1. Comparison Neutron diffraction and MD simulation data of 57CaO·38Al₂O₃·5BaO glass at 300 K.

Fig. 1은 중성자 회절 피크와 시뮬레이션에 의해 계산된 TCF의 비교를 보여주고 있다. 시뮬레이션 결과와 중성자회절 간의 오차는 1.56~6.5 Å 사이에서 오차 값은 7.51%였다. Table 2에서는 시뮬레이션으로 계산된 물성값과 실험에 의해 계산된 물성값을 나타내었다. 밀도를 제외한 전체적인 시뮬레이션의 결과값이 실험값을 잘 재현해 주고 있음을 알 수 있었다. 또한, BaO의 치환량이 많아 질수록 전체적인 물성값이 감소하였으며, 이는 Ca보다 원자량과 원자의 크기가 큰 Ba로의 치환에 따른 몰부피의 증가로 인한 이온 충전율의 감소에 기인하여 기계적인 물성값이 감소된 것으로 판단된다. 이로써, 이 유리계에 사용된 퍼텐셜 모델과 퍼텐셜 상수가 이 유리계의 기계적인 물성값과 구조를 잘 재현해 주고 있음을 알 수가 있었다.

Table 2. Comparison of Experiment and Calculated Elastic Properties for (62-x)CaO·38Al₂O₃·xBaO Glasses at 300 K

		X=0	X=5	X=10	X=15	
Density (g/cm ³)	MD	2.86	3.01	3.08	3.18	
	Exp.	2.91	3.07	3.23	3.41	
Elastic constants (GPa)	C ₁₁	MD	146.28(±19.70)	149.13(±9.51)	136.86(±14.55)	122.72(±11.12)
		Exp.	149.46	140.00	133.00	130.00
	C ₁₂	MD	58.99(±15.37)	75.51(±21.64)	63.20(±14.33)	36.83(±11.56)
		Exp.	61.46	58.60	52.90	49.80
	C ₄₄	MD	43.64(±12.74)	37.81(±10.18)	36.83(±11.56)	39.89(±7.45)
		Exp.	44.00	40.70	39.90	40.40
Young's modulus (GPa)	MD	110.80(±27.23)	98.74(±19.50)	95.99(±24.53)	99.41(±15.86)	
	Exp.	112.9	105.0	102.0	103.0	
Poisson's ration	MD	0.29(±0.07)	0.32(±0.08)	0.32(±0.06)	0.26(±0.04)	
	Exp.	0.29	0.30	0.29	0.28	
Bulk modulus (GPa)	MD	88.09(±11.95)	98.51(±15.81)	87.75(±9.42)	69.94(±5.09)	
	Exp.	86.65	85.70	79.50	76.70	

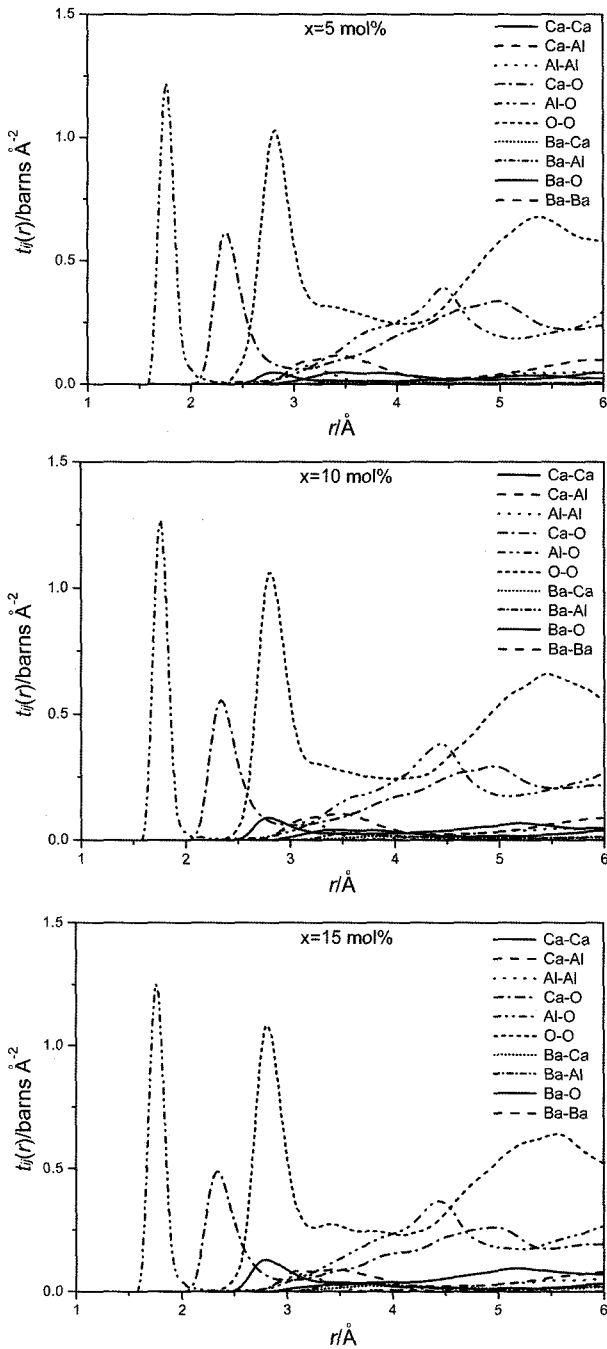


Fig. 2. The calculated partial correlation functions, $t_{ij}(r)$, for $(62-x)\text{CaO} \cdot 38\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO}$ glasses at 300 K.

3.2. 단·중 범위 구조 분석

Fig. 2는 식 (2)를 이용하여 시뮬레이션의 값을 PCF(partial correlation functions)으로 계산한 값을 나타내고 있다. 첫

Table 3. Comparison of Interatomic Distances and Coordination Numbers of Al, Ca, and Ba for the Simulated $(62-x)\text{CaO} \cdot 38\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO}$ Glasses at 300 K

	X=0	X=5	X=10	X=15
Al-O (Å)	1.76	1.76	1.76	1.76
Ca-O (Å)	2.32	2.32	2.32	2.32
Ba-O (Å)	-	2.80	2.76	2.78
O-O (Å)	2.82	2.82	2.82	2.82
Al CN	4.14	4.18	4.09	4.10
Ca CN	5.57	5.62	5.52	5.44
Ba CN	-	8.17	8.32	8.29

번째 피크는 Al-O의 피크, 두번째와 세번째 피크는 각각 Ca-O와 O-O의 피크이다. 실선인 Ba-O의 피크는 O-O의 피크와 중첩되어 있음을 알 수 있었다. 이 유리계의 골격을 유지하고 있는 Al-O와 O-O의 피크에는 변화가 없음을 알 수가 있었다. 다만, 치환량의 변화에 따른 Ca-O와 Ba-O의 강도의 변화만을 알 수가 있었다. Table 3에서는 각 원자와 원자 사이의 거리와 각 원자의 배위수를 나타내었다. x의 함량이 증가함에 따라 Al-O와 O-O의 거리의 변화는 거의 없으나, Al와 Ca의 배위수가 감소함을 알 수가 있었다. 그러나, 이 유리계에 대한 Ba의 배위수와 Ba-O의 거리에 대한 연구 결과가 없어 직접적인 비교는 할 수가 없어 Bond-valance 이론¹⁸⁾을 도입하여 Ba의 배위수를 예측하였다. Bond-valance 이론은 아래의 식으로 나타낸다.

$$V_i = \sum_j v_j = \sum_j \exp\left(\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right) \quad (7)$$

여기서, j 는 i 원자의 이웃한 원자이며, d_{ij} 와 v_j 는 각각 i 원자와 j 원자의 결합길이와 원자가이다. R_j 는 Brese와 O'Keeffe¹⁸⁾에 의해 결정구조에서의 계산된 값이며, b 는 일반적인 상수의 값인 0.37 Å이다. 만일 원자 i 에 배위하고 있는 원자 j 가 같은 결합길이를 가지고 있다면, 식 (7)을 아래의 식 (8)로 변환할 수 있다.¹⁹⁾

$$d_{ij} = R_{ij} + b \log_e\left(\frac{n_{ij}}{V_i}\right) \quad (8)$$

Table 4에 식 (8)를 이용하여 계산된 Ba-O 결합길이와 배위수 값들을 나타내었다. 이를 Table 3에서 보이는 시뮬레이션에서의 결과와 비교해 보면 2.80 Å의 원자간 거리는 Ba-O간의 거리이고, 이 유리계에서 Ba의 배위수는 Ca의 것보다 큰 8배위를 한다는 것을 알 수가 있다.

Table 4. Bond-Valance Predictions of the Dependence of Bond Lengths on Coordination Number

n_{BaO}	4	5	6	7	8	9	10	11	12
d_{BaO} (Å)	2.546	2.629	2.696	2.754	2.803	2.847	2.885	2.921	2.953

Table 5. Q_n Distribution and the Proportions of Non-Bridging and Bridging Oxygen Derived from MD Simulation of (62-x)CaO·38Al₂O₃·xBaO Glasses at 300 K

X (mol% BaO)	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆	NBO	BO
0	0	0.7	11.2	36.4	46.9	4.1	0.7	33.9%	67.1%
5	0.3	2.6	11.2	33.9	40.5	10.2	1.3	32.2%	67.8%
10	0	1.3	13.2	33.5	45.4	5.9	0.7	31.2%	68.7%
15	0	0.3	11.2	36.5	45.4	5.6	1.0	29.6%	70.5%

x의 함량이 증가함에 따른 Q_n의 값과 비가교산소(NBO) 대 가교산소(BO)의 비를 Table 5에서 나타내었다. Ba의 치환에 따른 Q_n의 변화 양상은 Kang 등¹³⁾에 의해 보고된 2성분 CaO·Al₂O₃ 유리의 CaO/Al₂O₃의 비에 따른 변화처럼 뚜렷한 어떤 양상도 보이지 못하며, Q_n의 값이 약간씩 변화하기는 하나 무질서하다. 이는 조성에 따른 T(r)에 미소한 차이만이 보여지는 Fig. 2에서 예상되듯이 유리계의 단·중범위 구조에 어떤 큰 변화도 없음을 의미한다. Kang 등¹³⁾은 또한 CaO 함량이 증가함에 따라 비가교산소의 비율이 증가함을 보였다. 이는 CaO가 이 유리계에서 유리수식제로 작용함을 분명히 한다. 만약에 Ba가 Ca와 마찬가지로 유리수식제로서 작용한다면, Ba의 Ca로의 치환은 유리형성제 대 비가교산소의 비에 어떤 영향을 미칠 수 없다. Table 5에서는 비가교산소가 치환에 따라 미소하게 감소함을 보이고 있다. 이는 2성분 CaO·Al₂O₃ 유리에서의 CaO 함량에 따른 비가교산소의 비율처럼¹³⁾ 큰 변화를 보이지 못하나, 본 시뮬레이션의 비가교산소 계산의 통계적 오차가 매우 작다는 것을 고려한다면 무시할 수 없다. 그러나 BaO의 배위수가 매우 큰 8이므로 유리형성제 역할을 한다고 할 증거도 없다. Shaller 등²⁰⁾은 알칼리 규산염 유리에 알칼리를 란타늄으로 치환하면, Si 과 결합하지 않는 자유산소이온이 약간 존재하며, 이에 의해 La-rich 영역이 이들 유리에 존재한다고 하였다. 만약 본 실험의 유리계에도 자유산소이온이 존재하여 Ba-O-Ba와 같은 집단이 존재한다면 비가교산소가 다소 감소하게 될 것이다. Table 5의 결과가 우연적인 결과인지를 통계적으로 또는 Ba-O-Ba 집단의 형성 때문인지를 확인할 필요가 있으나, 통계적으로 확인하기 위해서는 시뮬레이션의 많은 다른 초기구성을 필요로 하며, Ba-O-Ba와 같은 집단의 확인을 위해서는 계산에 많은 이온들이 사용되어야 하나, 컴퓨터 CPU의 용량 한계로 실질적으로 매우 어렵다. Fig. 2에서 보이듯 조성에 따른 T(r)에 미소한 차이만이 보여지므로, 이들 유리의 중범위 구조는 Ca의 Ba로의 치환에 따른 주된 변화가 거의 없으며, 비가교산소와 가교산소의 비도 변함이 없다고 할 수 있을 것이다.

Fig. 3에 BaO의 치환량에 따른 ring size의 변화를 나타내었다. 모든 조성의 경우 5~8의 ring size로 구성되어 있으며 6의 ring size가 가장 많은 것으로 나타났다. 반면에

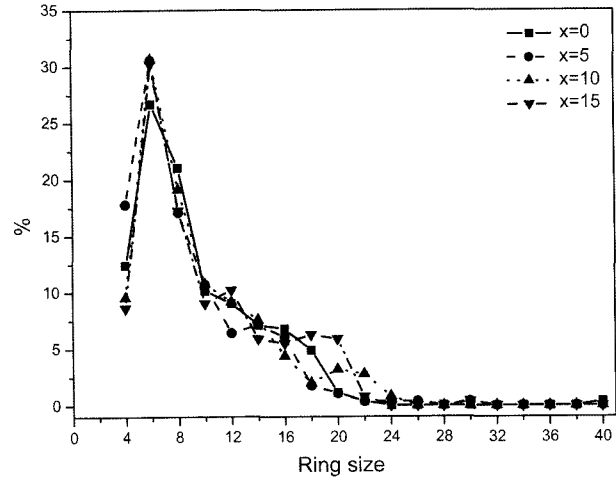


Fig. 3. Tetrahedral ring size distribution for the simulated in (62-x)CaO·38Al₂O₃·xBaO glasses at 300 K.

10~20의 ring size도 상당히 존재함을 보이거나, Ba 치환에 따른 앞에서 설명한 Q_n의 변화와 일치하듯 치환량 x에 따른 어떤 패턴도 보여 지지 않는다. BaO의 치환량이 증가할수록 이런 큰 ring의 존재와 치환량 x에 따른 어떤 패턴도 보여지지 않는다는 것은 Ca나 Ba가 모여 있을 가능성과 이의 상태가 무질서함을 시사한다. 이를 보완하기 위해 ring size가 8미만과 10이상인 두 부류로 분류하여 이들의 출현량을 치환량 x의 함수로 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보여지듯 BaO의 치환량이 증가할수록 8미만의 ring size의 희생아래 10이상의 긴 ring이 다소 증가한다. 이는 BaO의 치환에 따라 화학적 내구성과 기계적인 물성값이 감소함을 시사하며, Table 2에 나타난 시뮬레이션에 의해 계산된 기계적인 물성값의 결과와 상호 일치함을 보인다.

3.3. 시뮬레이션에 의한 점성평가

Fig. 5에서는 BaO의 치환량에 따른 점도의 변화를 나타내고 있다. T_g 이상의 점도는 유리형성능에 큰 영향을 주는 인자이다. 점도는 자기확산계수(self-diffusion) D_s는 식 (9)의 Einstein 관계식을 사용하여 시뮬레이션으로부터 계산된 평균자승변위(MSD, mean square displacement)값으로부터 산소이온의 자기확산계수를 계산한 후에 식 (10)를 이용하여 O²⁻ 확산계수로부터 계산된 값을 말한다.

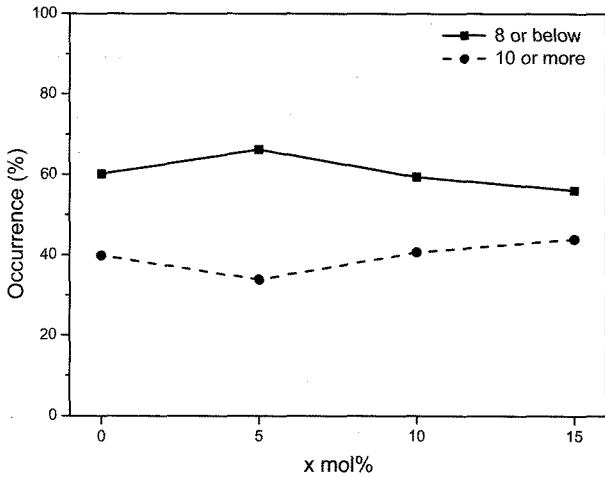


Fig. 4. Fractions of relaxed (total of 8 below) rings and strained (total of 10 more) rings in (62-x)CaO·38Al₂O₃·xBaO glasses at 300 K.

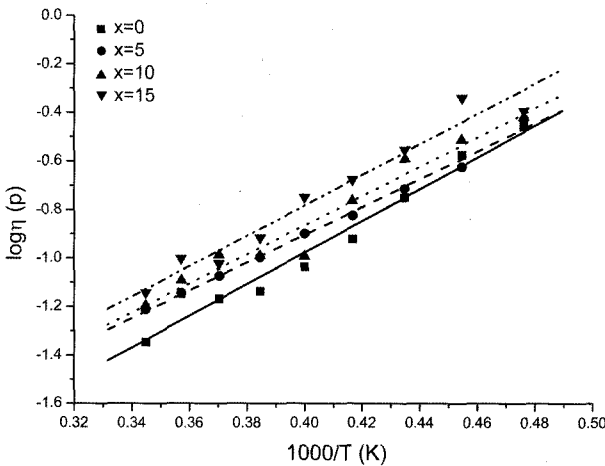


Fig. 5. Comparison of viscosity for the simulated (62-x)CaO·38Al₂O₃·xBaO glasses.

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{(r_i(t) - r_i(0))^2}{6t} \quad (9)$$

$$\eta = \frac{K_B T}{6\pi D r} \quad (10)$$

위의 식에서 K_B 는 볼츠만 상수, D_i 는 MSD로부터 계산된 O^{2-} 확산계수이고, r 은 2.5 \AA^{21} 이다. Fig. 5는 BaO로의 치환량이 증가함에 따라 점도가 증가함을 보여주고 있다. 이는 Table 5에서 보여지듯 BaO의 치환량이 증가함에 따라 점도의 큰 영향을 주는 가교산소의 증가와 Ba 이온의 전장강도가 Ca의 것보다 약하여 유리골격내의 Al-O결합이 강화된 때문이라고 예상된다. 이는 BaO의 치환량에 따른 점도증가에 미치는 ring size 증가 효과보다 이의 영향이 더 크음을 의미한다. 이로부터 calcium aluminate 유리의 CaO를 BaO로의 치환이 유리점도의 증가로 인한 유리

형성능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 이는 calcium aluminate 유리의 CaO의 일부를 BaO로 치환하면 유리 형성능이 향상된다는 연구자들의^{8,9)} 결과와 일치한다.

4. 결 론

(62-x)CaO·38Al₂O₃·xBaO 유리에 대하여 분자동력학법을 사용한 시뮬레이션이 탄성상수와 같은 물리적 성질을 유리구조를 잘 재현하였으며, 특히 5 mol% BaO 유리의 시뮬레이션의 TCF값이 중성자회절 패턴을 잘 재현하였으며, 오차는 7.51%이었다. 알루미늄은 산소에 의해 4배 위되어 있으나, 일부의 5배위와 6배위도 존재하였다. 시뮬레이션에 의해 계산된 값과 Bond Valence 이론을 적용한 결과, Ba와 O의 거리는 거의 2.80 Å이며, 배위수는 대략 8배위를 나타내고 있었다. BaO 치환에 따른 유리의 단층범위의 구조는 어떤 주된 변화도 없었으나, 치환에 따라 큰 크기를 갖는 ring이 다소 증가하였다. 또한 유리 형성능에 큰 영향을 미치는 인자인 점도를 시뮬레이션을 이용하여 계산하였으며, BaO의 치환량이 증가할수록 점도가 증가함을 알 수가 있었다.

Acknowledgment

본 연구는 한국과학재단 기초과학연구사업(R05-2002-000-00106-0)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. W. H. Dunbaugh, "Infrared Transmitting Glasses," *Opt. Eng.*, **24** 257-62 (1978).
2. L. D. Pye, "Aluminate Glasses-A Review," *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **929** 149-56 (1988).
3. J. E. Shelby and R. M. Sliaty, "Calcium Gallialuminate Glasses," *J. Appl. Phys.*, **68** 3207-11 (1990).
4. M. E. Lines, J. B. MacChesney, K. B. Lyons, A. J. Bruce, A. E. Miller, and K. Nassau, "Calcium Aluminate Glasses as Potential Ultralow-Loss Optical Materials at 1.5~1.9 μm," *J. Non-Cryst. Solids*, **107** 251-60 (1989).
5. F. T. Wallenberger, N. E. Weston, K. Motzfeldt, and D. G. Swartzfager, "Inviscid Melt Spinning of Alumina Fibers: Chemical Jet Stabilization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [3] 629-36 (1992).
6. P. L. Higby, C. I. Merzbacher, I. D. Aggarwal, and E. J. Friebele, "Effect of Small Silica Additions on the Properties and Structure of Calcium Aluminate Glasses," *SPIE Proc.*, **1327** 198-202 (1990).
7. W. A. King and J. E. Shelby, "Strontium Calcium Aluminate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **37** [1] 1-3 (1996).
8. E. V. Uhlmann, M. C. Weinberg, N. J. Kreidl, and A. A. Goktas, "Glass-Forming Ability in Calcium Aluminate-Based Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [2] 449-53 (1993).

9. Y. M. Sung and S. J. Kwon, "Glass-Forming Ability and Stability of Calcium Aluminate Optical Glasses," *J. Mater. Sci.*, **18** 1267-69 (1999).
10. J. E. Shelby and M. M. Wierzbicki, "Formation and Properties of Soda Lime Aluminates Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **36** [1] 17-21 (1995).
11. K. Kawamura, JCPE #026, (1992-2000).
12. H. Sato, A. Yamagishi, and K. Kawamura, "Molecular Simulation for Flexibility of a Single Clay Layer," *J. Phys. Chem. B*, **105** 7990-97 (2001).
13. E. T. Kang, S. J. Lee, and A. C. Hannon, "Molecular Dynamics of Calcium Aluminate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **352** 725-36 (2006).
14. J. Rybicki, G. Bergmariski, and G. Mancini, "A New Program Package for Investigation of Medium-Range Order in Computer-Simulated Solids," *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295** 758-63 (2001).
15. D. A. Keen, "A Comparison of Various Commonly Used Correlation Functions for Describing Total Scattering," *J. Appl. Cryst.*, **34** 172-77 (2001).
16. A. C. Wright, "Diffraction Studies of Glass Structure," *J. Non-Cryst. Solids*, **123** 129-48 (1990).
17. A. C. Wright, "The Comparison of Molecular Dynamics Simulations with Diffraction Experiments," *J. Non-Cryst. Solids*, **159** 264-68 (1993).
18. N. E. Brese and M. O'Keeffe, "Bond-Valence Parameters for Solids," *Acta Cryst.*, **B47** 192-97 (1991).
19. A. C. Hannon and J. M. Parker, "The Structure of Aluminate Glasses by Neutron Diffraction," *J. Non-Cryst. Solids*, **274** 102-09 (2000).
20. T. Schaller, J. F. Stebbins, and M. C. Wilding, "Cation Clustering and Formation of Free Oxide Ions in Sodium and Potassium Lanthanum Silicate Glasses: Nuclear Magnetic Resonance and Raman Spectroscopic Findings," *J. Non-Cryst. Solids*, **243** 146-57 (1999).
21. C. A. Scamehorn and C. A. Angell, "Viscosity-Temperature Relations and Structure in Fully Polymerized Aluminosilicate Melts from Ion Dynamics Simulation," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55** 721-30 (1991).