

Application of Zn_2TiO_4 for nucleation and control of willemite crystalline glaze

Hyun-Soo Lee[†]

Dept. of Ceramic Art, Hanyang Women's University, Seoul 04763, Korea

(Received July 3, 2017)

(Revised August 3, 2017)

(Accepted August 4, 2017)

Abstract Zn_2TiO_4 , which is a progenitor of zinc crystallization, plays a significant role in controlling the crystallization of willemite (Zn_2SiO_4) in forming glaze at low temperatures. Thus, Zn_2TiO_4 was used to formulate stable willemite and to gain structural control. When synthesized 15 wt% of Zn_2TiO_4 is added to engobe and then applied, it can manipulate its crystallization and location. Additionally, when colorant is added to Zn_2TiO_4 and then applied to engobe, the mixture's colorant effect can be shown at crystallization. Certain characteristics of synthesized Zn_2TiO_4 enable various engobes to be applied to clay bodies. With a single glazing, the crystallization, location, and color of the crystals can be discretionarily regulated.

Key words Zinc crystal glaze, Zinc crystal nuclei formation, Willemite engobe, Zn_2TiO_4 , Zn_2SiO_4 , Willemite

아연결정유약의 결정 생성 및 제어를 위한 Zn_2TiO_4 활용 연구

이현수[†]

한양여자대학교 도예과, 서울, 04763

(2017년 7월 3일 접수)

(2017년 8월 3일 심사완료)

(2017년 8월 4일 게재확정)

요약 Anatase 형 TiO_2 에 의해 저온에서 생성되는 Zn_2TiO_4 는 willemite(Zn_2SiO_4) 결정 전구체로 유약 내 willemite 생성에 매우 큰 영향을 준다. 안정적인 willemite 생성 및 위치 제어를 위해 Zn_2TiO_4 를 활용하였다. 합성된 Zn_2TiO_4 를 화장토(engobe)에 15 wt% 첨가하여 도포하면 유약 내에 결정의 생성과 위치를 조절할 수 있다. 발색제가 고용된 Zn_2TiO_4 를 화장토에 적용하면 결정부분에만 발색효과를 얻을 수 있다. Zn_2TiO_4 를 화장토(engobe)로 적용하면 한 번의 시유로 결정의 생성 유무와, 위치, 색상 등을 임의로 조절할 수 있고 유약의 장식 효과를 높일 수 있다.

1. 서론

아연결정(Zn_2SiO_4) 유약은 화려한 결정이 피어 장식성이 매우 높은 유약이다. 아연결정 유약에 대한 연구는 결정의 성장과 냉각 조건 관계에 대해 연구가 시작되었으며[1] 지속적으로 결정의 성장과 결정에서의 색상 변화 등이 연구되었다[2, 3]. 아연결정 유약은 아연결정의 핵형성과 그 핵 결정이 성장할 수 있는 일정 조건이 요구되는데[4] 소성의 폭이 좁고 예민하여 많은 연구에도 불구하고 활용에 어려움이 있다. 최근에도 willemite 결

정에 ZrO_2 를 고용시켜 소성범위를 넓히거나[5] 유약 내 생성되는 결정을 제어하는 결정 seed 연구[4, 6] 등이 꾸준히 이루어지고 있다. 특히 유약 내에서 아연결정 생성의 전구체가 되는 Zn_2TiO_4 의 생성[7-10]과 역할이 밝혀졌다. Zn_2TiO_4 는 아연결정의 생성과 성장에 미치는 중간 생성물인 전구체로서 유약 내에서 willemite 결정의 조핵제로 결정생성에 매우 큰 역할을 하는 것으로 나타났다[11]. 이에 본 연구는 합성된 Zn_2TiO_4 의 특성을 활용하여 아연결정유약의 제조에 있어 결정의 전구체를 여러 가지 장식기법으로 소지표면에 적용하여 유약 내에 아연결정 생성에 미치는 영향을 확인하고 결정을 제어하고자 한다. 다양한 화장토(engobe)를 소지에 적용하여 한 번의 간단한 시유로 결정의 생성유무와, 위치, 색상 등을

[†]Corresponding author
E-mail: veronica713@hanmail.net

Table 1
Chemical analysis of glaze materials (wt%)

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZnO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	Ig.loss
Frit	2.3	15.3	6.3	-	-	-	-	-	3.7	2.6	69.8	-
ZnO	-	-	-	99.1	0.26	-	0.06	0.12	0.17	-	0.24	0.05
Quartz	0.01	0.03	0.01	-	-	0.01	-	0.03	0.06	-	99.3	0.55

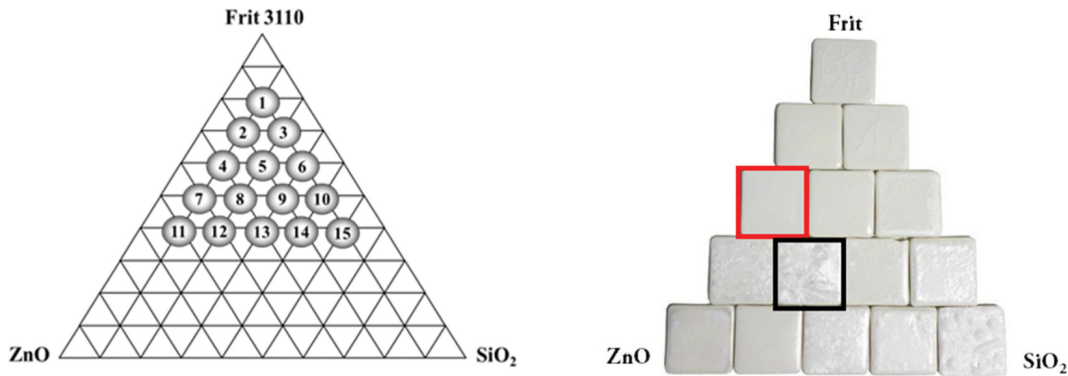


Fig. 1. Three component system of glaze and glaze samples fired 1270°C.

임의로 조절할 수 있도록 하였다. 또한, 발색제를 고용시킨 Zn₂TiO₄를 활용하여 다양한 색상의 willemite 화장토를 제조하여 학술적 가치와 실용적 가치 모두를 아우를 수 있는 실용연료 도예작가나 산업현장에서 쉽게 사용할 수 있도록 하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료 및 실험 방법

본 연구는 선행 연구[12, 13]에서 나타난 사용 원료와 최적 소성조건을 활용하였다. 출발원료로는 Frit 3110 (Ferro Crop.), 하소아연(ZnO, Industrial grade, Hanil Co., Ltd.), SiO₂(Industrial grade), TiO₂(Anatase form, Extra pure, Junsei Chemical Co, Ltd.)을 사용하였다. 또한 발색산화물은 CuO(Chemical Pure, Junsei Chemical Co., Ltd.), CoO(Chemical Pure, Junsei Chemical Co., Ltd.), NiO(Chemical Pure, Junsei Chemical Co., Ltd.)를 사용하였다. 화장토의 원료는 백자소지(현대소재/실크 203)와 해교제 Na₂SiO₃(대원도재)를 사용하였다.

본 연구의 유약실험에는 백자시편을 사용하였으며, 소

성은 전기가마를 이용하여 5°C/min의 승온 속도로서 최고온도 1270°C에서 소성하고 1시간 유지한 후 1130°C까지 3°C/min으로 냉각시킨 후 3시간 유지 후 로냉하는 조건[13]으로 진행하였다.

유약 원료의 성분분석결과는 Table 1에 나타내었으며, 결정제어를 위한 유약의 조성은 Fig. 1에 나타내었다.

아연결정 유약의 조성 및 소성방법은 문헌[12, 13]을 기본으로 하였다. 유약 내 결정의 생성과 성장이 가장 좋은 최적의 조성은 8번으로[13] 나타났다. 본 실험에서는 합성된 결정의 조핵제가 첨가되므로 결정의 생성과 제어를 위해서는 결정이 생성되지 않는 유약조성이 요구된다. 이에 아연함량은 8번 조성 과 같으나 결정이 전혀 생성되지 않는 4번 조성의 유약을 기본유료 선택하였다.

Zn₂TiO₄의 효과를 비교하기 위해 Zn₂TiO₄를 직접 도포한 시료와 도포 후 500°C에서 소성하여 점착시킨 시

Table 2
Coloring agent additives on Zn₂TiO₄ (mole %)

	Zn ₂ TiO ₄	CoO	NiO	CuO
ZT-Co		0.02		
ZT-Ni	1		0.15	
ZT-Cu				0.1

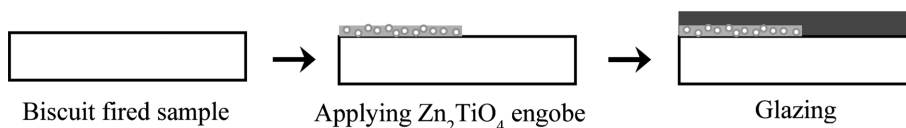


Fig. 2. Procedure for applying Zn₂TiO₄ engobe and glazing.

료를 사용하였다. 초벌 된 시편 위에 적용되는 화장토는 백자소지에 해교제 Na_2SiO_3 를 첨가한 것과 첨가하지 않은 것을 사용하였으며 각각 합성된 Zn_2TiO_4 를 3~25% 첨가하여 도포한 후 기본유를 시유하였다. 발색제로 각각 CuO , NiO , CoO 를 첨가하여 Zn_2TiO_4 를 합성한 후 분석하고 비교하였다. 첨가된 발색제의 조성은 Table 2에 나타내었다.

조색제 Zn_2TiO_4 를 첨가한 화장토의 적용 방법은 Fig. 2에 나타내었다.

2.2. 특성 분석

유약의 조성에 따른 시료의 변화 및 결정 상태를 관찰하고, 이 때 나타난 결정의 상을 분석하기 위하여 X선 회절분석(XRD, X-pert Pro. PANalytical, USA), Raman Spectroscopy(532 nm, 20 mW. Flex G, Tokyo Instrument, Japan.), SEM/EDX(SU-70, Scanning Electron Microscope, Hitachi/X-Max^N, SilconDriftX-rayDetector, Japan) 등을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

태토의 표면에 균질한 피막을 만들어 사용하는 화장토는 사용목적에 따라 다양한 원료를 사용한다. 본 연구에서는 초벌시험편과 동일한 원료인 상용 백자소지 기본원료로 유백제나 매용제를 첨가하지 않는 것으로 하였다. 소지를 slip화 하기 위해 해교제로 Na_2SiO_3 를 0.6% 사용하였으며 해교제가 첨가되지 않은 조성으로 비교하였다.

아연결정유에 TiO_2 (Anatase form)를 첨가하면 Zn_2TiO_4 가 생성되는데 이는 willemite(Zn_2SiO_4) 결정의 전구체 역할을 한다[11]. Zn_2TiO_4 합성 촉진을 위해 실행된 연구에서 유약 내 Zn_2TiO_4 생성시키는 경우 TiO_2 의 첨가량과 유지시간에 따라 민감하게 반응하므로 결정생성 촉진뿐 아니라 용융이 일어나기도 하였다[6]. 그러나 Zn_2TiO_4 를 합성하여 첨가제로 사용할 경우 저온에서의 소성 유지시간이 필요없고 소량의 TiO_2 로도 결정생성을 증가시킬 수 있었다[11].

Fig. 3에는 Zn_2TiO_4 를 첨가하여 소성한 유약을 비교한 Raman Spectroscopy 측정 결과를 나타내었다. 아연결정이 생성되는 조성의 유약에 합성된 Zn_2TiO_4 를 5wt% 첨가하면 결정생성[11]에 효과적인 것으로 나타났다. 기본유 G8 보다 Zn_2TiO_4 가 첨가된 유약 ZT-G8에서 willemite 결정밴드의 intensity가 증가되어 Zn_2TiO_4 가 willemite 결정의 생성을 촉진시키는 안정적인 조색제의 역할을 하는 것으로 확인되었다.

이와 같은 선행 연구결과를 적용하여 소지 위에 합성

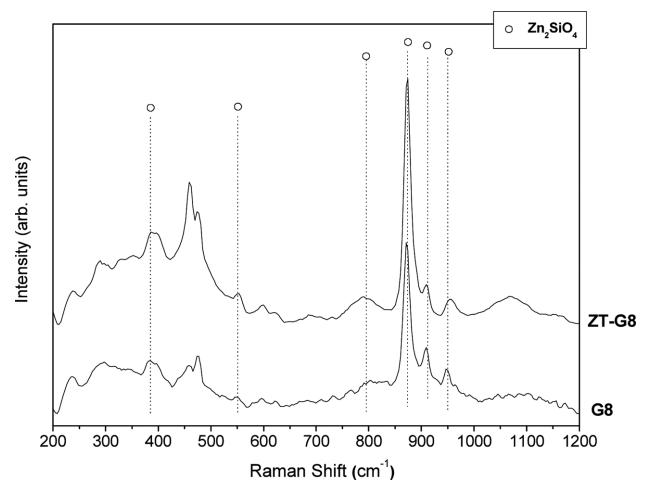


Fig. 3. Raman spectra of synthesized Zn_2TiO_4 addition on Glaze as ZT-G8 and Glaze G8.

된 Zn_2TiO_4 를 점착시킬 수 있다면 한 번의 시유로 결정의 생성 량과 위치의 조절이 가능할 것으로 기대하였다. 뿐만 아니라 Zn_2TiO_4 합성 시 여러 가지 발색산화물을 고용시켜 적용하면 유약과의 발색 반응을 촉진시킬 뿐만 아니라 기물 위에 한가지 유약으로도 다양한 색상변화를 시킬 수 있을 것으로 기대된다.

3.1. Zn_2TiO_4 의 효과와 적용방법

Zn_2TiO_4 의 효과를 비교하기 위해 다양한 방법으로 시편에 적용하였다. Zn_2TiO_4 를 직접 사용하는 것과 백자소지만을 화장토로 사용한 것을 기준으로 하였다. 백자소지로 화장토용 slip 제조 시 소지의 침강을 저하시키고 화장토로 매끄럽고 얇게 도포할 수 있도록 하기 위해 해교제 Na_2SiO_3 를 0.6% 미량 첨가하여 사용하였다. 합성된 Zn_2TiO_4 를 직접 도포하는 시료는 ZT-A, 각각 해교제가 첨가된 백자소지 slip 화장토와 백자소지에 첨가한 시료는 ZT-B와 ZT-C로 나타내었다. Zn_2TiO_4 를 고착시키기 위해 직접 도포 한 후 합성온도보다 낮은 500°C 에서 소성하여 사용한 시료는 ZT-D로 표기하였다. 이 때 백자소지를 사용한 ZT-B와 ZT-C에는 15%를 기준으로 적용하였다. 다양한 화장토로 생성유무와, 위치, 색상 등을 임의로 조절하기 위해 화장토와 조색제가 도포된 시편에 기본유 G4를 시유하였다. 화장토와 조색제가 사용된 시료는 Zn_2TiO_4 의 조색효과로 모든 조성에서 willemite 결정이 생성되었다. XRD로 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

백자소지가 첨가됨에도 모든 조성에서 주 결정 willemite 외에 새로운 결정상은 동정되지 않았다. Willemite 결정면의 성장에 따라 약간의 차이를 보일 뿐 결정의 생성에는 큰 차이를 보이지 않았다. 특히 ZT-B와 ZT-C는

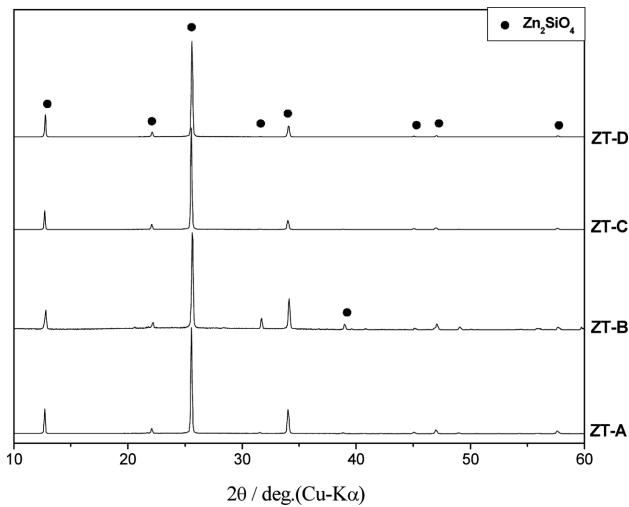


Fig. 4. XRD patterns of Glaze result by the Zn_2TiO_4 addition with various engobes. Zn_2TiO_4 applying as ZT-A, Zn_2TiO_4 addition on White clay with Na_2SiO_3 as ZT-B, Zn_2TiO_4 addition on White clay as ZT-C and fired at $600^\circ C$ after Zn_2TiO_4 applying as ZT-D.

Zn_2TiO_4 를 화장토에 각각 15 wt% 첨가하여 사용한 조성으로 Zn_2TiO_4 를 단독으로 사용한 ZT-A, ZT-D에 비해 사용량이 현저하게 적음에도 willemite 결정의 생성변화에 큰 차이를 보이지 않아 화장토의 사용이 보다 효과적인 것으로 나타났다.

일반적으로 Al_2O_3 함량이 높은 원료와 아연결정유를 적용하면 유약 내에 gahnite가 생성된다[3, 13]. Gahnite 결정은 저온에서 생성되는 anorthite와 β -quartz로 인해 약 $900^\circ C$ 부근에서 생성이 시작되어 소성온도가 증가함에 따라 생성되는 것으로 알려져 있다[14, 15]. Willemite 유약에 Al_2O_3 가 사용되면 유약 내 ZnO와 Al_2O_3 가 반응하여 gahnite를 생성하게 되는데 이는 아연결정의 생성에 필요한 ZnO의 양이 감소를 일으키므로 willemite 결정의 생성을 방해하는 요소가 된다[13].

본 연구에서 Al_2O_3 함량이 높은 raw 원료 백자소지를 화장토로 사용했음에도 소성 후 XRD로는 gahnite가 확인되지 않았다. 유약의 결정부분을 raman spectroscopy로 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 측정결과 약 860, 900, 948 cm^{-1} 에서 나타나는 willemite 특성밴드의 경우 ZT-B에서 가장 좋은 강도를 보여 결정의 생성이 가장 좋은 것을 확인할 수 있다. 특히 ZT-C에서는 XRD 분석결과에서는 측정되지 않았던 $ZnAl_2O_3$ (Gahnite)가 미량 동정되었다. ZT-B는 백자소리 사용에도 불구하고 $ZnAl_2O_3$ 의 생성이 trace로만 확인된다. 매용제는 소량으로도 유약 내 생성되는 gahnite 결정의 용융을 야기 하는데[16] 특히 알칼리의 영향을 받으면 망목구조에 강도저하를 가져오는 것으로 알려졌다[17]. 본 연구에서 사용된 Na_2SiO_3 에 의해 gahnite는 용융되고 Zn_2TiO_4 의 willemite 전이 가 더욱 촉진되었음을 알 수 있다.

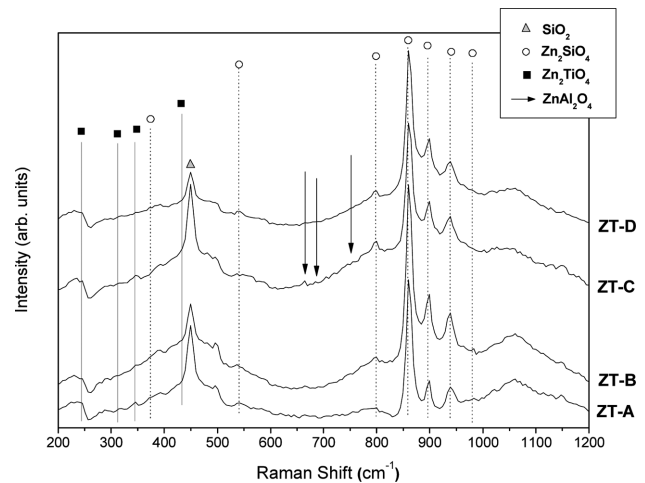


Fig. 5. Raman spectra of Glaze result by the Zn_2TiO_4 addition with various engobe. Zn_2TiO_4 applying as ZT-A, Zn_2TiO_4 addition on White clay with Na_2SiO_3 as ZT-B, Zn_2TiO_4 addition on White clay as ZT-C and fired at $600^\circ C$ after Zn_2TiO_4 applying as ZT-D.

합성된 Zn_2TiO_4 를 적용하면 Zn_2TiO_4 는 willemite의 전구체로 작용하여 유약 내 대부분의 ZnO는 willemite로 생성된다. 이것으로 Zn_2TiO_4 의 willemite 조핵효과를 다시 한 번 확인할 수 있다. 약 245, 344, 450 cm^{-1} 에서 나타나는 Zn_2TiO_4 의 특성밴드[9, 10]로 willemite에 전이되지 않고 유약에 잔존하는 Zn_2TiO_4 를 확인할 수 있다. ZT-B는 ZT-A, C에 비해 대부분의 Zn_2TiO_4 가 willemite로 전이되어 상대적으로 잔여로 남은 Zn_2TiO_4 가 적은 것을 알 수 있다. ZT-D의 경우 Zn_2TiO_4 의 양은 감소하였으나 willemite의 밴드의 강도에는 큰 영향을 미치지 못했는데, 이것은 일부 Zn_2TiO_4 가 과소되어 분해되는 것에 기인한다. 분해된 Zn_2TiO_4 는 TiO_2 의 특성을 보이며 유약 내 결정의 성장을 촉진시키고 유약의 표면에서 노란 결정으로 석출되었다. 이와 같은 시편의 소성결과를 Fig. 6에 나타내었으며 유약 내 생성된 willemite 결정과 분해되는 Zn_2TiO_4 는 Fig. 7에 나타낸 SEM-EDX 분석결과로 확인할 수 있다.

Fig. 6 시편의 소성결과 화장토의 사용으로 결정의 성장과 제어에 큰 차이를 보였다. 화장토에 적용한 시료 ZT-B, C는 결정이 화장토를 적용한 면에만 나타나 결정 생성과 제어에 매우 효과적으로 나타났다. 특히 ZT-B는

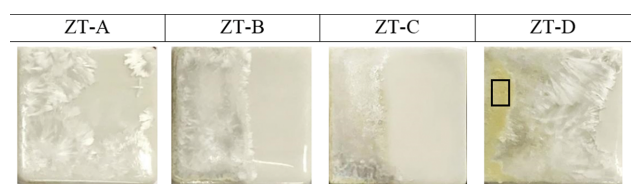


Fig. 6. Appearances of different results of ZT-A, ZT-B, ZT-C and ZT-D.

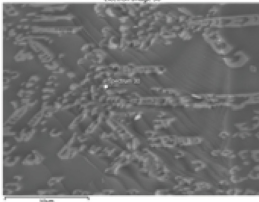
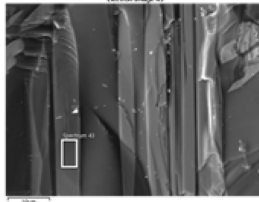
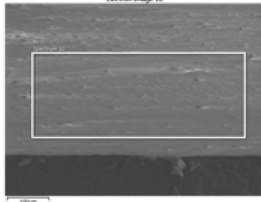
Element	ZT-A	ZT-B	ZT-D (marked spot)
			
	Wt%	Wt%	Wt%
Zn	36.4	54.1	9.1
O	34.2	27.3	54.5
Si	20.1	12.0	18.3
Na	6.7	6.7	4.9
Ti	0.8		9.4
Ca	0.9		2.3
K	1.0	0.8	1.5
Matrix	Correction	Correction	Correction

Fig. 7. SEM/EDX results of glaze applied ZT-A, ZT-B and ZT-D.

비록 결정의 크기는 작지만 Raman spectra에서도 가장 강한 강도를 보이고 치밀하게 결정이 생성되면서 정확히 도포한 부분에 제어가 가능하였다. 반면에 Zn₂TiO₄를 직접 도포한 ZT-A, D의 경우 상대적으로 많이 적용된 Zn₂TiO₄의 양이 결정의 과성장을 일으켜 적용범위 이상으로 성장하였다. ZT-A는 Zn₂TiO₄ 도포 후 유약을 적용시킬 때 일부 Zn₂TiO₄가 분말로 분산되어 안정적으로 결정을 제어할 수 없음을 보였다. 이러한 점을 보완하기 위해 ZT-D는 Zn₂TiO₄가 안정적으로 점착되도록 도포 후 Zn₂TiO₄의 합성온도보다 낮은 500°C로 소성 하여 고착시킨 후 시유하였다. 분산은 일어나지 않았으나 Zn₂TiO₄가 과소되어 일부 분해되는 것으로 판단되었다. 분해되어 나타나는 TiO₂는 유약 내 결정의 성장을 더욱 촉진시키고 유약의 표면에서 노란 결정으로 석출되었다. 유약 내 생성된 willemite 결정과 분해되는 Zn₂TiO₄는 Fig. 7 SEM-EDX에 나타난 분석결과로 확인된다.

각 시료의 willemite 결정을 SEM-EDX로 분석한 결과 ZT-B에서 가장 많은 양의 ZnO를 보여 결정이 안정적으로 생성된 것으로 확인되었다. 잉여로 존재하는 Ti가 나타나지 않아 첨가된 Zn₂TiO₄가 대부분 willemite

결정으로 전이된 것으로 확인되며 Fig. 5의 Raman 분석 결과와 일치하였다. 특히 ZT-D 시편에서 나타나는 노란 결정부분(Fig. 6에 표기)에서 willemite의 주원료인 Zn의 함량이 급격하게 감소되고 Ti가 상당량 도출되어 Zn₂TiO₄의 분해를 확인할 수 있었다. 이것으로 Zn₂TiO₄를 화장토에 적용하는 경우 백자소지와 해교제를 사용한 ZT-B가 가장 효과적인 것으로 나타났다.

화장토에 적용되는 최적의 Zn₂TiO₄ 첨가량을 확인하기 위해 3~25 wt%로 증량하여 비교하였으며, 적용한 소성결과를 Fig. 8에 나타내었다. Willemite 결정은 7% 이상 첨가된 조성부터 안정적으로 생성되기 시작했으며 15% 첨가된 경우 가장 안정적으로 생성되고 화장토를 적용한 부분 안에서만 결정이 생성되어 결정 생성과 성장을 제어할 수 있음을 보였다. 20% 이상 첨가되면 Zn₂TiO₄를 직접 도포한 것과 같이 TiO₂ 결정이 일부 나타나기 시작하므로 최적의 첨가량은 15%로 나타났다.

3.2. 발색 Zn₂TiO₄의 응용방법

발색제를 첨가하여 Zn₂TiO₄를 합성하면 매우 적은 량

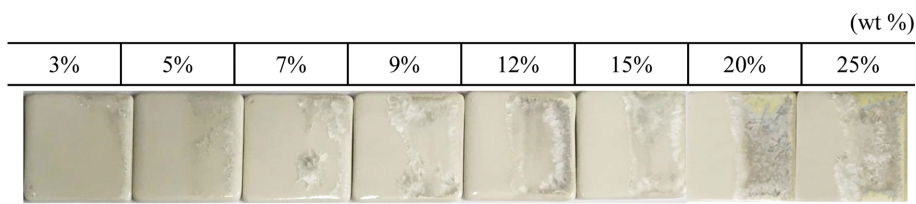


Fig. 8. Results of Tile samples : addition of Zn₂TiO₄ in Engobe (3~25 %).

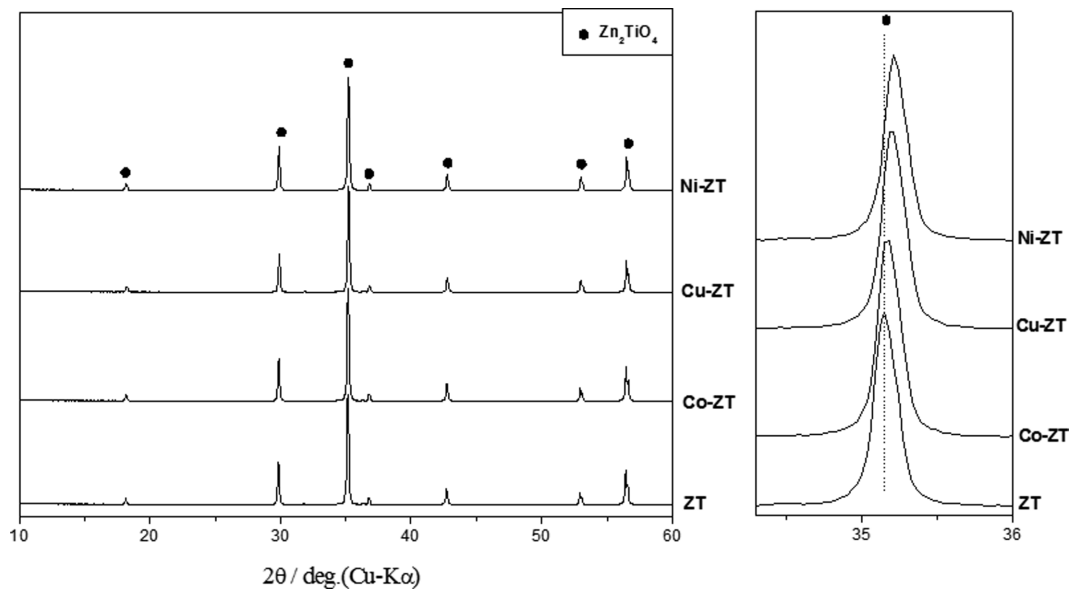


Fig. 9. XRD patters of Zn_2TiO_4 as ZT and Colored Zn_2TiO_4 by CoO as Co-ZT, CuO as Cu-ZT and NiO as Ni-ZT.

의 발색제를 효과적으로 willemite 결정에 고용시켜 색을 얻을 수 있는 것으로 나타났다[11]. 발색 Zn_2TiO_4 를 화장토에 적용하여 하나의 유약으로 기물에서 다양한 색상의 결정을 얻을 수 있는 willemite 색화장토를 개발하고자 하였다. Zn_2TiO_4 에 첨가된 발색제는 CuO, NiO, CoO를 사용하였으며 첨가된 조성은 Table 2에 나타내었다. 최적의 첨가량은 유약에 적용된 선행 연구결과를 참조하였으며, 화장토는 해교제를 첨가한 백자 소지 화장토(ZT-B)의 조성을 기본으로 하였다.

발색제를 첨가하여 합성한 Zn_2TiO_4 의 XRD 분석결과 (Fig. 9) 모든 조성에서 Zn_2TiO_4 의 결정상이 단일 상으로 나타났으나 발색제가 고용된 Zn_2TiO_4 의 경우 2θ 값이 shift되는 것이 확인되었다. 이는 발색제로 첨가된 전이 금속물질들이 ZnO 격자 내에 고용되면서 나타나는 변화[18]로 이해 할 수 있다. ZnO는 사면체 구조로 전이 금속을 첨가하면 이온들은 사면체 중앙부분에 위치한 Zn^{2+} 와 치환하여 자리를 잡기 때문이다[7, 19]. Zn_2TiO_4 에 CoO, NiO, CuO를 첨가하여 합성한 후 XRD 분석결과 비교했을 때 NiO가 첨가된 Ni-ZT에서 경우 가장 큰 shift 변화를 보이는데, 이는 ZnO 격자 내에 고용되는 Ni^{2+} 의 이온 반경이(0.68 Å) Zn^{2+} 의 이온 반경(0.60 Å)보다 크기 때문이며 이온반경의 크기가 고용의 한계와 격자팽창을 주도하기 때문으로 해석된다[20, 21].

Fig. 10은 색화장토가 적용된 시험편의 적용결과를 나타내었다. 첨가된 발색제는 결정의 매용효과를 증가시켜 일부 결정의 용융도가 높아졌다. 색화장토를 적용하는 경우 사용된 발색제의 종류에 따라 첨가량에 차이를 보였다. Cu-ZT의 경우 발색제가 첨가되지 않은 Zn_2TiO_4 의 경우와 같은 결과를 보이며, 화장토에 12~15% 첨가 할

Samples	(wt%)			
	5%	9%	12%	15%
Ni-ZT				
Cu-ZT				
Co-ZT				

Fig. 10. Results of Tile samples : addition of Zn_2TiO_4 , Ni-ZT, Cu-ZT and Co-ZT in Engobe (5~15%).

경우 결정생성의 제어가 가능하다. Ni-ZT와 Co-ZT는 매용 효과가 커져 결정제어가 용이하지 않았다. 그럼에도 모든 경우에 결정이 생성되지 않아도 화장토를 적용한 부분에만 발색효과가 나타났다.

합성에 사용된 발색제 첨가량이 미량임에도 합성한 조핵제는 매우 짙은 발색을 얻을 수 있었다. Zn_2TiO_4 에 고용된 미량의 발색제가 대부분 willemite생성 시 고용되기 때문이다. Ni-ZT, Cu-ZT와 Co-ZT를 화장토에 적용한 경우와 직접 도포한 경우를 비교하여 소성한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 화장토에 15 wt% 적용한 시료는 A, 합성된 색조핵제를 도포한 후 소성하여 짐착시킨 시료는 B 그리고 합성된 색조핵제를 도포한 후 유약을 적용한 시료는 C로 표기하였다. 색화장토는 Cu-ZT 외에 결정의 생성 도포면이 일정하게 유지되지 않지만 결정생

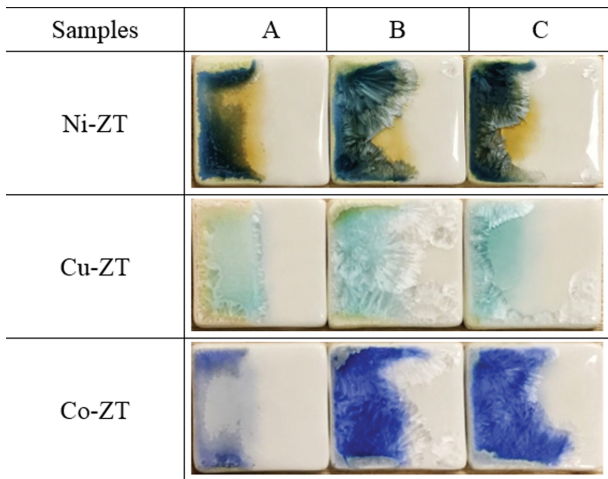


Fig. 11. Appearances of different results of Ni-ZT, Cu-ZT and Co-ZT.

성과 질은 발색 효과만으로도 사용가능성은 높다고 판단된다. 후속 연구로 소성온도와 유지시간을 조절한다면 결정의 생성면과 형태를 조절할 수 있을 것으로 예상된다.

Ni-ZT를 15% 첨가한 화장토 적용시험편을 SEM-EDX로 측정된 결과(Fig. 12) 유약 내에 분포하는 결정의 특성과 차이로 willemite의 발색효과를 확인할 수 있었다.

아연결정유(Willemite)는 주로 유약의 표면에서 결정이 석출된다. 소지표면에 조핵화장토를 적용하여도 생성되는 결정은 유표면에서 주로 발견된다. 소지표면에 첨

가된 Zn_2TiO_4 는 소성과정 중 willemite 결정으로 전이되고 결정생성을 촉진시키는데, 발색제가 첨가되어 합성할 경우 결정의 용융도가 높아져 결정화되지 못한 일부는 분해된다. NiO는 willemite 결정에 고용된 경우 푸른색, 유리질에 고용되는 경우 갈색으로 나타나며 Ni-ZT 화장토가 적용된 경우 결정이 용융된 부분이 갈색으로 발색하여 시각적인 확인이 용이하다[4]. 유약의 바닥쪽에서 측정된 결정 내 Zn_2TiO_4 의 흔적은 측정되는 Ti로 이를 확인할 수 있다. 유약의 표면 쪽으로 갈수록 Ti는 보이지 않으며 willemite를 형성하는 Zn의 양이 급격하게 증가되고 결정에 고용된 발색제 Ni의 양도 증가됨을 보였다. 이는 Ni가 고용된 Zn_2TiO_4 의 조핵 효과로 소지표면부터 Ni가 고용된 Zn_2TiO_4 가 willemite 결정으로 전이되면서 유표면으로 떠오르는 것으로 판단된다. Zn_2TiO_4 의 조핵효과는 유약에서보다 화장토로 적용하는 경우 활용 가치가 높다.

4. 결 론

합성된 Zn_2TiO_4 를 첨가하여 안정적으로 willemite 결정의 제어가 가능한 화장토를 개발할 수 있다.

1) Zn_2TiO_4 는 willemite 결정의 전구체로 Al_2O_3 가 함유된 화장토 원료를 사용하더라도 다른 결정(Gahnite)이 생성되지 않고 유약 내 대부분의 ZnO를 willemite 결정

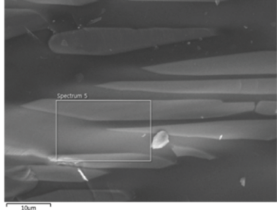
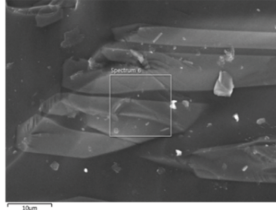
Element	Ni-ZT (Glaze bottom)	Ni-ZT (Glaze mid area)	Ni-ZT (Glaze surface)
			
	Wt%	Wt%	Wt%
Zn	28.9	48.5	52.2
O	43.4	31	28.2
Si	15.6	12.4	11.8
Na	6.4	6.2	6.8
Al	2.0	0.7	0.1
Ti	1.7	0.2	0.1
Ca	0.8		
K	0.6	0.1	
Ni	0.5	0.6	0.8
Matrix	Correction	Correction	Correction

Fig. 12. SEM/EDX results of glaze applied Ni-ZT.

생성에 사용되도록 한다.

2) Zn₂TiO₄ 화장토는 백자소지에 해교제로 Na₂SiO₃를 0.6 % 첨가하여 사용한다. Zn₂TiO₄의 첨가량은 15 wt% 경우 최적으로 나타났으며 적용하는 유약은 단독으로 아연결정이 생성되지 않는 조성 G4의 유약을 사용한다.

3) Zn₂TiO₄ 합성 시 다양한 발색제를 첨가하여 색 화장토를 개발할 수 있다. 발색제 CoO, NiO, 그리고 CuO를 각각 0.02 mole, 0.15 mole, 그리고 0.1 mole 첨가하여 Zn₂TiO₄를 합성하면 동량의 발색제를 유약에 첨가한 경우보다 결정에 발색제의 고용이 촉진되어 발색효과가 크다. 특히 CuO를 사용한 ZT-Cu를 15 wt% 첨가한 발색 화장토는 결정제어에 최적으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2015년 대한민국 교육부와 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015S1A5B5A07044232).

References

- [1] F.H. Norton, "The control of crystalline glazes", J. Ceram. Soc. Jpn. 20 (1937) 217.
- [2] E. Kato and H. Takashima, "Study on the structure of zinc opaque glazes", J. Ceram. Soc. Jpn. 15 (1965) 69.
- [3] 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.
- [4] H.S. Lee, "Effects of nucleating seeds on coloring of Zn₂SiO₄ crystal glazes", J. Korean Ceram. Soc. 52 (2015) 197.
- [5] C.Y. Lee, H.S. Lee and K.H. Shin, "Effects of ZrO₂ on zinc crystalline glaze", Advanced Materials Research 716 (2013) 228.
- [6] H.S. Lee, "The effect of nucleating agent on Zn₂SiO₄ crystal glaze", J. Kor. Ceram. Soc. 50 (2013) 116.
- [7] C.C. Lee, P. Shen and H.Y. Lu, "Formation of willemite from powder mixture with TiO₂ addition", J. Mater. Sci. 24 (1989) 3300.
- [8] 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", Thermochim. Acta 58 (1982) 125.
- [9] T. Santhaveesuk, D. Wongratanaphisan, N. Mangkorn-tong and S. Choopun, "Zn₂TiO₄ nanostructures prepared by thermal oxidation method", Adv. Mat. Res. 55-57 (2008) 641.
- [10] L. Hou, Y. Hou, M. Zhu, J. Tang, J. Liu, H. Wang and H. Yan, "Formation and transformation of ZnTiO₃ prepared by sol-gel process", Mater. Lett. 59 (2005) 197.
- [11] C.Y. Lee, H.S. Lee and K.H. Shin, "The effect of Zn₂TiO₄ on willemite crystalline glaze", J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technology 24 (2014) 70.
- [12] J.G. Ma, Y.C. Liu, C.S. Xu, Y.X. Liu, C.L. Shao, H.Y. Xu, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen and X.W. Fan, "Preparation and characterization of ZnO particles embedded in SiO₂ matrix by reactive magnetron sputtering", J. Appl. Phys. 97 (2005) 103509 1.
- [13] C.Y. Lee and B.H. Lee, "A study of nucleation and growth in zinc crystal glaze by firing conditions (in Korean)", J. Kor. Ceram. Soc. 46 (2009) 253.
- [14] C.K. Lee and B.H. Lee, "Study on the crystal growth in ZnO-Al₂O₃-SiO₂", J. Kor. Ceram. Soc. 12 (1975) 19.
- [15] A. Escardino, J.L. Amoros, A. Gozalbo, M.J. Orts and A. Moreno, "Gahmite diversification in ceramic frits: mechanism and process kinetics", J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2938.
- [16] R. Casasola, J.Ma. Rincón and M. Romero., "Glass-ceramics glazes for ceramic tiles - a review", J. Mater. Sci. 47 (2012) 553.
- [17] S. Sorli, M.A. Tena, A. Mestre, M. Llusar and G. Monros, "Effect of the major devitrifying phase on ceramic glaze microstructure and mechanical properties", Ceramic Tile Quality; Qualicer 1 (2004) 99.
- [18] L. Phan, R. Vincent, D. Cherns, N.X. Nghia and V.V. Ursaki, "Raman scattering in Me-doped ZnO nanorods (Me=Mn, Co, Cu and Ni) prepared by thermal diffusion", Nanotechnology 19 (2008) 475702 1.
- [19] C. Luo, D. Li, W. Wu, Y. Zhang and C. Pan, "R Preparation of porous micro-nano-structure NiO/ZnO hetero-junction and its photocatalytic property", RSC Adv. 4 (2014) 3090.
- [20] S. Singh and M.S. Ramachandra Rao, "Optical and electrical resistivity studies of isovalent and aliovalent 3d transition metal ion doped ZnO", Physical Review B 80 (2009) 45210 1.
- [21] G.J. Huang, J.B. Wang, X.L. Zhong, G.C. Zhou and H.L. Yan, "Synthesis, structure, and room-temperature ferromagnetism of Ni-doped ZnO nanoparticles", J. Mater. Sci. 42 (2007) 6464.