

## The study of recrystallization of willemite crystal in ceramic glaze

Hyun-Soo Lee<sup>†</sup>

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

(Received June 19, 2020)

(Revised July 7, 2020)

(Accepted July 16, 2020)

**Abstract** Crystallization of zinc crystalline glaze requires demanding conditions such as the formation of a nucleating agent and the amount of nucleating agent, and growth of crystalline. Zinc crystalline glaze is hard to utilize in the industry because of its narrow range of the firing temperature, and the crystallization's dependency on the quality of zinc. Stimulation of zinc crystallization and formation of frit enable zinc crystalline glaze to be reconstituted in a various range of firing schedules, leading to the development of a competitive industrial glaze.

**Key words** Zinc crystal glaze, Zinc crystal nuclei formation, Willemite recrystallization,  $Zn_2TiO_4$ ,  $Zn_2SiO_4$ , Willemite

## 도자기용 아연 결정유 의 재결정화 연구

이현수<sup>†</sup>

한양여자대학교 도예과, 서울, 04763

(2020년 6월 19일 접수)

(2020년 7월 7일 심사완료)

(2020년 7월 16일 게재확정)

**요 약** 아연결정유는 결정생성의 요건을 맞추기 위해서는 조핵제의 생성 - 조핵제의 양 조절 - 결정의 성장 등의 까다로운 소성과정을 거쳐야 한다. 소성온도 폭이 좁고 아연의 상태에 따라 결정에 영향을 미치는 등 사용이 용이하지 않다. 아연결정생성을 촉진시켜 이를 Frit화하여 폭넓은 소성조건에서 안정적으로 재결정화도록 하여 상용유약으로 유약을 개발할 수 있다.

### 1. 서 론

도자기의 제작과정에서 유약의 적용은 도자기의 완성도와 강도, 내구성을 높일 뿐 아니라 장식적인 효과가 매우 크므로 가장 중요한 요소이다. 일반적으로 유약은 비정질 상태이나 일부 유약의 경우 특정 결정이 생성되어 결정유로 분류된다. 대표적인 결정유약으로 꼽히는 아연결정유는 유약의 표면에 willemite( $Zn_2SiO_4$ ) 결정이 석출되어 나타난다. Willemite 결정을 생성, 성장시키기 위해서는 적절한 수의 핵을 생성하고 결정이 성장할 수 있는 일정 조건이 요구되며[1,2] 결정의 성장과 냉각 조건 관계와 용융과정[3-5] 필요하다. 아연결정유는 결정생성의 요건을 맞추기 위해 일반적인 가마 소성에 비해 다소 높은 소성온도(1270°C)가 요구되며[6-8] 결정

성장에는 냉각유지 시간이나 가마 내 온도 편차 등에 매우 민감하게 반응하여 일반 가마에서의 소성이 어렵다. 또한, 아연결정유는 소성뿐 아니라 전 처리 공정에도 많은 변수가 있다. 아연결정 유약의 주재료 중 하나인 하소 아연의 경우 유약 내 결정의 생성에 많은 영향을 주는데 공기 중의 습도에도 반응하여 건식이나 습식유약으로 조합한 모든 상태에서 시간이 지날수록 결정의 생성과 유지에 불안정한 것으로 나타났다. 이와 같은 재료의 한계는 결정유약의 대량생산에 또 다른 한계점으로 확인된다. 이에 조성의 유약을 Frit 화하여 제조하면 다양한 소성조건에도 안정적일 뿐 아니라 재료의 관리에도 매우 유용 할 것으로 기대된다. 이에 선행 연구에서 얻어진  $Zn_2TiO_4$ [6]의 조핵효과와  $ZrO_2$ [7]의 결정 안정화를 적용하여 다양한 조건에서 사용 할 수 있는 Frit 유약을 제조하고자 하였다.

유약 내  $Zn_2TiO_4$ 와  $ZrO_2$ 의 조핵 특성을 활용하여 생성된 결정을 용융시키고 재결정화와 성장으로 결정의 상

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: hsveronia@naver.com

태를 조절할 수 있다면 학술적 가치와 실용적 가치 모두를 아우를 수 있는 실용연구의 일환으로 도예작가와 산업현장에서 활발히 사용할 수 있을 것으로 기대한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 출발원료 및 실험 방법

본 연구는 선행 연구[6-8]에서 나타난 사용 원료와 최적 소성조건을 활용하였다. 이연결정유 내 결정의 생성과 성장을 비교하기 위한 출발원료로는 Frit 3110 (Ferro Crop.), 하소아연(ZnO, Hanil Co., Ltd.), SiO<sub>2</sub> (Industrial grade), Titanium dioxide-anatase form(Extra pure, Junsei Chemical Co, LTD), Borax(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> \* 10H<sub>2</sub>O, Extra Pure, Duksan Co., LTD), ZrO<sub>2</sub>(Chemicalpure, Junsei Chemical Co., LTD)를 사용하였다.

본 연구의 유약실험에는 백자시편을 사용하였으며, 소성은 전기가마를 이용하여 5°C/min의 승온 속도로서 최고온도 1220~1270°C에서 소성하고 1시간 유지한 후 로냉시키는 방법과, 1130°C까지 3°C/min으로 냉각시킨 후 2시간 유지 후 로냉하는 조건[6-8]으로 진행하였다. 유약 Frit를 합성하는 실험방법과 과정은 Flow chart로 Fig. 1에, 기본 유약의 조성(G8)은 segel 식으로 식(1)에 나타내었다.

$$\begin{aligned}
 &0.2427 \text{ KNaO} && 0.0336 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\
 &0.1005 \text{ CaO} && 0.0005 \text{ Fe}_2\text{O}_3 && 1.6316 \text{ SiO}_2 && (1) \\
 &0.0035 \text{ MgO} && 0.0334 \text{ B}_2\text{O}_3 \\
 &0.6532 \text{ ZnO} && && && 
 \end{aligned}$$

선행 연구결과를[6-8] 적용하여 유약 내 결정의 생성이 가장 좋은 최적 조건의 조성 G8로 표기하였다. Frit 유약의 제조를 위해 광화제 Borax(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> \* 10H<sub>2</sub>O)를 첨가하여 매용 효과를 확인하고자 하였다. 또한 조핵제 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>와 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하여 결정형의 변화를 분석하였다. 첨가 조성은 각각 Table 1과 2에 보이는 것과 같다.

모든 Frit 유약의 합성조건은 광화제와 첨가제의 영향을

Table 1 Borax additives as mineralizer on willemite frit glaze (wt%)

Samples	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Borax (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> * 10H <sub>2</sub> O)	0	1	2	3	4	5	6

Table 2 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and ZrO<sub>2</sub> additives as nucleating agent on willemite frit glaze B1 (wt%)

Samples	ZT-1	ZT-3	ZT-5	ZT-7	ZT-9	ZT-12
Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	1	3	5	7	9	12

Samples	ZR-1	ZR-2	ZR-3	ZR-4
ZrO <sub>2</sub>	1	2	3	4

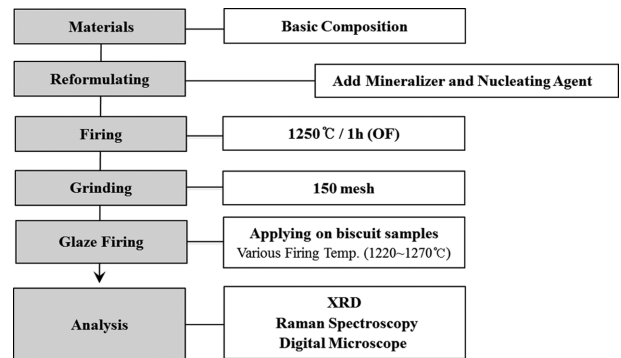


Fig. 1. Experimental procedure - Flow chart.

고려하여 소성을 진행 한 결과 유약의 용융과 결정생성의 최적조건으로 1250°C에서 1시간 소성을 기준으로 하였다.

합성된 Frit 유약의 적용 후 결정의 생성과 성장을 확인하기 위한 소성 조건은 Fig. 2와 같다. 기존 이연결정유약의 소성방법은 (a)와 같았으며[6-8] 합성된 Frit 유약의 소성조건은 조성에 따라 일부 차이는 있으나 (b)와 같다.

### 2.2. 특성 분석

유약의 조성에 따른 시료의 변화 및 결정 상태를 관찰하고, 이 때 나타난 결정의 상을 분석하기 위하여 X선

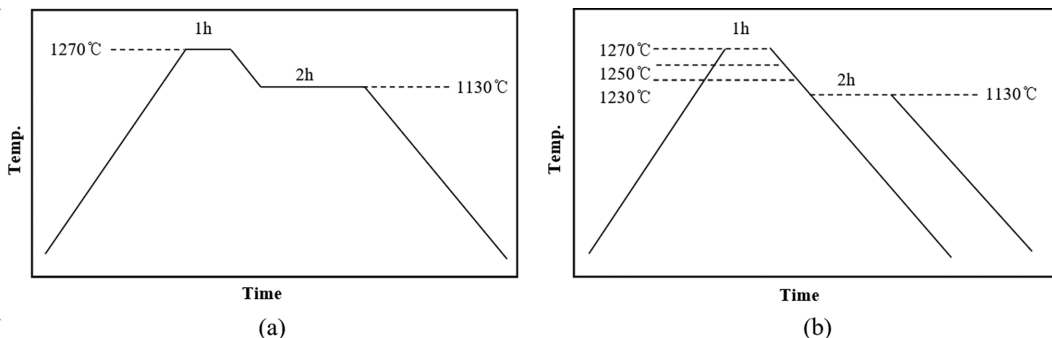


Fig. 2. Variations of Firing Schedules : changes of holding temperature and time.

회절분석, XRD(X-pert Pro. PANalytical, USA), Raman Spectroscopy(Laser source: Nd:Yag laser - 532 nm(Vis), Renishaw(In Via Raman Microscope), England), Digital Microscope(WJT., Dim-02, Japan) 등을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 광화제의 적용효과

선행연구에서 아연 결정 생성 시키는 온도는 1270~1280도[6-8]이며 1250도 내외로 소성하는 일반적인 상용 가마 온도보다 상대적으로 높다. 상용 가마는 가마의 특성상 소성온도 편차가 크므로 아연결정유를 일반화하기 위해서는 소성온도가 낮고 온도 폭이 넓은 조건에서 아연결정이 생성되는 조건의 유약이 요구된다. Frit 유약의 제조 시 결정의 생성을 촉진 시키고 합성온도를 낮추기 위해 유약 조성에 광화제를 첨가하여 그 효과를 비교하였다.

1차적으로 Fig. 1의 Flow chart와 같이 기존 유약 G8의[6-8] 조성에 광화제 Borax를 1~6 % 첨가하여 Frit 유약을 합성하였다. 합성된 Frit 유약을 시편에 적용하여 1220°C부터 1250°C까지 온도를 높여가며 소성 한 후 그 결과를 비교하였다. 유약에 생성된 결정상은 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 합성된 Frit 유약은 기존 유약 G8의 소성온도 보다 매우 낮은 1220°C부터 다량의 결정이 생성되었다. 광화제가 첨가되지 않은 조성 B0의 경우 대부분의 소성온도에서도 아연결정의 핵이 과량 생성되었고 이는 결정이 성장하지 못하고 대부분 작은 결정으로 나타났다. 광화제가 첨가된 유약 조성 B1~B6의 경우 광화제가 증가한 B4 이상에서는 일부 결정이 용융되어

Samples	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
1220°C							
1220°C -1130°C							
1230°C							
1230°C -1130°C							
1250°C							
1250°C -1130°C							

Fig. 3. Appearances of borax additives as mineralizer on willemite frit glaze by firing temp.

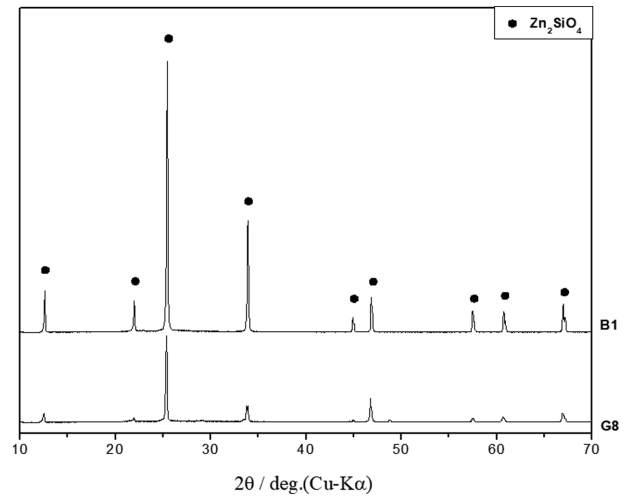


Fig. 4. XRD patters of basic glaze G8 and frit glaze B1.

투명한 유약표면이 나타났지만 결정의 성장은 크게 나타나지 않았다.

아연결정의 성장을 위해 냉각 시 1130°C에서 2시간 유지를 하면 1230°C 소성온도부터 결정의 성장이 일어나고 매끄러운 아연결정이 생성되었다. 소성온도 1250°C에서는 광화제 첨가량이 증가한 B3 조성부터 유약의 용융이 일어나 일부에만 소량의 결정이 남아있었으나 1130°C에서 냉각 유지시간을 가지면 유약의 용융도가 높아져 아연결정유의 특징적인 결정형인 원형으로 결정의 성장이 나타났다. 이로서 광화제는 일정 범위 내에서는 결정 핵의 생성을 용이하게 하나 일정 범위가 넘어가면 결정을 용융시키는 것을 확인하였다. 생성된 결정의 핵은 냉각 유지시간을 가져야 성장이 일어났으며 결정의 성장에는 한계가 있었다.

유약에 생성된 결정상을 비교하기 위해 기본유약 G8(1270°C-1130°C)의 시편과 광화제가 첨가된 B1(1250°C-1130°C)의 시편에 생성된 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 결정을 XRD로 측정하여 그 결과를 Fig. 4에서 비교하였다.

광화제가 첨가되어 합성된 조성의 Frit 유약 B1을 시편에 적용한 Frit 유약 B1과 일반 소성된 G8 유약에서 나타난 결정은 모두 아연결정(Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)으로 확인되었다. Figure 4에서 보이는 B1의 경우 결정상의 강도가 상대적으로 매우 커져 결정의 양이 증가하고 치밀화가 일어났음을 알 수 있다. 이것으로 Frit 유약 내 생성된 아연결정이 일반유약 G8 유약에서보다 결정화에 유리한 것으로 판단되었다.

#### 3.2. 조해제의 적용효과

모든 조건의 소성온도에서 고르게 결정생성이 나타나고 용융이 일어나지 않으며 최소한의 광화제가 첨가된 조성 B1을 Frit 유약으로 1차 선정하여 결정의 생성과



Fig. 5. Appearances of  $Zn_2TiO_4$  additives as nucleating agent on willemite frit glaze by firing temp.

성장에 영향을 미치는 조핵제를 첨가하여 Frit 유약을 합성하였다. 유약의 조성은 Table 2에 나타났다.

A.W.A. El-Shennawi는 diopside 구조 안에서 일부  $Zn^{2+}$ 가  $Ti^{4+}$  이온에 지원되어 willemite 결정으로 공급되고  $Zn_2TiO_4$  역시 willemite 결정의 강력한 촉매제로 설명하였다[9]. 그 밖의 다양한 문헌에서  $TiO_2$ 와  $ZnO$ 의 반응에 의해 생성된  $Zn_2TiO_4$ [10,11]가 쉽게 willemite 결정으로 전이 된다고 밝혔다.  $Zn_2TiO_4$  조핵효과는 이미  $Zn_2TiO_4$ 를 합성하여 사용한 선행연구에서 확인할 수 있다[6].  $ZrO_2$  역시 willemite 결정에 고용되어 결정의 핵형성 및 소성온도에 안정적인 영향을 주는 것으로 나타나[7,9] 첨가제로 선정하였다. Table 2의 조성으로 합성한 Frit 유약을 시편에 적용 한 후 다양한 조건으로 소성하였다.  $Zn_2TiO_4$  조핵제의 소성결과는 다음과 같다 (Fig. 5).

소성 결과  $Zn_2TiO_4$  조핵제가 첨가된 거의 모든 유약 조성에서 아연결정이 전면에서 고르게 생성되었으며, 광화제만 첨가하여 합성한 Frit 유약보다 결정의 생성이 크게 증가하였다. 조핵제의 첨가는 광화제만 첨가하여 결정핵만 생성되고 성장하지 못했던 B0~B6의 유약보다 모든 조성에서 결정의 성장이 확인된다. 1230°C 소성결과 유면의 결정상이 거칠지 않게 잘 성장한 상태를 확인하고 최소 조핵제가 첨가된 조성 ZT-3를 최적조성으로 선정하였다.

이 같은 결과는 조핵제로  $ZrO_2$ 를 첨가한 결과에서도 (Fig. 6) 확인된다.  $Zn_2TiO_4$  첨가효과와 같이 모두 치밀한 구형의 결정의 생성되었으나 1230°C와 1250°C 소성결과 생성된 결정의 양이  $Zn_2TiO_4$ 에 비해 상대적으로 적고 용융편차는 더 크게 나타났다. 1250°C 소성 이상에서는 결정입자가 매우 치밀하여 유표면이 매우 고르고 매끄러웠다.

$Zn_2TiO_4$ 와  $ZrO_2$  두 종류의 조핵제가 첨가된 모든 조성의 Frit 유약은 1270°C의 고온에서 일부 용융이 일어

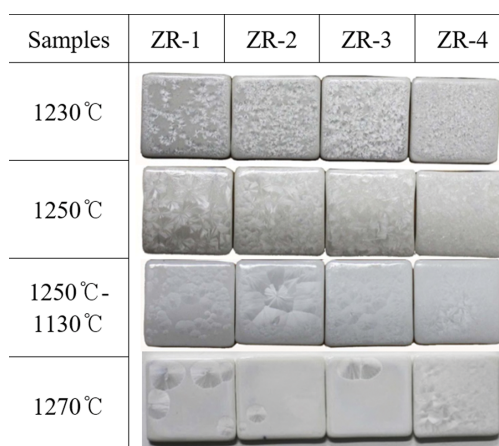


Fig. 6. Appearances of  $ZrO_2$  additives as nucleating agent on willemite frit glaze by firing temp.

나 아연결정유의 소성온도가 20°C 정도 낮아졌음을 확인할 수 있다. 본 실험에서는 조성조건으로 최고온도에서 유지시간을 1시간으로 고정하였으므로 실제 산업현장과 상용 유약은 1250°C를 기준으로 최고온도에서 유지시간이 상대적으로 짧아 온도편차가 크더라도 실험 조건 내의 온도범위 안에 들어가며 결정의 생성 유지에는 문제가 없을 것으로 판단된다. 원하는 결정형과 상태에 따라 조성에 변화를 주면 매우 안정적으로 다양한 아연결정유를 얻을 수 있다.

특히 Frit 유약에  $Zn_2TiO_4$ 는 조핵효과는 Frit 유약을 합성하는 과정에서 결정핵의 생성과 성장의 가장 큰 변화를 보였다.  $Zn_2TiO_4$ 를 첨가하여 합성된 Frit의 단면을 Digital Microscope로 측정하여 Fig. 7 나타내었다.

합성된 Frit의 단면(Fig. 7)에서는 조성의 용융 결과로 유리질과 결정핵 부분이 확인된다. 바닥에 아연결정이 형성되고 유리질과 인접한 부분은 일부 아연결정이 침상으로 성장된다. Frit의 조성에  $Zn_2TiO_4$ 의 첨가량이 증가될수록 용융되어 나타나는 유리질의 양은 감소하고 아연결정의 생성이 매우 증가되었다. ZT-3 이상의 조성에서는 유리질과 인접한 부분의 아연결정 성장이 증가되기 시작하여 아연결정 생성이 극대화된 조성 ZT-9와 ZT-12의 유리질 쪽 표면에서는 아연결정 성장이 일어나는 것이 확인된다. 특히 ZT-12의 조성에서는 잉여로 존재하는 유리질 없이 모든 조성이 결정화됨을 알 수 있었다. 아연결정 유약에서  $Zn_2TiO_4$ 는 조핵제로서 매우 효과적인

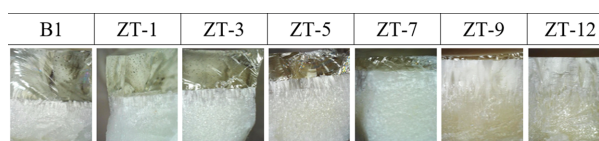


Fig. 7. Nucleating effect of  $Zn_2TiO_4$  on willemite frit glaze (section view).

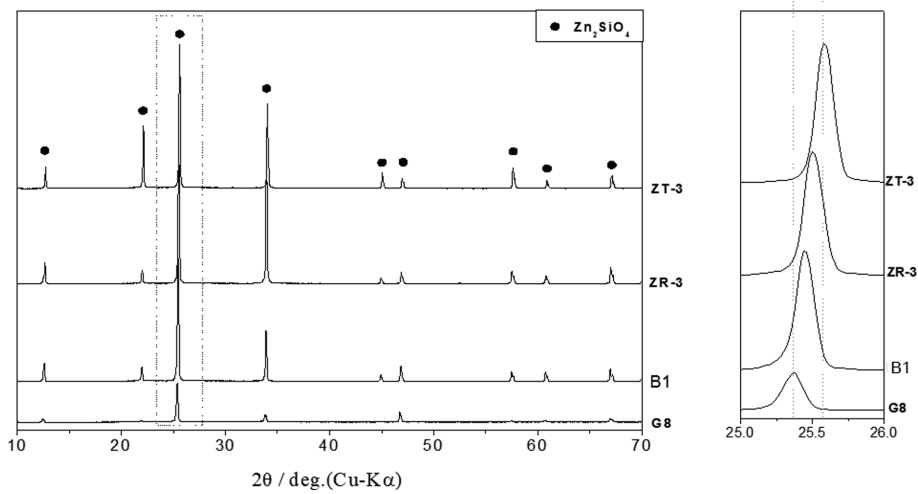


Fig. 8. XRD patterns of of Glazed result by Frit Glaze G8, B1, ZR-3 and ZT-3.

것으로 확인되었다.

유약 G8과 안정적으로 결정이 생성되는 Frit 유약 B1 그리고 조핵효과가 좋은 것으로 선정된 Frit 유약 ZR-2와 ZT-3를 시편에 적용하여 소성한 결과를 XRD로 측정하여 분석하였다. 적용된 시편의 소성조건은 G8(1270°C-1130°C) 그리고 Frit 유약 B1, ZR-2와 ZT-3는 1250°C를 기준으로 하였다. 또한, 가장 큰 변화를 보이는 G8, B1과 ZT-3는 Raman Spectroscopy로 확인하였다. 각각의 분석결과는 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다.

XRD 상에서 보이는 결정은 모두  $Zn_2SiO_4$  (JCPDS, 79-2005), (RRUFF ID: R050652)와 일치한다[12,14]. 다른 결정상은 확인되지 않고 단일상의  $Zn_2SiO_4$  (willemite)가 생성된 것을 확인할 수 있다. 첨가된  $ZrO_2$ 의 경우  $\alpha-Zn_2SiO_4$ 의 주 격자 내  $Zn^{2+}$ 에 치환에 기인되며  $Zn_2TiO_4$ 는  $\beta-Zn_2SiO_4$ 가  $\alpha-Zn_2SiO_4$  (Willemite)로 전이를 돕는데, 이때 커지는 d 값의 변화는 격자 내  $Ti^{4+}$ 에 의한 것으로 설명된다[15]. 본 연구에서도  $ZrO_2$ 와  $Zn_2TiO_4$ 는  $Zn_2SiO_4$ 의 생성을 촉진시키고 생성이 증진됨을 확인할 수 있다.  $TiO_2$ 는 아연결정유약에서 많이 활용되는 결정 촉매제로  $TiO_2$ 는  $Zn_2SiO_4$ 가  $\beta \rightarrow \alpha$  ( $\alpha-Zn_2SiO_4$  Willemite)로 변형하는데 촉매 역할을 하고 있다[9,15]. 첨가된  $Zn_2TiO_4$ 는 생성된  $\beta-Zn_2SiO_4$ 가 상대적으로 낮은 온도에서  $Zn_2SiO_4$ 로 전이되도록 돕는다[9,17]. 앞서 언급한 것과 같이 diopside 구조 안에서 일부 Si가  $Ti^{4+}$  이온에 치환되어 willemite 결정으로 공급 되는데[9,15]  $Zn_2SiO_4$  결정구조에서  $Zn^{2+}$ 의 이온반경은 0.74 Å이며 여기에 일부 치환 되어 결정을 생성하는[12,13]  $Zr^{4+}$ 의 이온반경은 0.86 Å이다.  $Ti^{4+}$ 의 이온반경은 0.745 Å이므로 Vegard의 법칙에 따라 단위격자에 변화를 준다[12]. 결정구조의 변화는 2θ 값의 shift로 나타난다. 그밖에 문헌자료에 의하면 열처리 과정을 거치면서 결정 peak의 강도는 보다

강해지며, 넓은 폭으로 나타나는 결정의 peak는 결정형이 작을 때 나타나며 날카로운 강도의 peak는 상대적으로 더 큰 결정에 기인하는 것으로 설명되었다[9,11,15,17]. XRD의 측정 결과에서 보이는 결정의 변화는 시편에서 관측되는 결정상의 변화와 일치하며 결정의 크기가 커지는 ZR-2, ZT-3의 Frit 유약의 결정변화를 설명할 수 있다. 이온결합부분은 양이온 크기와 배위수 감소에 따라 감소하며 이온의 산화상태는 증가한다. 이는  $Zn^{2+}$ 와  $O^{2-}$  이온간의 결합 길이의 감소와 치밀 충전구조의 형성으로 결과적으로 glass-ceramic의 밀도를 증가[17,18]시킨다. 조핵제의 첨가는 Frit 유약의 결정상에서 결정의 밀도를 증가시켜 보다 매끄러운 결정상이 나타나는 것과 같다.

Figure 9. Raman Spectroscopy 측정결과, 결정은  $Zn_2SiO_4$  band로 확인되었다. 약 860, 900, 948  $cm^{-1}$ 에서 나타나는 willemite 특성 band의 경우 XRD 결과와 같

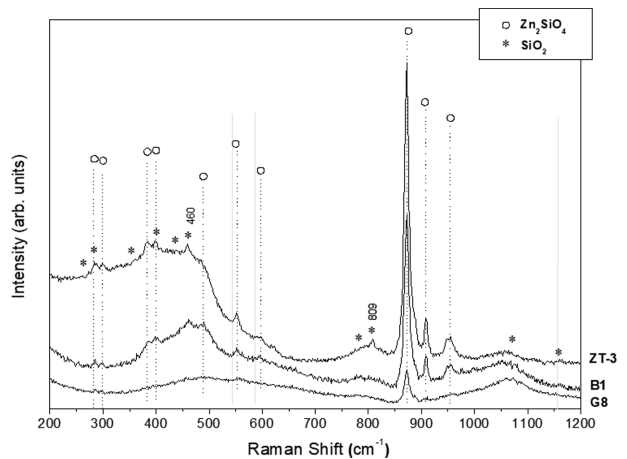


Fig. 9. Raman spectra of glazed result by frit glaze G8, B1 and ZT-3.

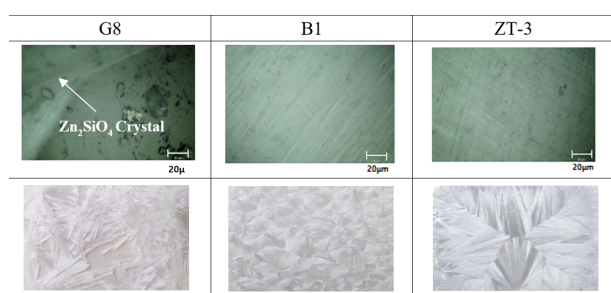


Fig. 10. Appearances of willemite crystal surface on glaz of G8, B1 and ZT-3.

이 ZT-3에서 가장 강한 강도를 나타내 결정의 생성이 가장 좋은 것을 확인할 수 있다. G8에 확인되지 않았던 willemite 특성 band들을 더 많이 볼 수 있었으며 잉여로 존재하는  $Zn_2TiO_4$ 는 나타나지 않아 조핵효과를 증명하였다. G8에서 나타나는 결정은 ZT-3에서 매우 급격하게 생성변화가 나타났다. 이는 기존 유약에 조핵제로 첨가한 경우보다 상대적으로 더 작은 양을 사용함에도 (5 wt% : 3 wt%) 훨씬 더 큰 차이를 보여 Frit 유약에서의 조핵제의 역할이 더 커진 것을 알 수 있다. 또한 ZT-3 조성에서는 willemite 특성 band가 G8보다 10배 이상 커짐에도 일부  $SiO_2$ 의 상이 확인 되는데 이는 결정의 용융이나 분해로 보기보다는 열처리에 의한 Si 특성 band 강화에 의한 것으로 판단된다. 높은 온도의 열처리 과정은 시료 내 이온의 확산을 증가시키고 결정의 성장률도 증가하여 유리질 구조 내 커진 결정을 결과물로 얻을 수 있다는 이론[17,18]으로 결정 성장의 이유가 뒷받침 된다.

측정된 시료의 유표면에 나타나는 결정의 양상을 관찰하면 기기분석 특성에서 분석된 결과와 같이 유표면에 결정이 밀집되어 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 결정의 밀집과 유약 점도에도 변화가 있었을 것으로 추정되어 결정의 성장에 큰 도움이 되었을 것으로 보인다.

이와 같은 결과는 Fig. 10에는 Raman Microscopy에 확인된 결정의 표면으로 다시한번 확인된다. G8에서 나타난 거친 결정의 입자가 시료 B1에서는 매끄러운 유표면으로 시료 ZT-3에서는 결의 방향이 나타나지 않을 정도로 매끄러워진 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

광화제와 조핵제( $Zn_2TiO_4$ )를 적용하면 소성이 용이하고 매우 안정적인 아연결정 Frit 유약을 개발할 수 있다.

1) 아연결정유( $Zn_2SiO_4$ )를 안정하게 합성하기 위해서는 광화제와 조핵제를 첨가하여 Frit 유약으로 개발하여야 한다. 유약 원료를 Frit화 하면 공기와 수분에 노출

되더라도 안정적인 유약으로 사용할 수 있다.

2) Frit 유약 소성 시 조성에 매용제로 광화제 Borax 1 wt%와 합성된 조핵제  $Zn_2TiO_4$ 를 (1~3 wt%) 첨가하면 1230~1250°C 냉각 시 유지를 하지 않더라도 모든 온도 범위에서 안정적으로 결정이 생성되어 상업적인 대량생산이 가능하다.

3) Frit 유약으로 얻을 수 있는 결정은 합성조건에 의해 결정구조를 치밀화 하여 매우 고르게 밀집된 결정상을 얻을 수 있다. 유표면이 치밀하고 매끈한 결정을 생성시켜 식기나 타일 외에도 다양한 분야에 장식적 가치를 높인 유약으로 적용할 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 2017년 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2017S1A5B5A07063992).

#### References

- [1] D. Creber, "Crystalline glazes", Craftsman House, Australia (1997).
- [2] R.A. Eppler and D.R. Eppler, "Glazes and glass coatings", J. Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, USA (1998).
- [3] F.H. Norton, "The control of crystalline glazes", J. Ceram. Soc. Jpn. 20 (1937) 217.
- [4] C.W. Parmelee, "Ceramic glaze", 3rd Ed., Cahners Publishing Co. Inc., York, PA, USA (1973).
- [5] E. Kato and H. Takashima, "Study on the structure of zinc opaque glazes", J. Ceram. Soc. Jpn. 15 (1965) 69.
- [6] C.Y. Lee, H.S. Lee and K. H. Shin, "The effect of  $Zn_2TiO_4$  on willemite crystalline glaze", J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technology 24 (2014) 70.
- [7] C.Y. Lee, H.S. Lee and K.H. Shin, "Effects of  $ZrO_2$  on zinc crystalline glaze", Advanced Materials Research 716 (2013) 228.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] T. Santhaveesuk, D. Wongratanaphisan, N. Mangkorn-tong and S. Choopun, " $Zn_2TiO_4$  nanostructures prepared by thermal oxidation method", Adv. Mater. Res. 55-57 (2008) 641.
- [11] L. Hou, Y.-D. Hou, M.-K. Zhu, J. Tang, J.-B. Liu, H. Wang and H. Yan, "Formation and transformation of  $ZnTiO_3$  prepared by sol-gel process", Mater. Lett., 59 (2005) 139.
- [12] B.C. Babu, B.V. Rao, M. Ravi and S. Babu, "Structural, microstructural, optical, and dielectric properties

- of  $Mn^{2+}$ : Willemite  $Zn_2SiO_4$  nanocomposites obtained by a sol-gel method”, *J. Molecular Structure* 1127 (2017) 6.
- [13] J. Wu, Y. Zhao, C.Z. Zhao, L. Yang, Q. Lu, Q. Zhang, J. Smith and Y. Zhao, “Effects of rapid thermal annealing on the structural, electrical, and optical properties of Zr-Doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition”, *Materials* 9 (2016) 695.
- [14] RRUFF / Department of Geosciences University of Arizona 1040 E 4th, Tucson, AZ, USA.
- [15] C.C. Lee, P. Shen and H.Y. Lu, “Formation of willemite from powder mixture with  $TiO_2$  addition”, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3300.
- [16] N.V. Rudkovskaya, N. Yu. Mikhailenko, S. B. Lisinenkova and Yu. M. Levin, “Diffusion processes in firing willemite glaze on quartz glass ceramics,” *Glass and Ceramics* 60 (2003) 226.
- [17] M.H.M. Zaid, K.A. Matori, S. Hj. A. Aziz, H.M. Kamari, W.M.M. Yunus, Z.A. Wahab and N.F. Samsudin, “Fabrication and crystallization of ZnO-SLS glass derived willemite glass-ceramics as a potential material for optics applications”, *J. Spectroscopy* 2016 (2016) 1.
- [18] Z. Weng, C. Song, Z. Xiong, H. Xue, W. Sun, Y. Zhang, B. Yang, M.J. Reece and H. Yan, “Microstructure and broadband dielectric properties of  $Zn_2SiO_4$  ceramics with nano-sized  $TiO_2$  addition”, *Ceramics International* 45 (2019) 13251.