

고상법에 의한 Leucite 합성

윤동섭 · 이병하[†]

명지대학교 세라믹공학과

(2005년 1월 27일 접수; 2005년 3월 16일 승인)

Leucite Synthesis from Solid-State Sintering

Dong-Sup Yoon and Byung-Ha Lee[†]

Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Yong-in 449-728, Korea

(Received January 27, 2005; Accepted March 16, 2005)

초 록

인공치과재료인 도재에 백류석(Leucite)결정을 이용해 왔는데, 이는 치과재료에 함께 사용하는 금속재질의 열팽창계수가 크기 때문에 이에 맞추기 위한 것이다. 산업적으로는 카리 장석으로부터 부조화 용융으로 leucite 결정을 합성하여 이용하고 있으며 이는 1150°C 이상에서 생성된다. 본 연구는 치과 재료에 사용하는 leucite를 보다 낮은 온도에서 조화 용융으로 합성하기 위한 것이다. 이를 위하여 카리 장석을 주원료로, 그 이외에 탄산칼륨, 수산화알루미늄을 사용하여 화학 양론적인 조성으로 고상합성법을 이용하여 leucite 합성 실험을 하였다. 그 결과 leucite를 조화 용융으로 950°C부터 고상법으로 합성되었다.

ABSTRACT

Leucite crystal has been utilized for dental porcelain due to its high thermal expansion coefficient to meet its counter metal side. Many industrial applications of leucite from the incongruently melting of potassium feldspar are used and its minimum temperature of crystallization is 1150°C. This study aimed to get leucite crystal from lower temperature through congruently melting, and the starting materials are taken from K-feldspar mainly, and aluminum hydroxide and potassium carbonate are additionally supplied to meet stoichiometry of leucite. We report that the leucite crystal can be synthesized in congruently melting from the temperature 950°C through solid-state sintering with k-feldspar, potassium carbonate and aluminum hydroxide.

Key words : Leucite, Aluminum hydroxide, Stoichiometric synthesis of leucite

1. 서 론

치과재료 도재를 사용할 때 카리 장석을 이용하여 leucite 결정을 생성시켜 glass-ceramic의 형태로 이용한 것은 오래되었다.¹⁾ 이는 인공치과 도재를 금속재질과 함께 사용함에 있어 열팽창계수가 높은 것이 필요한데, 이때 leucite 고팽창성이 적합하며 leucite는 준장석류(Feldspathoid, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)²⁾로서 카리 장석($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)의 부조화 용융(Incongruently melting)시 결정화함을 이용하였다. 자연산 백류석(Leucite, 白榴石)은 주로 산화칼륨이 많고 silica 성분이 적은 화산암 중에서 산출되는데³⁾ 국내의 천연산지로는 울릉도⁴⁾가 알려져 있다.

합성 leucite는 605°C와 625°C 사이에서 정방정계(tetragonal)

에서 입방정(cubic)계로 전이하며 천연산은 이보다 다소 높은 665°C에서 690°C이다.⁵⁾ Leucite의 열팽창계수는 순수한 입방정계인 경우는 $10 \sim 12 \times 10^{-6}$, 정방정계인 경우에는 $22 \sim 30 \times 10^{-6}$ 이고,⁶⁾ 치관도재의 사용 열팽창계수는 $11.5 \sim 13.5 \times 10^{-6}$ 정도이다.⁷⁾

Potassium aluminosilicate mineral로부터 leucite 결정을 얻으려면 산화칼륨(K_2O)이 최소 12 wt% 정도가 있어야 하며, 용제로서 추가적인 알카리 원소를 사용하더라도 1100°C 이상 1200°C에서도 몇 시간이 필요하다고 보고되고 있다.⁶⁾ Leucite는 K_2O 21.6%, Al_2O_3 23.4%, SiO_2 55.0%의 성분인 K_2O 1 mol, Al_2O_3 1 mol에 4 mol의 SiO_2 의 결정이다.

일본의 梶川武⁸⁾는 그의 연구보고서에서 알루미늄은 액상온도가 높고 또 고점도이기 때문에 용융법으로는 순도와 균질의 유리질을 얻기가 곤란하다고 하였다. 또한 Bowen과 Schirer⁹⁾의 보고에도 leucite 조성점 근처에서의 고상반응에 의한 합성을 최장 28일 정도로 실험했음을 볼 수 있

[†]Corresponding author : Byung-Ha Lee

E-mail : lbh@mju.ac.kr

Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

다. Morey와 Bowen(1922)⁹⁾은 카리 장석에서 leucite를 보이기 시작하는 온도를 1150°C라고 했다. 출발 원료의 조성에 따라서는 leucite 보다 silica 함량이 더 적은 화합물인 Kalsilite($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)가 leucite로의 반응 도중에 유리질 생성과 함께 생김으로 해서 순수한 leucite로의 합성을 더욱 어렵게 하는데, 이는 상평형도¹⁰⁾에서 보듯 출발 원료의 조성 및 냉각 과정에 기인한다.

당량 조합 합성에 대한 Erbe의 미국 특허⁶⁾는 유기알루미늄(aluminum formoacetate)을 쓰고 있으며, 이는 $\alpha-Al_2O_3$ 가 아주 안정된 화합물이기 때문이다. 일본의 星川武⁸⁾는 실험보고에서 $Si/(Si + Al + K)$ 의 비율을 0.5에서 0.6으로 하는 범위의 온도별 실험을 행하여 leucite의 생성변화를 보았으며 이는 silica 성분을 과량의 조건으로 한 것이다. 이 때 K/Al 의 비율을 1로 잡았는데 이는 leucite가 기본적으로 SiO_2 의 사면체 구조 내에 있는 Si 이온자리에 Al 이온이 교체해 들어감에 따른 전체 하전의 중화를 위해 K 이온이 구조의 공공 자리에 들어감으로 인한 것이다.

Leucite 결정에 대한 Hashimoto¹¹⁾ 등의 보고는 $SiO_2/Al_2(SO_4)_3/K_2SO_4$ 의 비율을 5.9/1.0/1.1(mole ratio)로 했으며¹¹⁾ silica를 적게 한 경우엔 mullite와 함께 leucite가 생성한다는 그의 다른 보고가 있다.¹²⁾ 이때 potassium이 고온에서 휘발함을 고려해 과량으로 했다. 이런 것은 leucite의 합성 시 Si나 K 이온의 과량 분위기가 합성에 용이하다는 보고이며 모두 Al 양이온의 참여와도 관계가 있다고 본다.

본 실험은 카리 장석을 주원료로 leucite 화학양론 배합에서 leucite의 생성반응에 대하여 연구하였다. 이 경우 출발 원료 중에 안정된 $\alpha-Al_2O_3$ 를 사용했을 때와 $\alpha-Al_2O_3$ 를 수산화알루미늄으로 대체 했을 때, leucite의 생성 반응에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 원료인 탄산칼륨, 수산화알루미늄과 $\alpha-Al_2O_3$ 는 모두 시약급을 사용하였고, 카리 장석은 부여 소

재(주) 공급 분을 사용하였으며 그 성분은 Table 1과 같다.

이들 원료를 사용하여 최적의 leucite 합성조건을 규명하기 위하여 Table 2와 같은 Batch 조합으로 실험하였다. Table 2에서 MKF-110과 MKF-120은 장석 내에 leucite의 화학정량에 필요한 K 이온만을 고려한 조합이고, MKF-210과 MKF-220은 원료 장석에 이미 함유되어 있는 다른 알칼리 성분인 Na 이온이 반응에 참가하여 K 이온을 대체하는가를 알아보기 위한 batch 조성이다. 혼합 시 탄산칼륨이 수용성인 점을 고려하여 용액은 메타놀을 사용하였다. 또한 수산화알루미늄과 $\alpha-Al_2O_3$ 와의 반응 정도를 비교하기 위하여 Batch를 구분하였는데, MKF-110과 MKF-210은 $\alpha-Al_2O_3$ 를 사용한 것이고, MKF-120과 MKF-220은 수산화알루미늄을 사용한 것이다. Batch의 혼합은 볼밀에서 7시간 분쇄하여 건조하였다.

소성은 전기로에서 하였으며 소성 온도 변화에 따른 결정의 생성·소멸 관계를 알아 보기 위하여 5°C/min의 속도로 800°C부터 1500°C까지 100°C 간격으로 나누어 소성하였다. 이 경우 최고 온도에서 1시간 유지하였으며, 냉각은 자연 로냉하였다.

소성 도중 발생하는 열간 변화를 알아보기 위하여 TG-DTA(DTG60, shimadzu, Japan)를 사용하여 분석하였다.

소성한 시험편 내에 새로운 상에 대한 생성과 소멸 관계를 알아보기 위하여 XRD(M18XRF-SRA, Mac-Science) 분석을 하였다. 특히 소성한 시험편 내에 leucite 결정의 양을 측정하기 위하여 copper metal powder 10 wt%를 소성 분말에 혼합하여 XRD 분석한 후 leucite의(400)면 peak와 Cu의(111)면 peak의 intensity를 측정하여 Ong¹³⁾에 의한 방법으로 leucite 결정의 양을 계산하였다.

소성 시험편 내에 leucite 결정의 형태의 크기를 관찰하기 위하여 소성 시편 파단을 0.8% HF로 20초간 etching하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S-3500N)으로 관찰하였다.

또한 소성한 시험편의 열팽창을 확인하기 위해 Dilatometer(Netsch Thermal Analysis, 402C)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험의 주요 batch인 MKF-120(카리 장석, 탄산칼륨, 수산화알루미늄)의 열간 변화를 보기 위하여 TG-DTA 분석을 하였으며 그 결과는 Fig. 1과 같다.

230°C 부근에서의 약한 흡열은 수산화알루미늄이 boehmite($Al_2O_3 \cdot H_2O$)로 변화하는 데 따른 peak이며, 300°C 부근에서는 $\chi-Al_2O_3$ 로 전이하는 흡열 피크를 보였다. 또 550°C 근처의 약한 흡열피크는 boehmite가 활성알루미나($\chi, \eta, \delta, \gamma, \theta-Al_2O_3$)로의 전이에 의한 것이다.¹⁴⁾ 700°C 부근에서의 흡열 peak는 탄산칼륨의 분해에 따른 것이며 950°C 부근의 peak는 leucite 생성 반응에 의한 peak이다. 이것으

Table 1. Compositions of Potassium Feldspar Supplied by Booyeo Material Co. (wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
66.94	18.59	0.03	0.15	trace	3.52	10.74	0.01

Table 2. Experimental Batch Numbers and Their Compositions (wt%)

Batch no.	K-feldspar	K ₂ CO ₃	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
MKF-110	75.36	17.22		7.42
MKF-120	72.50	16.57	10.93	
MKF-210	80.20	11.90		7.90
MKF-220	76.98	11.42	11.60	

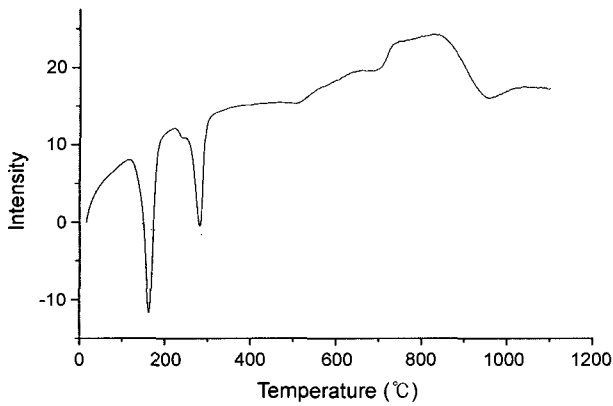


Fig. 1. TG-DTA thermal analysis of MKF-120.

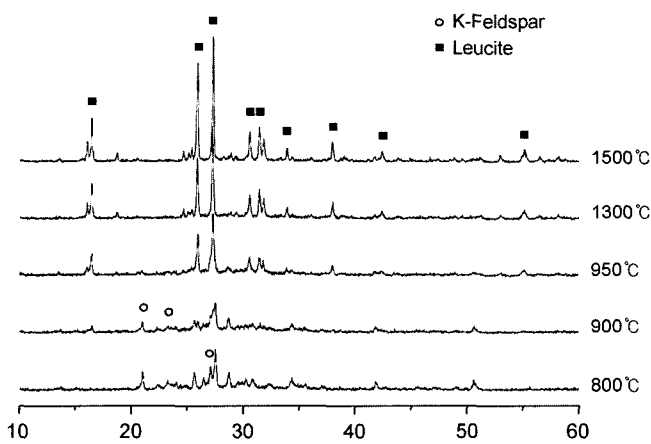


Fig. 2. XRD patterns of MKF-120 sintered at different temperature.

로부터 leucite는 950°C 이후부터 생성됨을 알 수 있다. MKF-120 batch의 소성 온도에 따른 leucite 합성 여부를 알아보기 위해 XRD 분석을 하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. 그 결과 leucite 결정은 900°C부터 생성되기 시작하여 950°C에서는 leucite 단일상만이 존재하였다. 이것은 flux로서 작용하는 K₂CO₃와 수산화알루미늄에서 분해한 활성알루미늄의 영향으로 Bowen 등이 발표한 1150°C 보다 200°C 이상 낮은 온도에서 생성된 것이다. 소결된 시험편 내에 leucite 결정의 생성량을 알아보기 위해 1999년 Ong¹³⁾ 등이 발표한 방법에 의하여 분석하였다. 이때 leucite는 (400)면의 피크를, Cu는 (111)면의 피크를 선정하여 회절 강도를 비교하였다. 이를 Fig. 3에 표시했는데, 그 결과 MKF-120 batch를 1000°C 소성한 경우는 leucite (400)면 피크와 copper(111)면의 피크의 강도비율이 0.749로 leucite가 약 32.2% 생성되었으며 1100°C에서 소성한 경우 두면의 강도 비율이 1.229로 48.8% 정도의 결정화가 이루어짐을 알 수 있었다.

Leucite 합성 시 aluminum 공급원으로 장석이외에 수산화알루미늄 또는 α-Al₂O₃를 사용한 경우로 batch를 나누었으며, K 이온 공급원으로는 장석이외에 탄산칼륨으로

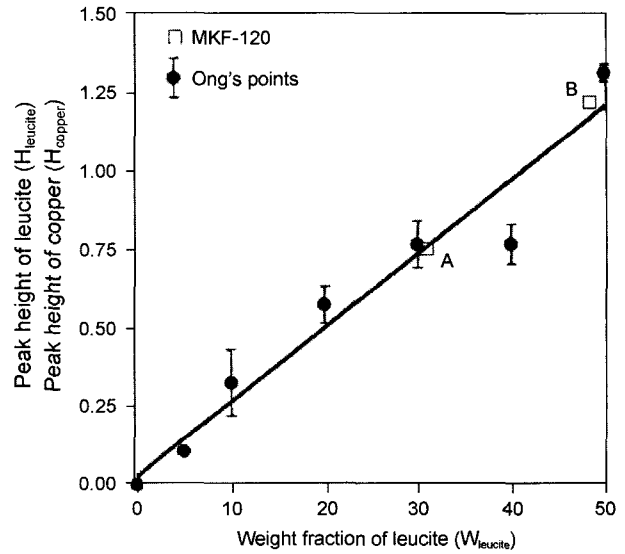


Fig. 3. Recopy of Ong's chart and MKF-120's projected on it. A : represents MKF-120 at 1000°C and B : does at 1100°C.

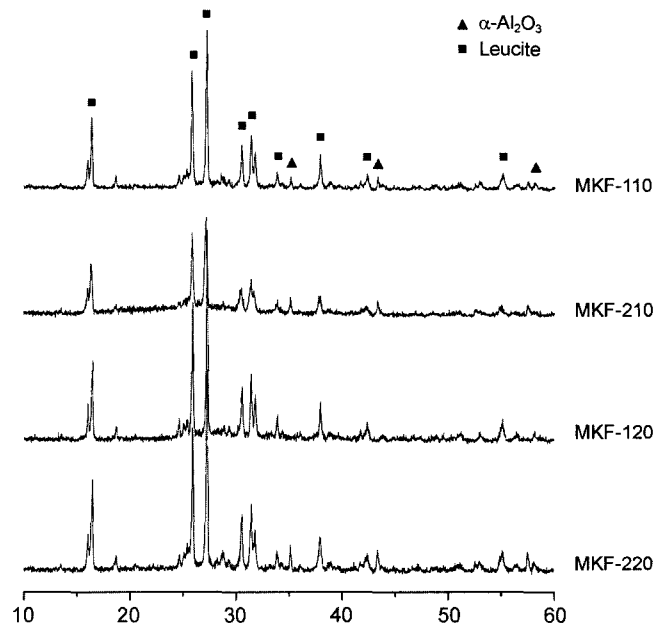


Fig. 4. XRD patterns of the fired batches at 1300°C.

부터 취하였다, 이 경우 장석에 함유하는 K 이온만을 고려하여 계산한 batch, 즉 총 K⁺/Al⁺⁺⁺=1이 되도록 한 것과 장석 내에 K 이온과 함께 Na 이온을 합하여 계산한 batch 즉 K⁺Na⁺/Al⁺⁺⁺=1이 되도록 한 것으로 분류하여, 이들 batch를 1300°C로 소성한 경우 XRD 분석하였다.

그 결과 Fig. 4에서와 같이 batch 조합 시 수산화알루미늄을 사용하고 K⁺/Al⁺⁺⁺=1 되게 한 batch MKF-120만은 1300°C에서 소성한 경우 leucite의 단일상이 생성되었으나 그 이외의 batch는 모두 미반응 α-Al₂O₃가 공존하였다. K 이온이 화학적 양론량보다 부족하고 aluminum 공

급원으로 수산화알루미늄을 쓴 batch인 MKF-220은 leucite 결정과 α - Al_2O_3 가 공존하였으며, α - Al_2O_3 를 사용한 batch인 MKF-110/210는 K 이온을 당량만큼 취한 batch나, 부족한 batch 모두 얼마간의 미반응 Al_2O_3 가 남아 있었다.

그 결과 수산화알루미늄을 사용하고 장석 내에 K 이온만을 고려한 화학적 당량으로 한 MKF-120만이 결정화도 높고 미반응 α - Al_2O_3 없이 단일상의 leucite가 합성되었는데 이는 flux로 작용하는 카리 장석의 역할 이외에 수산화알루미늄이 안정한 α - Al_2O_3 보다 활성도가 크기 때문이다. 즉, 수산화알루미늄은 단독가열 소성하면 300°C 와 1150°C 사이에서 활성화 알루미늄($\chi, \eta, \delta, \gamma, \theta$ - Al_2O_3) 형태를 거쳐 1200°C 가 넘어서야 안정한 α - Al_2O_3 가 되는 것

으로 되어 있다.¹⁴⁾ Fig. 5는 K 이온의 참여차이에 따른 결과를 나타낸다.

Leucite 합성 시 상태도에 의하면 부조화 용융에서는 카리 장석으로부터 leucite 생성⁹⁾은 1150°C 부터 액상과 함께 생성되지만 본 실험에서는 900°C 부터 leucite 결정이 생성되었는데, 이 온도는 citrate process를 이용한 보고¹⁵⁾에서의 같이 낮은 온도이다.

장석, K_2CO_3 및 수산화알루미늄을 사용하여 leucite를 합성 시 950°C 부터 단일상의 leucite가 합성되었는데, 이 온도는 유기 알루미늄(aluminum formoacetate)⁶⁾을 사용하여 화학반응에 의한 leucite의 합성 온도와 같은 온도이다. 따라서 본 합성법은 저렴한 원료인 장석을 사용하여 낮은 온도에서 leucite를 합성 할 수 있는 새로운 합성방법이다.

XRD 분석 결과 leucite 단일상으로 나타난 MKF-120시편 내의 leucite 결정 형태와 크기를 관찰하기 위하여 시편편을 HF로 처리한 후 SEM으로 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 그 결과 leucite 결정형은 정방정형이며 그 크기는 950°C 에서 약 $2\mu\text{m}$ 인 것이 소성 온도가 증가함에 따라 증가하여 1300°C 에서는 $4\mu\text{m}$ 정도로 되었다.

XRD 분석 결과 1100°C 로 소성한 시편편 내에 leucite가 약 50%정도 생성된 MKF-120 시편편에 대한 열팽창계수를 측정하여 보았으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그 결과 500°C 까지의 열팽창계수는 $20.1964 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 시험

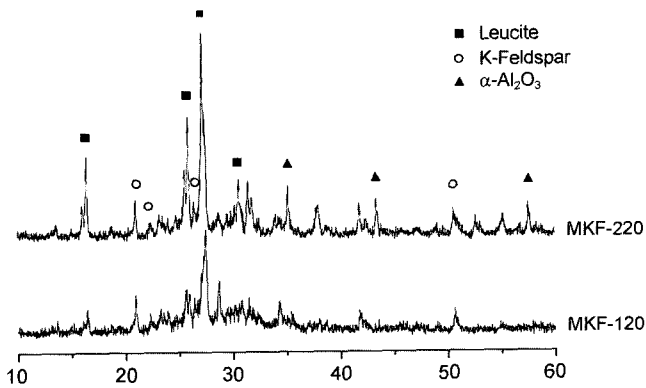
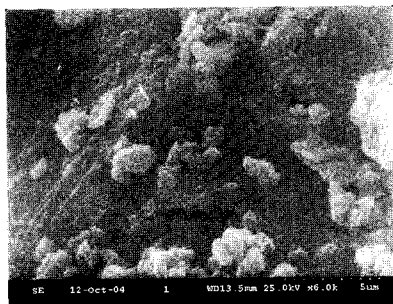
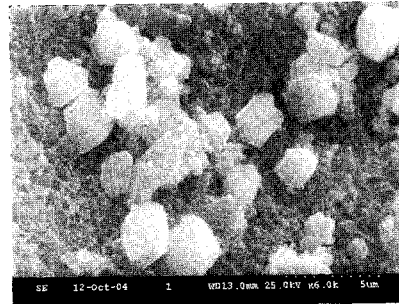


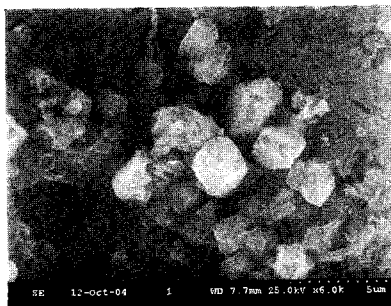
Fig. 5. XRD patterns of MKF-120 and MKF-220 at 900°C .



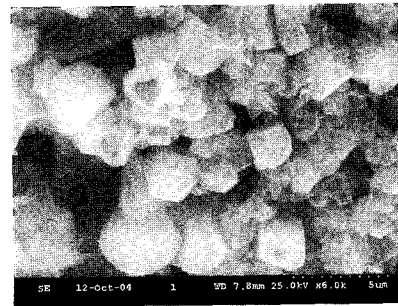
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. SEM for batch MKF-120 at different temperatures; (a) 900°C , (b) 950°C , (c) 1200°C , (d) 1300°C after surface HF treated.

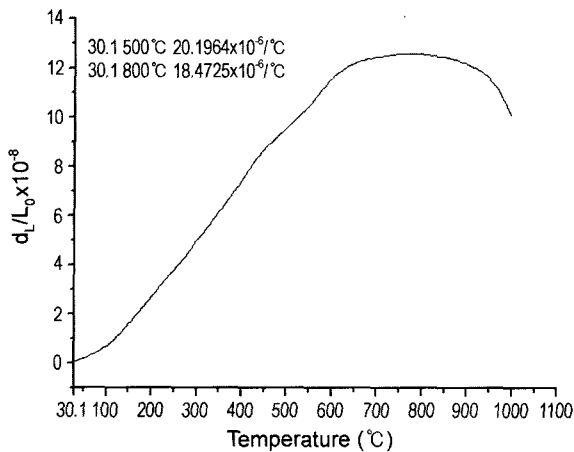


Fig. 7. Thermal expansion coefficient of MKF-120 sintered at 1100°C.

편 내의 leucite 결정으로 인하여 높은 열팽창계수 값을 가짐을 알 수 있다.

이 열팽창계수 값은 1993년 Toshitaka Ota¹⁶⁾ 등이 발표한 순수한 leucite의 열팽창계수 값 $31.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 보다는 매우 적은 값이다. 이는 소성시험편 내에 leucite가 약 50% 정도 함유되어 있고 나머지는 열팽창계수가 낮은 유리상이 함께 공존하기 때문이다. Leucite와 공존하는 유리상에 대한 열팽창계수를 Mayer & Havas¹⁷⁾의 제시한 방법으로 계산하면 유리상의 열팽창계수는 $12.09 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이다. 계산한 유리상의 열팽창계수 값과 순수 leucite의 열팽창계수 값을 사용하여 시험편 내에 leucite의 함량을 계산한 결과 leucite의 함량이 약 57%로 나타나 XRD에 의한 계산 값과 비슷한 값으로 계산되었다.

4. 결 론

카리 장석을 주원료로 하여 leucite의 화학 양론 배합이 되도록 탄산칼륨과 수산화알루미늄을 사용하여 leucite를 합성해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Leucite 합성 시 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 보다는 수산화알루미늄을 사용하고 장석내의 K^+ 이온만을 화학 양론적으로 계산한 batch가 950°C부터 단일상의 leucite를 합성할 수 있었다.

2. XRD 분석결과로 본 1100°C에서 소성한 시험편의 경우 약 48.8%의 leucite가 생성되었다.

3. 1100°C에서 소성한 시험편의 열팽창계수는 $20.196 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이다.

4. 소성시험편 내에 leucite 결정은 정방정형으로 소성 온도가 증가함에 따라 그 크기도 증가하였다.

REFERENCES

1. M. Weinstein, S. Katz, and A. B. Weinstein, "Fused Porcelain to Metal Teeth," US Patent No. 3052982, 1962.
2. B. Burk and A. P. Burnett, "Leucite Containing Porcelains and Method of Making Same," US Patent No. 4101330, 1978.
3. S. J. Kim, "Leucite(in Kor)," in Dong-A's Encyclopedia, 13 546 Dong-A Pub. Co. Ltd., Seoul, 1985.
4. A. K. Gupta and K. Yagi, "Petrology and Genesis of Leucite-Bearing Rocks," p. 3, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1980.
5. D. Taylor, "Thermal Expansion Data XV Complex Oxides with Leucite Structure and Frameworks Based on Six-Membered Rings of Tetrahedra," *Bri. Ceram. Trans.*, **90** [6] 197-204 (1991).
6. E. M. Erbe and R. S. Sapieszko, "Chemically Derived Leucite," US Patent No. 5622551, 1997.
7. K. W. Lee and Y. J. Kim Translated, "Q & A Ceramo-Metal Science(in Kor)," **8**, ShinHung Int'l Pub. Co. Ltd., Seoul, 1996.
8. T. Hoshikawa, "Inversion Temperature of Leucite Formed in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ Noncrystalline Materials(in Jpn)." *Yogyokyokaiishi*, **34** [7] 313-20 (1976).
9. J. F. Schairer and N. L. Bowen, "The System $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$," *Am. J. of Sci.*, **253** 681-746 (1955).
10. Y. B. Lee, H. C. Park, and K. D. Oh, "Phase Diagram in Ceramics(in Kor)," pp. 194-96 Da Sung Pub. Co., Seoul, 2001.
11. S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Size Control of Spherical Leucite Crystals," *J. of Ceram. Soc., Jpn.*, **110** [1] 27-31 (2002).
12. S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Synthesis of Needle Like Leucite Crystals Using Potassium Sulfate Flux," *J. of Ceram. Soc. Jpn.*, **108** [8] 710-13 (2002).
13. J. L. Ong, D. W. Farley, and B. K. Norling, "Quantification of Leucite Concentration Using X-Ray Diffraction," *Dental Materials*, **16** 20-5 (2000).
14. C. K. Jeong, "The Study on Change of Aluminium Hydroxide by Heat Treatment for the Application of Tariff Rates(in Kor)," **22**, Master's Thesis, Seoul National University of Technology, 2002.
15. B. S. Han, "Preparation and Characteristics of Feldspathic Porcelain Containing Leucite(in Kor)," pp. 41-56 in Ph.D Thesis, Dong-A University, 1995.
16. T. Ota, M. Takahashi, and I. Yamai, "High Thermal Expansion Polycrystalline Leucite Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [9] 2379-81 (1993).
17. Y. Siraki, "Glaze and Pigments(in Jpn.)," **217**, Gihodo, Tokyo, 1968.