

## The effect of $Zn_2TiO_4$ on willemite crystalline glaze

Chi-Youn Lee, Hyun-Soo Lee<sup>†</sup> and Kyung-Hyun Shin\*

Dept. of Ceramic Art, Hanyang Women's University, Seoul 133-793, Korea

\*Dept. of Materials Science & Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received February 24, 2014)

(Revised March 13, 2014)

(Accepted March 21, 2014)

**Abstract**  $Zn_2TiO_4$ , using an anatase form of  $TiO_2$  on zinc crystalline glaze, was shown as effective nuclear agent. Thus the effects on glaze were studied with synthesized  $Zn_2TiO_4$  at low temperature. First, the chromophore elements were employed in synthesized  $Zn_2TiO_4$  then add them in the zinc crystalline glaze. Crystal creation and development of color by  $Zn_2TiO_4$  addition on the zinc crystalline glaze were more effective. Addition of  $Zn_2TiO_4$ , which is developed in low range temperature, is effected as zinc crystalline nuclear in the willemite glaze. When 5 wt% of synthesized  $Zn_2TiO_4$  was added to the willemite glaze, nuclear creation increases and steadily retains. Therefore addition of respectively doped  $Zn_2TiO_4$  with CoO, NiO, and CuO would increase doped effects in the glaze, various color willemite crystal were obtained.

**Key words** Zinc crystal glaze, Zinc crystal nuclei growth, Willemite,  $TiO_2$

## $Zn_2TiO_4$ 가 아연결정유약에 미치는 효과

이지연, 이현수<sup>†</sup>, 신경현\*

한양여자대학교 도예과, 서울, 133-793

\*명지대학교 공과대학 신소재공학과, 용인, 449-728

(2014년 2월 24일 접수)

(2014년 3월 13일 심사완료)

(2014년 3월 21일 게재확정)

**요약** 아연결정유약에 Anatase 형  $TiO_2$ 에 의해 생성되는  $Zn_2TiO_4$ 가 효과적인 결정 생성제로 나타났다. 이에 저온에서 생성되는  $Zn_2TiO_4$ 를 인위적으로 합성하여 유약의 미치는 효과를 규명하였다. 첨가  $Zn_2TiO_4$ 는 저온에서 생성되는 결정으로 아연결정 W의 핵으로 작용하는 것으로 밝혀졌다. 합성된  $Zn_2TiO_4$ 를 유약에 5 wt% 첨가하면 유약 내에 결정생성이 증가하며 안정적으로 유지된다. 특히,  $Zn_2TiO_4$  합성 시 발색제로 CoO, NiO, CuO를 각각 고용시켜 유약에 첨가하면 발색제의 고용효과가 커져 Willemite 결정의 다양한 발색에 큰 효과를 얻을 수 있다.

### 1. 서론

현대도자공예 부문에 있어 활용여지가 매우 높고 그에 따른 다양한 연구가 행해지고 있음에도 불구하고, 아연결정유약은 유약 내에서 아연결정의 핵생성과 성장조건이 매우 예민하여 최적 제조조건의 확립이 어렵기 때문에 도예작품에 활발히 활용되지 못하고 있다. 또한, 아연결정유약은 소성조건이 까다로워 상용유약으로 사용하는 데 많은 제한을 갖는다. 이를 극복하고 실용적인 활용도

를 높이기 위해 안정적인 조성의 유약을 개발하고자 하였다.

유약 내에서 아연결정을 생성, 성장시킬 때 적당한 수의 핵 형성과 그 핵 결정이 성장할 수 있는 일정 조건이 필요하다. 결정유에 대한 연구는 오래 전부터 진행되어 왔는데, 1937년 Norton[1]은 결정의 성장과 냉각 조건 관계에 대해 규명하였고, Pamalee[2]와 Kato[3] 등은 각각 석회아연유의 연화용융과정과 결정성장에 관한 연구를 행하였다. 현재에도 B. Karasu[4] 등이 금속 산화물 첨가에 따른 아연결정에서의 색상 변화에 대한 연구 결과를 발표하는 등 아연결정유약에 대한 연구는 계속되고 있다. 아연 결정유약에  $TiO_2$  Anatase형이 첨가되어 생성되는  $Zn_2TiO_4$ 가 아연 결정의 생성에 크게 영향을

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-10-4225-5177

Fax: +82-2- 2290-2160

E-mail: veronica713@hanmail.net

주는 것으로[5] 나타났다.

본 연구는 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>를 선 합성한 후 유약에 첨가하여 Willemite결정의 조핵원료로의 효과를 알아보려고 하였다. 합성된 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>를 사용하여 유약 내 안정적으로 Willemite 결정을 생성시킴으로서 유약의 상용화를 앞당기고자 하였다.

또한, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>에 발색제를 고용시켜 결정 내 발색제의 고용을 촉진 시키고자 하였다. 발색제로는 각각 CoO, NiO 그리고 CuO를 첨가하여 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>를 합성하여 다양한 색상의 Willemite 결정 유약을 제조하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

아연결정유 내 결정 성장을 비교하기 위한 출발 원료로는 Frit 3110(Ferro Crop.), ZnO(Extra pure, Hanil Co. LTD), SiO<sub>2</sub>(Industrial grade), Titanium dioxide - anatase form(Extra pure, Junsei Chemical Co., LTD)을 사용하였다.

아연 결정유약의 조성 및 소성방법은 문헌[6]을 기본으로 하였으며 유약의 조성은 다음과 같이 제겔식으로 나타내었다.

0.2427 KNaO	0.0336 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0.1005 CaO	0.0005 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6316 SiO <sub>2</sub>	(1)
0.0035 MgO	0.0334 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0.6532 ZnO			

본 실험은 백자시편을 사용하였으며, 유약 내 Willemite의 결정이 최적으로 생성되는 조성으로 소성은 전기가마를 이용하여 5°C/min의 승온 속도로 최고온도 1270°C에서 소성하였으며 1시간 유지한 후, 다시 1170°C까지 3°C/min으로 냉각시키고 2시간 유지 후 로냉하는 조건을 기본으로 행하였다.

### 2.2. 특성 분석

유조의 변화 및 결정 상태를 관찰하고, 이 때 생성, 성장한 결정의 상을 분석하기 위하여 X선 회절분석(XRD-7000, Shimadzu, Japan), Raman Spectroscopy (P2SR532, Dimension, Vector Raman Probe(RP532-Us, Lambda Solution. Inc. U.S.A.)), SEM/EDX(S-3500N, Scanning Electron Microscope, Hitachi, Japan), 합성된 안료의 발색은 UV-vis(U.V PC optical color analysis software (P/N 206-67449))로 분석 하였다.

표준시료 Willemite는 (ZnO : SiO<sub>2</sub> = 2 : 1) 합성 한 시

Table 1  
Coloring agent additives on Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (mole %)

Samples	Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	CoO	NiO	CuO
ZT-Co		0.02		
ZT-Ni	1		0.15	
ZT-Cu				0.1

료의 측정결과와 참고문헌을 이용하여 비교 분석하였다.

### 2.3. 합성된 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 결정생성효과

아연 결정유약에 TiO<sub>2</sub> Anatase형이 첨가되면 유약 내에 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>가 생성되고 이는 Willemite 결정의 생성에 크게 영향을 주는 것으로[5] 나타났다.

문헌에 따라 유약 내 생성이 되는 것으로 알려진[5] Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>에 의한 결정생성효과를 알아보기 위해 저온에서 생성되는 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>를 합성하였다. 합성된 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>를 기본유 A9에 5 wt% 첨가하여 그 결과를 비교하였다.

### 2.4. 합성된 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 발색효과

유약에 첨가되는 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>에 발색제의 고용과 그 효과를 알아보기 위해 Table 1에 나타낸 조성으로 발색제 CuO, NiO, 그리고 CoO를 첨가하여 합성하였다. 합성된 ZT-Co, ZT-Ni, 그리고 ZT-Cu를 각각 A9유약에 5 wt% 적용하여 동량의 단일 발색제 첨가 유약과 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 아연 결정의 생성 및 성장촉진 변화

Willemite결정은 700°C 정도에서 생성되기 시작하여 온도가 고온으로 갈수록 더 많이 생성[6, 7]되는 것으로 알려졌다. Krapivin 과 Demidova는 결정상이 두 단계로 생성된다고 설명하였다[8]. 일차적으로 형성된 핵은 일정 온도이상에서는 용융이 일어난다. 용융되지 않고 존재하는 핵은 소성 냉각 시 성장이 일어난다[6].

결정 핵의 양이 많을수록 고온에서 유지되고 성장하는 결정이 안정적이므로 결정 핵의 조절이 주요한 과제이다.

선행된 연구결과 첨가된 TiO<sub>2</sub>에 의해 저온에서 생성된 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>가 Willemite 결정의 조핵제로 작용[5]하는 것을 알 수 있었다. 이를 토대로 조핵제로 작용하는 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 효과를 높이고자 유약 내 자연생성보다 인위적으로 합성하여 첨가하는 방법으로 유약에 투입하였다.

결정의 생성을 비교하기 위해 기존 문헌에서 선정된

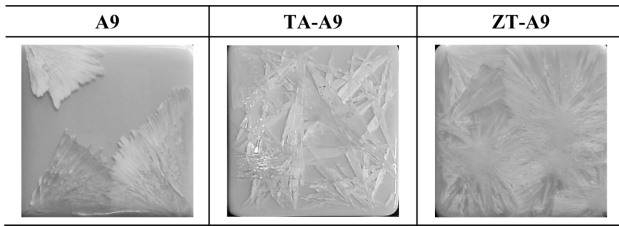


Fig. 1. Appearances of samples of synthesized  $Zn_2TiO_4$  addition on Glaze as ZT-A9,  $TiO_2$  addition on Glaze as TA-A9, and Glaze A9.

기본 유약A9에 합성된  $Zn_2TiO_4$ 와 동량의  $TiO_2$ (Anatase form)를 각각 첨가하여 비교하였다. 첨가량은 가장 효과가 좋은 것으로 나타난 5 wt%를 기준으로 하였으며, 기본 유약의 조성은 식(1)에 나타내었다. 소성조건은 최고 온도  $1270^\circ C$ 에서 1시간 소성하고 다시  $1170^\circ C$ 에서 2시간 유지 후 로냉하였다.

소성결과 기본유 A9보다  $Zn_2TiO_4$ 가 첨가된 유약 ZT-A9에서 Willemite 결정이 확연하게 많이 생성되는 것으로 나타났다. 선행된 연구에서는 유약에서의  $Zn_2TiO_4$  생성이  $TiO_2$ 의 첨가량과 유지시간에 따라 민감하게 반응하여 결정의 생성과 용융이 일어나는 것[5]으로 알려졌다. 그러나 합성된  $Zn_2TiO_4$ 를 사용할 경우 저온에서의 소성 유지시간이 필요하지 않고 소량의  $TiO_2$ 로 안정적으로 결정생성을 증가시킬 수 있었다.

Fig. 2의 XRD 분석 결과 모든 조성의 유약에서 Willemite 결정상[4, 6]이 동정되었다. Fig. 1에서 보이는 것과 같이 Willemite의 생성이 증가된 ZT-A9 시료에서는 결정 면의 발달에 따라 표면에서 측정되는 XRD의 일부  $2\theta$  값의 강도에서 차이를 발견할 수 있다. 결정 면의 차이는 결정형의 변화에 의한 것으로 설명된다[4].

조성에 따른 결정상의 변화는 특히 Willemite 주 peak

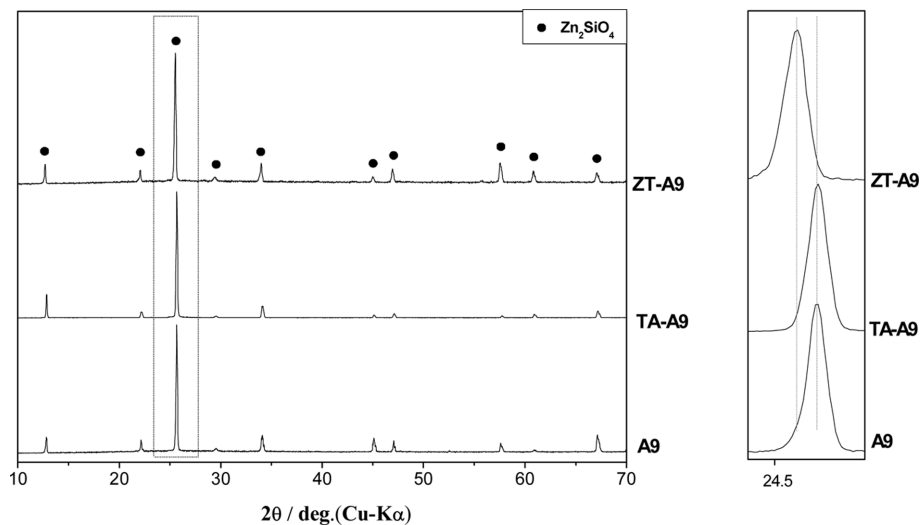


Fig. 2. XRD patterns of synthesized  $Zn_2TiO_4$  addition on Glaze as ZT-A9,  $TiO_2$  addition on Glaze as TA-A9, and Glaze A9.

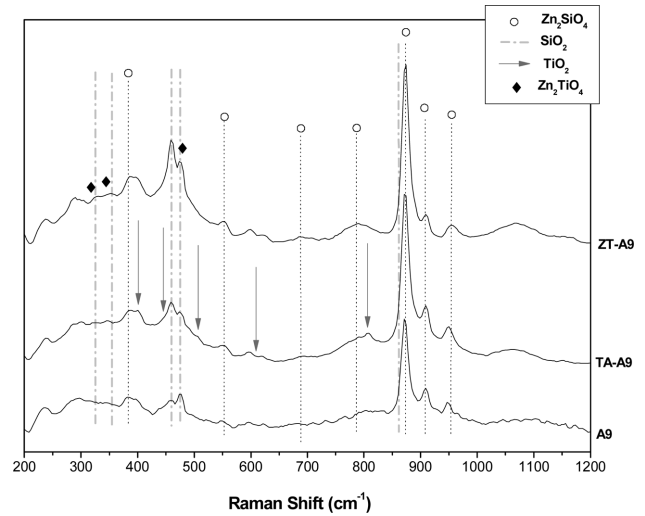


Fig. 3. Raman spectra of synthesized  $Zn_2TiO_4$  addition on Glaze as ZT-A9,  $TiO_2$  addition on Glaze as TA-A9, and Glaze A9.

$25.68^\circ$  (2 2 0)에서 나타나는  $2\theta$  값 결정 면에서 변화를 확인 할 수 있다. 기본유약 A9에 비해 TA-A9의 경우  $25.68^\circ$ 이  $25.70^\circ$ 로 shift되었으며, ZT-A9 시료의 경우  $25.54^\circ$ 로 크게 shift 되었다.

Diopside 구조 안에서 일부  $Zn^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ )가  $Ti^{4+}$  ( $0.68 \text{ \AA}$ ) [9] 이온에 지원되어 willemite 결정으로 공급되는데 [10] 이러한  $TiO_2$ 와  $ZnO$ 의 반응에 의해  $Zn_2TiO_4$ 가 생성된다 [7, 10, 11].

Zinc 원자와 Titanium 원자로 이루어지는  $Zn_2TiO_4$  Spinel은 anatase구조에 기초한 고용체로 unit cell volume 을 증가시킨다[12].

$Zn_2TiO_4$ 와  $TiO_2$ 에 영향을 받은 Willemite 결정생성 상태를 비교하기 위해 소성한 시료를 Raman spectroscopy 로 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. Willemite 특성 밴드

385, 459, 552, 601, 686, 788, 873, 908, 950 cm<sup>-1</sup>에서는 ZT-A9 시료의 강도가 A9에 비해 더 크게 나타난다. 이는 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 조핵효과에 의해 Willemite 결정의 생성량이 증가하며 결정성이 좋아지는 것으로 판단된다. 일반적으로 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>는 유리질이 재 가열 될 때 Liquid-Liquid 상에 분리를 증대시키고[10] 결정의 핵으로도 영향을 주기도 하는것[7]으로 알려졌다. 전구체로서 존재하였던 일부 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>는 로냉 후 흔적이[7] 남는데 이러한 결과는 Fig. 3에 나타난 Raman 결과와 같다[10, 11].

TiO<sub>2</sub>의 효과는 아연결정 유약에서 결정 촉매제로서 작용하는데 이는 TiO<sub>2</sub>가 β → α(β-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> → Willemite)로의 변형하는 데 촉매 역할을 하는 것으로 알려져 있다 [7, 13].

TiO<sub>2</sub>는 결정의 생성온도를 낮추고 생성범위를 넓히는 역할[13]을 하지만 첨가량과 소성온도 및 유지시간에 따라 큰 변수를 보인다. A. El-Shennawi 등은 TiO<sub>2</sub>의 핵형성 효과는 첨가량에 따라 한계가 있으며 일정량 이상의 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 경우 willemite 결정 생성이 나타나지 않는다고[7, 13] 하였다. 이와 같은 결과는 선행된 연구 결과에서 증명되는데 선행연구에서 단독으로 TiO<sub>2</sub>를 첨가 하여 저온에서 유지시켜줄 때 나타난 것보다[5] 저온 유지시간 없이 합성된 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>를 직접 첨가할 경우 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Willemite) 결정의 생성촉진 효과가 더 좋은 것으로 나타났다.

특히 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>는 결정의 생성뿐 아니라 발색에도 큰 영향을 주는 것으로 밝혀졌다. Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 합성 시 발색제를 고용시키면 결정의 생성이 증가 될 뿐 아니라 유약에 발색제를 첨가하는 것보다 결정의 발색효과가 매우 좋아짐을 보였다. 이를 비교하기 위해 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 합성 시 발색제로는 CoO, NiO, 그리고 CuO를 사용하였다.

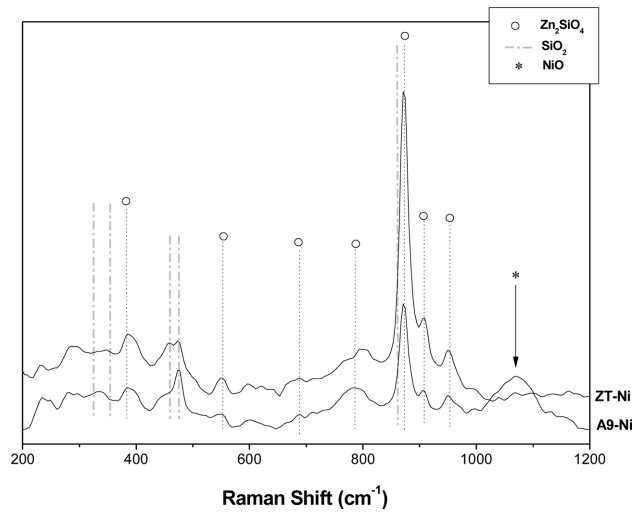


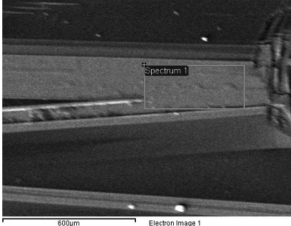
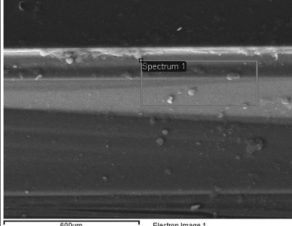
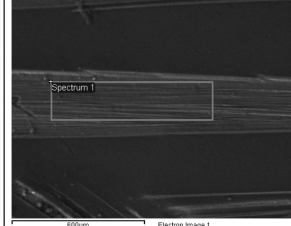
Fig. 5. Raman spectra of synthesized Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> addition on Glaze with NiO as ZT-Ni and Glaze with NiO as A9-Ni.

발색제의 첨가량은 각각 0.02 mole, 0.15 mole, 그리고 0.1 mole이다. 발색제를 첨가하여 합성한 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>를 유약에 5 wt% 넣었을 경우와 동량의 발색제를 유약에 넣었을 경우의 발색효과를 비교하였다. Fig. 4에 나타난 시험편에서는 모든 경우에서 A9의 시편에 비해 ZT-A9의 시편에서 Willemite의 결정 량이 증가 될 뿐만 아니라 생성된 결정의 발색이 더 짙어짐을 확인 할 수 있다.

발색제의 고용 효과는 Fig. 5에 보이는 Raman 분석 결과로 설명된다. 발색제 NiO가 첨가된 ZT-Ni의 Raman 분석 결과 경우 Willemite 특성 밴드의 강도가 매우 커짐을 보였다. Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>보다 NiO가 고용된 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>가 결정 생성의 촉매 역할을 하는 것으로 판단된다. ZT-Ni에서는 잉여로 존재하는 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>도 나타나지 않으며 SiO<sub>2</sub>의 밴드도 감소하였다. 이는 Willemite의 생성이 더

Added Coloring agent	CoO	NiO	CuO
A9			
ZT-A9			

Fig. 4. Appearances samples of synthesized Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> crystal in glazes compared adding colored Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> samples with adding coloring agent samples.

Element	(a) ZT-Cu crystal spot		(b) ZT-Co crystal spot		(c) ZT-Ni crystal spot	
						
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
C K	8.15	17.00	14.21	27.35	19.66	34.32
O K	33.75	52.84	33.86	48.92	33.16	43.45
Si K	15.47	13.80	11.44	9.41	14.14	10.55
Zn K	40.75	15.61	40.43	14.30	32.44	11.53
Cu K	1.87	0.74				
Co K			0.06	0.02		
Ni K					0.60	0.15
Totals	100.00		100.00		100.00	

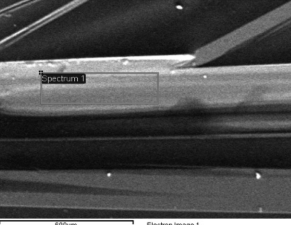
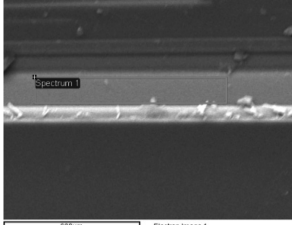
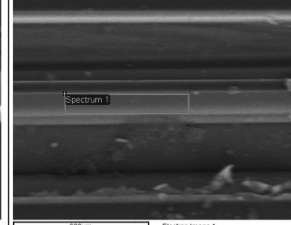
Element	(d) G-Cu crystal spot		(e) G-Co crystal spot		(f) G-Ni crystal spot	
						
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
C K	12.37	23.62	5.78	12.71	8.07	15.25
O K	35.89	51.47	33.82	55.84	41.48	58.83
Si K	14.09	11.51	13.14	12.35	13.76	11.75
Zn K	36.62	13.02	47.24	19.09	36.64	14.15
Cu K	1.02	0.37				
Co K			0.02	0.01		
Ni K					0.05	0.02
Totals	100.00		100.00		100.00	

Fig. 6. Results of SEM/EDX;  $Zn_2SiO_4$  crystal in glazes compared adding colored  $Zn_2TiO_4$  samples (a), (b), (c) with adding coloring agent samples (d), (e), (f).

많아졌기 때문으로 추정되는데, 약  $877\text{ cm}^{-1}$ 에서 보이는 Willemite 주밴드의 강도가 급격히 커지는 것으로 설명된다.

A9-Ni에서는 Willemite 생성시  $Zn^{2+}$ 에 치환되는 발색제  $Ni^{2+}$ 가 고용되어 생성된 결정 외에 약  $326, 439\text{ cm}^{-1}$ 에서 잉여로 존재하는 ZnO 밴드가 나타났다.

특히, 동량의 발색제가 첨가됨에도  $1076\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 잉여 NiO 밴드는 결정 내 고용되지 않은 것으로 유약 내 유리상에 용융되어 존재한다.

발색제가 고용된 Willemite의 결정을 EDX로 분석한 결과 유약에 생성되는 Willemite 결정의 발색은 발색제를 단독으로 사용하는 것 보다  $Zn_2TiO_4$ 에 고용시켜 사

용하는 것이 더 효과적인 것으로 확인되었다. EDX 분석 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Willemite 결정 내에 고용된 발색제의 양은 발색원료의 종류와 첨가량에 따라 약간의 차이를 보이기는 하지만 모든 조성에서 합성된  $Zn_2TiO_4$ 가 첨가된 ZT 시료에서 결정 내 발색제의 고용 효과가 더 큰 것으로 나타났다.

이러한 결정의 발색제 고용 효과는 UV-vis와 CIE  $L^*a^*b^*$  값으로 확연하게 나타난다.

Fig. 7의 UV-vis에서 보이는 Willemite 결정의 밴드는 발색제의 고용효과에 의해 특성밴드를 나타내는데 Willemite 결정에 고용된 발색제는 각각  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  그리고  $Cu^{2+}$ 로 나타났다[14-16]. 고용된 발색제에 의해 나타나는 특성

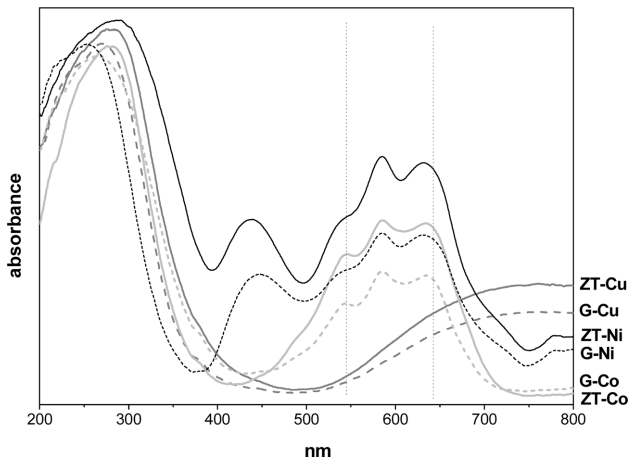


Fig. 7. UV-vis spectra of synthesized Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> crystal in glazes compared adding colored Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> samples with adding coloring agent samples.

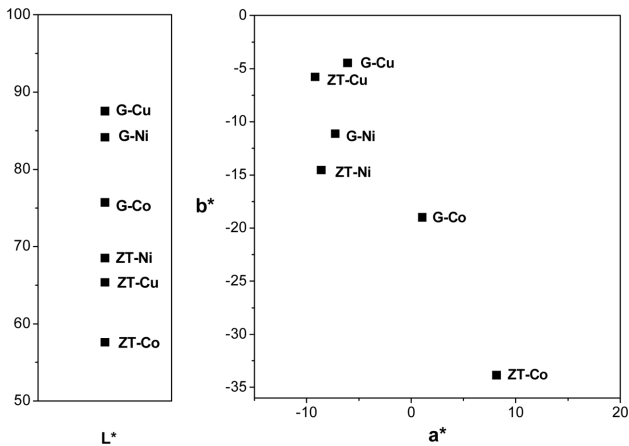


Fig. 8. The CIE L\*a\*b\* value of synthesized Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> crystal in glazes compared adding colored Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> samples with adding coloring agent samples.

밴드의 강도는 모든 경우에서 ZT가 더 크게 나타나 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>에 발색제의 고용효과가 더 좋은 것으로 나타난 결과와 일치한다.

Fig. 8에 CIE L\*a\*b\* 값을 나타낸 그래프에서도 같은 결과를 얻었다. 발색제의 특성상 녹색도와 청색도의 차이가 있지만 모든 ZT 시료의 경우 G시료에 비해 상대적으로 b\* 값이 더 낮아 푸른기가 강하게 나타났으며 L\* 값이 낮아 명도가 더 낮고 짙게 발색하였다. 특히 CoO의 경우 ZT-Co의 발색이 매우 짙고 청색도가 강하게 나타나 효과적인 결정 발색제로 나타났다.

Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>는 Willemite 결정 생성에 효과적인 조핵제로 나타났다. Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>를 활용한 결정유 의 상용화를 위하여 지속적인 연구가 요구된다. 특히, Willemite 결정상에 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>의 발색제의 고용은 매우 효과적인 것으로 다양한 발색 원료로서 발전 가능성이 크다.

#### 4. 결 론

- 1) Willemite결정 생성에 효과적인 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>는 TiO<sub>2</sub> (Anatase form)을 사용하여 저온으로 합성할 수 있다.
- 2) 합성한 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>를 5 wt% 유약에 첨가하면 Willemite 결정의 핵 생성을 촉진시켜 결정의 양을 증가시킨다.
- 3) 발색제 CoO, NiO, 그리고 CuO를 각각 0.02 mole, 0.15 mole, 그리고 0.1 mole 첨가하여 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>를 합성하면 동량의 발색제를 유약에 첨가한 경우보다 결정에 발색제의 고용이 촉진되어 발색효과가 현저히 크게 나타난다.

#### 감사의 글

본 논문은 2011학년도 1학기 한양여자대학교 교내연구비에 의하여 연구됨.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] F.H. Norton, "The control of crystalline glazes", J. Am. Ceram. Soc. (1937) 20217.
- [ 2 ] C.W. Parmelee, "Ceramic Glaze", 3rd Edition, Cahners Publishing Co. Inc., York, PA, USA (1973).
- [ 3 ] E. Kato and H. Takashima, "Study on the structure of zinc opaque glazes", J. Jpn. Ceram. Soc. 15[2] (1965) 69.
- [ 4 ] B. Karasu and S. Turan, "Effect of cobalt oxide and copper oxide additions to zinc-containing soft porcelain glazes", J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 1447.
- [ 5 ] H.S. Lee, "The effect of nucleating agent on Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> crystal glaze", J. Kor. Ceram. Soc. 50[2] (2013) 116.
- [ 6 ] C.Y. Lee and B.H. Lee, "A study of nucleation and growth in zinc crystal glaze by firing conditions", J. Kor. Ceram. Soc. 46[3] (2009) 253.
- [ 7 ] C.C. Lee, P. Shen and H.Y. Lu, "Formation of willemite from powder mixture with TiO<sub>2</sub> addition", J. Mater. Sci. 24[9] (1989) 3300.
- [ 8 ] V.A. Krapivin and G.A. Demidova, "Crystalline glaze for thin stoneware", Glass and Ceramics. 26[10] (1969) 35.
- [ 9 ] H.H. Ko, H.T. Chen, F.L. Yen, W.C. Lu, C.W. Kuo and M.C. Wang, "Preparation of TiO<sub>2</sub> nanocrystallite powders coated with 9 mol% ZnO for cosmetic applications in sunscreens", Int. J. Mol. Sci. 13[2] (2012) 1658.
- [ 10 ] T. Santhaveesuk, D. Wongratanaphisan, N. Mangkorn-tong, and S. Choo-pun, "Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanostructures prepared by thermal oxidation method", Advanced Materials Research 55-57 (2008) 641.
- [ 11 ] L. Hou, Y. Hou, M. Zhu, J. Tang, J. Liu, H. Wang and H. Yan, "Formation and transformation of ZnTiO<sub>3</sub> prepared by sol-gel process", Material Letters 59[2-3] (2005) 197.
- [ 12 ] Y.V. Kolen'ko, K.A. Kovnir, A.I. Gavrilov, A.V. Garshhev, P.E. Meskin, B.R. Churagulov, M. Bouchard, C.

- Colbeau-Justin, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo and M. Yoshimura, "Structural, textural, and electronic properties of a nanosized mesoporous  $Zn_xTi_{1-x}O_{2-x}$  solid solution prepared by a supercritical drying route" *J. Phys. Chem. B.* 43[109] (2005) 20303.
- [13] A.W.A. El-Shennawi and A.A. Omar, "The roll of titania and titania mixtures in the nucleation and crystallization of spodumene-willemite-diopside glass", *Thermochimica Acta* 58[2] (1982) 125.
- [14] E. Ozel, H. Yurdakul, S. Turan, M. Ardit, G. Cruciani and M. Dondi, "Co-doped willemite ceramic pigments: Technological behaviour, crystal structure and optical properties", *J. Eur. Ceram. Soc.* (2010) 3319.
- [15] H.C. Ns Krpplnn, "Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate melts and glasses", *American Mineralogist* 77 (1992) 62.
- [16] A. Bloise, E. Barrese, C. Apollaro and D. Miriello, "Flux growth and characterization of Ti- and Ni-doped forsterite single crystals", *Crystal Research and Technology* 44[5] (2009) 463.