

# Effect of manufacturing and dispersion of zinc crystalline glaze on crystal formation

Chiyoun Lee<sup>†</sup>

Department of Ceramic Design, Hanyang Women's University, Seoul 04763, Korea

(Received November 3, 2021)

(Revised December 2, 2021)

(Accepted December 6, 2021)

**Abstract** In the ceramic industry, a drastic decrease in crystalline formation was found even among the glazes well known for their high crystalline productivity when the ceramic glaze was stored in wet conditions over a period. This study aimed to investigate the reason for decreasing willemite crystals during storage. As the starting materials ZnO, calcined ZnO and frit 3110 are selected; the composition for zinc crystalline glazes was set through a three-component system with the materials. The firing condition was used from previous studies. The study was observed how wet conditions affected the crystallization of zinc crystalline glazes from a day to 24 weeks. The results were obtained by particle size analysis, XRD, Raman spectroscopy and SEM analysis. The results indicated that ZnO is advantageous in terms of willemite crystalline development and growth; however, Zn(OH)<sub>2</sub> cluster, formed by the reaction with water during the storage, caused the decrease in ZnO level in the glaze. The reduction of ZnO in the glaze eventually interfered the willemite development and growth.

**Key words** Zinc crystalline glaze, Raw glaze dispersion, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Willemite

## 아연 결정유약의 제조 및 분산이 결정생성에 미치는 영향

이지연<sup>†</sup>

한양여자대학교 세라믹디자인과, 서울, 04763

(2021년 11월 3일 접수)

(2021년 12월 2일 심사완료)

(2021년 12월 6일 게재확정)

**요약** 도자 생산현장에서 아연결정유약을 제조하여 사용할 때 조성원료에 따라 유약의 결정생성이 불안정하고, 특히 결정이 잘 생성되는 유약도 습식제조 후 시간이 경과하면 결정생성이 급격히 저하되는 문제점이 있다. 도예가들이 주로 사용하는 산화아연(ZnO)과 하소아연(calcined ZnO), 프리트 3110, 그리고 규석을 출발 물질로 3성분계 실험을 통하여 아연결정 조성을 선택하고 선 연구된 소성 조건을 사용하였다. 유약을 제조하고 1일~24주까지 습식으로 보관하면서 침수 과정에서 아연이 아연결정유약의 결정생성에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 원료 입도 및 침수 영향을 측정하기 위해 입도분석, XRD, Raman Spectroscopy 그리고 SEM 분석 등을 하였다. 연구결과, 산화아연은 습식으로 유약 사용 시 willemite 결정 생성 및 성장이 우수하지만 유약을 보관하는 동안 ZnO가 물과 반응하여 Zn(OH)<sub>2</sub>를 생성하고 응집되면서 유약내 ZnO량이 감소되어 willemite 생성을 저해하여 결정이 감소됨을 확인하였다.

## 1. 서론

도예가들은 일부 유약을 제조, 사용, 그리고 보관하는 동안에 유약이 변화하기 때문에 유약 사용이 까다롭다는 이야기를 한다. 그 중에 아연결정유약을 사용하는 도예가들은 유약의 불안정성 때문에 사용을 꺼리는 경우도 있

다. 아연결정유약은 유약 내의 ZnO가 소성 중 willemite (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)핵을 생성하고, 핵의 수를 조절한 후 냉각 중 크게 성장하여 유약 표면에 구상, 은행잎형 또는 침상의 자연스러운 무늬를 형성하게 되어 많은 사랑을 받는 유약으로 다양한 연구가 아연결정유약의 원료조성과 소성 스케줄을 중심으로 이루어졌다[1-5].

도자 생산현장에서 아연결정유약은 사용 시 조성원료에 따라 유약의 결정 생성이 불안정하고, 특히 결정이 잘 생성되는 유약도 습식제조 후 시간이 경과하면 결정생성

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: cleee@hywom.ac.kr

이 급격히 저하되는 문제가 있다. 본 연구에서는 도예가들이 많이 사용하는 산화아연(ZnO)과 하소아연(calcined ZnO)을 사용하여 소성 전의 침수 과정이 아연결정유의 결정생성에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 산화아연과 하소아연을 사용한 유약제조 및 적용

본 실험에서는 출발물질로 산화아연(ZnO: Extra industrial grade, Hanil Co. LTD)[6], 하소아연(calcined ZnO: Extra industrial grade, Hanil Co. LTD), frit 3110 (Ferro Crop.), 그리고 SiO<sub>2</sub>(industrial grade, Buyeo Materials Co. LTD)를 사용하였다.

유약은 frit 3110과 규석에 산화아연과 하소아연을 각각 사용하여 3성분계 실험을 하였고 아연결정이 가장 많이 생성·성장되는 유약의 조성을 선택하여 비교실험을 진행하였으며, 실험 편의상 산화아연은 ZO, 하소아연은 ZC로 표기하였다.

소성은 문헌에 따라 전기가마를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 최고온도 1250°C와 1270°C에서 소성하였으며 1시간 유지한 후, 다시 1150°C까지 3°C/min으로 냉각시키고 2시간 유지 후 로냉하는 조건으로 실험하였다 [6]. 본 실험에 대한 공정도는 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.2. 특성 분석

유약의 외관 및 결정의 상을 분석하기 위하여 Particle

size analyzer(LA-950v2, Horiba, Japan), X선 회절분석(D/MAX-2500/PC, Rigaku, Japan), Raman Spectroscopy (NFEC-2021-06-163856, Renishaw, UK), 그리고 Scanning Electron Microscope(JEM-6390, JEOL, Japan) 등을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 결정 생성요건

ZO와 ZC를 프리트3110, 규석을 사용하여 각각 3성분계 실험하고 Fig. 2에 소성한 결과를 나타내었다. 아연결정유의 생성과 성장에 미치는 소성조건에 대한 선행 연구에서 밝힌 바와 같이 아연결정유약의 표면에 석출되는 아연결정의 모양은 소성조건에 따라 구형, 은행잎형, 그리고 침상형으로 나타나며 결정상은 XRD 분석과 라만 스펙트럼 분석으로 willemite 결정임을 확인하였다[6]. 따라서 Fig. 2(a), (b)는 1270°C에서 소성한 결과로 (a) ZO 유약조성의 경우, 7번과 8번에서 결정 성장이 잘되는 것으로 나타났고 다른 시편에서는 크게 성장한 아연결정이 나타나지 않았으며 (b) ZC 경우는 8번 유약조성에서만 크고 시편에 가득하게 성장된 결정을 보여주었다.

Figure 2(c), (d)는 1250°C에서 소성한 결과로 (c)에서 ZO 8번 유약조성에서는 결정이 생성 및 성장되었다. Klingshim의 연구에서 “산화아연(ZnO)이 열변색성으로 공기 중에서 가열하면 흰색에서 노란색으로 변한다[7].”고 설명하였는데 Fig. 2(b), (d)의 11번 부근의 시편에서

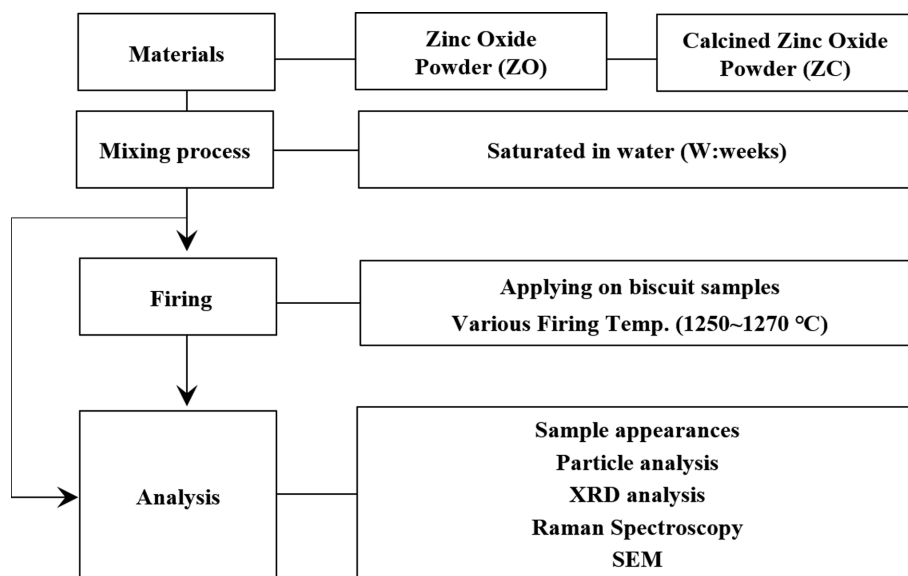


Fig. 1. Experimental procedure.

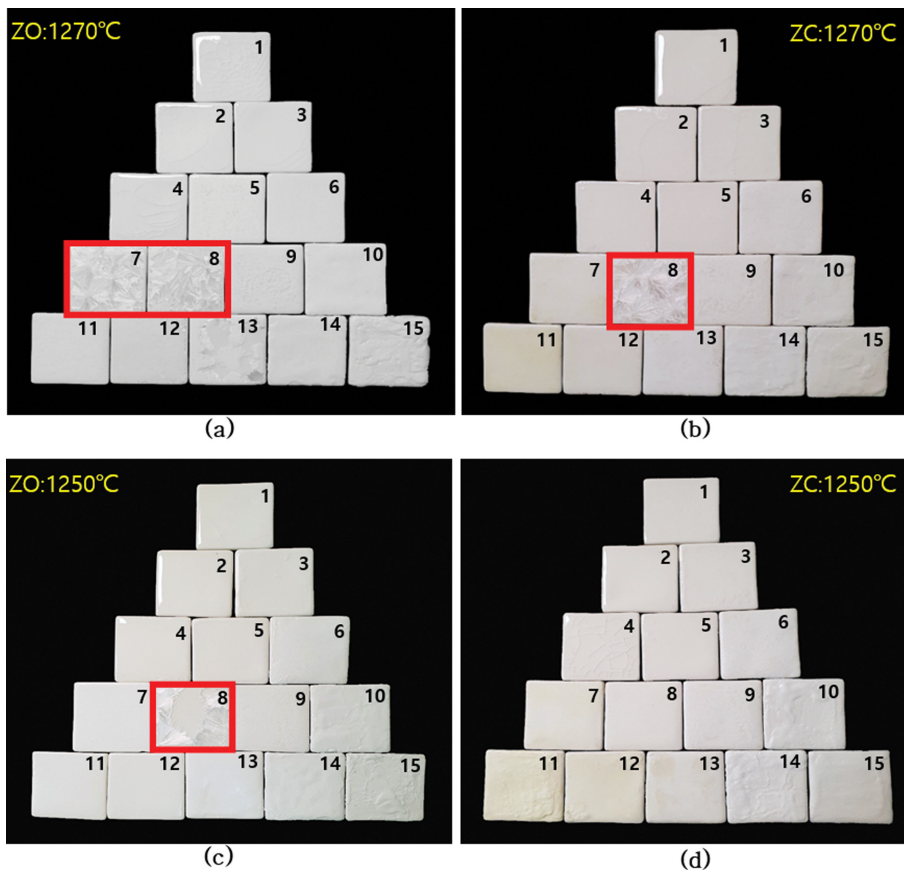


Fig. 2. Comparison of three component system of glaze using ZO and ZC fired at 1270°C ZO, (b) ZC and 1250°C (c) ZO, (d) ZC.

노란색을 띠는 것은 유약이 충분히 용융되지 못해 생성된 ZnO 결정이 그대로 남아있기 때문이다. Figure 2에서 도자기에서 사용 가능한 아연결정으로 ZO 유약조성은 1270°C에서 7, 8번이 좋고, 1250°C에서도 8번이 좋은 것으로 나타나 ZO를 사용한 유약의 소성 폭이 넓게 나타난 반면, ZC 유약조성은 1270°C에서 소성되었을 때만 8번이 좋게 나타나 소성온도 폭은 다소 좁은 것으로 확인되었다. 그러므로 유약의 결정변화를 확인하는 조성은 8번으로 정하고 frit 3110 50%, ZO 또는 ZC 30%, 규석 20%의 조성으로 실험을 진행하였다.

유약의 입도가 결정 생성에 미치는 영향을 확인하기 위해서 아연의 입도를 조절하여 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 선행된 연구에서 아연의 입도 변화가 결정의 생성에 영향을 크게 미치는 것을 참고하고 ZO와 ZC를 체가름 하여 200 mesh 이하, 100~120 mesh, 60 mesh 이상으로 분류하고 유약에 적용 실험하였다[8]. ZO와 ZC 모두 100 mesh 이하의 입도에서 아연결정 생성 및 성장되었는데 특히 200 mesh 이하에서 아연결정의 생성과 성장이 가장 크고 유질이 좋은 반면, 입도가 60 mesh 이상일 때, 모두 미세한 결정만 생성되고 성장되지 못했다. 따라서 아연의 입도가 작은 것이 결정 생성에 중요한 영향을 주는 것을 확인하였다[9].

Mesh-size	200 under	100-120	60 over
ZO			
ZC			

Fig. 3. Appearances samples of comparison of willemite glazes using of ZO and ZC in different mesh sizes fired at 1270°C.

### 3.2. 아연 종류의 영향

아연결정 유약에 생성되는 willemite의 차이를 관찰하고자 200 mesh 이하 ZO와 ZC를 사용한 유약을 1270°C에서 소성한 후, XRD 분석한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. ZO와 ZC를 사용한 두 유약에 모두 willemite 결정상이 분석되었으며, 2θ 값 26.5, 34.52에서 willemite 주 피크 세기를 비교하면 ZC가 ZO보다 상대적으로 작게 나타났으며 특히 2θ 값 약 47, 57의 (102), (110)면에서는 ZO에서 현저한 세기 차이를 나타내 ZO의 결정 발달이 우

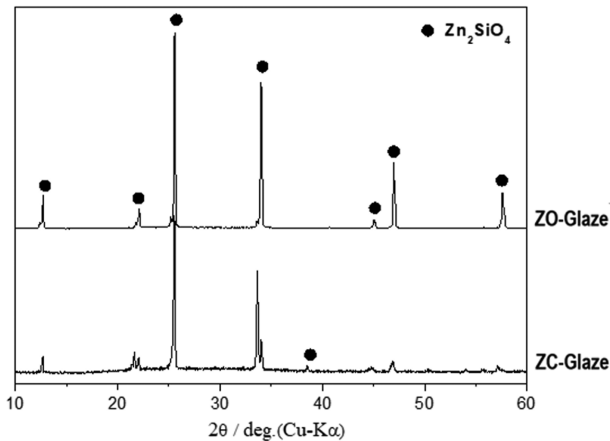


Fig. 4. XRD patterns of glazes comparison using ZO and ZC fired at 1270°C.

수한 것으로 확인하였다[10]. Figure 3에서 ZO와 ZC를 200 mesh 이하 입도로 사용하였을 때 ZO와 ZC 유약시편에 나타난 결정의 차이가 육안으로 크게 구별되지 않았으나 Fig. 4 XRD로 확인되는 피크에서는 특정 면의 발달에 차이가 크게 나타났다.

ZO와 ZC를 물에 담근 후 시간 경과가 시료에 주는 영향(침수 영향)을 확인하기 위해 ZO, ZC를 각각 72시간 동안 침수 실험한 후 XRD 분석하고 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Figure 5(a) ZO와 (b) ZC 그래프에서 시료와 유약 모두 hexagonal ZnO의 101, 100, 002면에서 주 피크가 확인되었고 110, 103, 202면도 발달이 되었다[10,11]. 또한 시료의 침수시간 경과를 비교하면 ZC는 큰 변화가 없는 반면, ZO(a)는 0시간과 72시간 침수 실험한 시료에서 모두 2θ 값 36.38, 34.52, 31.8에서 ZnO 주 피크와 13, 34, 33, 31, 28, 24에서 Zn(OH)<sub>2</sub> 피크가 분석되었다. 특이할 점은 ZO의 72시간 침수 실험 후에

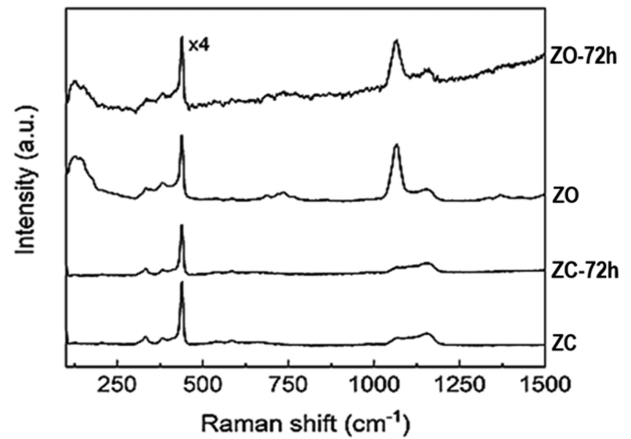


Fig. 6. Raman spectra of comparison of ZO and ZC soaked in water for 0 hour and 72 hours.

는 거의 모든 세기가 증가한 것으로 보이지만 ZnO 주 피크 36.38과 Zn(OH)<sub>2</sub> 주 피크 13.34를 보면 ZnO 피크의 세기가 감소되었음을 확인할 수 있다. 따라서 ZO는 원료 상태에서 Zn(OH)<sub>2</sub>가 공존하고 있으며 침수 실험 동안 물속에서 반응하여 더 많아지는 것으로 나타났다[11,12].

Figure 6은 ZO와 ZC 시료를 0시간과 72시간 동안 물에 담근 후 일어나는 침수 영향을 분석한 라만 스펙트럼의 결과이다. 대표적인 ZnO 결정격자 밴드는 350~600 cm<sup>-1</sup> 사이의 영역에서 나타나고 1050~1150 cm<sup>-1</sup> 사이의 영역에서도 ZnO 결정격자 밴드가 나타난다[13]. Figure 6에서 ZO와 ZC 시료 모두 비슷한 ZnO trace를 가지는 것으로 보이지만 1050~1150 cm<sup>-1</sup> 영역의 밴드에서 ZC는 126~146 cm<sup>-1</sup> 영역에서 밴드 세기는 나타나지 않는다. 반면에 ZO는 0시간과 72시간을 비교한 경우, 126~146 cm<sup>-1</sup>, 1050~1150 cm<sup>-1</sup> 영역의 세기가 크게 나타났

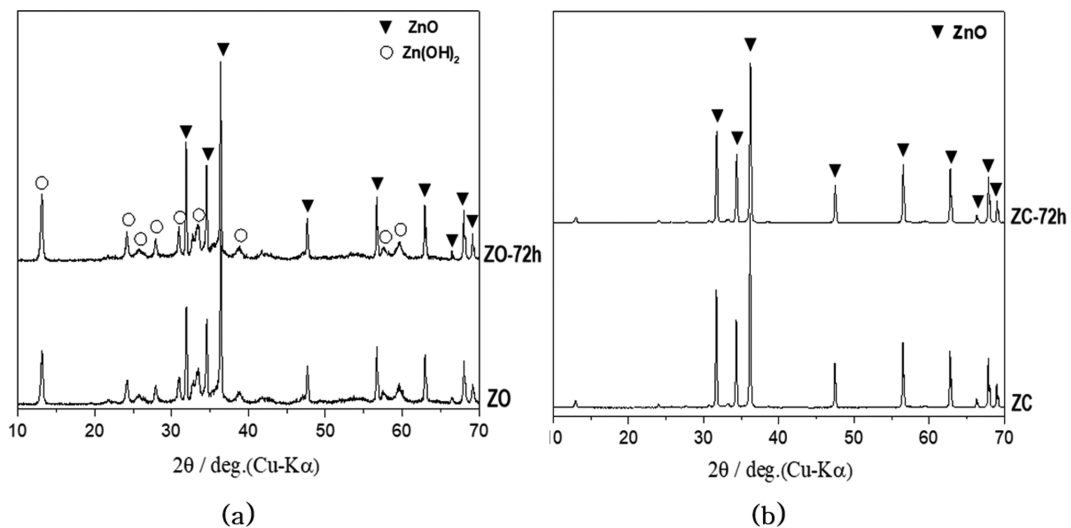


Fig. 5. XRD patterns of samples comparison soaked in water for 0 hour and 72 hours; (a) ZO and (b) ZC.

는데 이는  $600\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 가 Zn-OH 스펙트럼 범위이다. Zn과 OH 결합에 의한  $146, 391, 720, 1086\text{ cm}^{-1}$  영역의 밴드는  $\text{Zn(OH)}_2$ 와  $\text{Zn(OH)}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  결정밴드로 확인된다[14].

ZC의 경우, 0시간과 72시간 침수 실험 한 결과를 비교하였을 때, 결정 밴드와 세기에서 큰 변화가 나타나지 않았다. 그러나 ZO를 72시간 침수시킨 경우, 그래프의 세기가 전체적으로 매우 작아져서 피크를 비교하기 위해 4배 확대해서 그려졌다는 것을 간과해서는 안된다. 이는 ZO 침수 0시간보다 세기가 크게 감소된 것으로 ZO가 침수 72시간 후에는 응집이 더욱 진행되어 수산화아연으로 진행되었기 때문으로 판단되며 이는 유약을 침수 상태로 오랫동안 보관하였다가 사용하면 아연 결정의 생성이 저해되는 이유로 설명된다.

ZO의 응집을 육안으로 확인하기 위해 Fig. 7에 72시간 침수 실험 한 용기 사진을 보여준다. ZC (b)는 분산되어 현탁한 용액을 보여주는 반면, ZO (a)의 용기 바닥에는 72시간의 침수 실험 동안 응집된 알갱이들이 확인되었다. Ahmed et al.은 Zn과 ZnO의 미소구체 합성 및 특성화 연구에서 “결정 조절 및 성장의 역할에서  $\text{pH} > 10$ 은 결정 성장의 적절한 환경을 제공하고  $[\text{OH}^-]$ 의 농도가 중요한 역할을 하여  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_{2(s)}$  반응을 일으킨다[11].”라고 하였는데 Fig. 6(a)의 시료 바닥

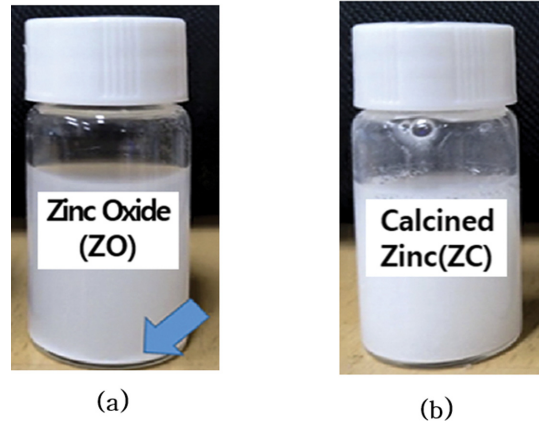


Fig. 7. Sample container that has been submerged after mixing and stored in water for 72 hours; (a) ZO and (b) ZC.

에 나타난 침전물 역시  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_{2(s)}$  반응에 의해 수산화아연 일부가 침전된 것으로 판단된다.

ZO, ZC의 침수 시간 변화에 의한 입자의 미세 변화를 관찰하고자 SEM 분석하여 그 결과를 Fig. 8에 나타냈다. (a)는 ZO가 72시간의 침수 실험 동안 물과 반응하여 입자의 응집이 이루어지는 것이 관찰되었다. (b)에서 ZC는 72시간의 침수 동안 물과 반응에도 불구하고 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 이것으로 ZO가 응집 현상을 일으킨다는 것을 확인할 수 있었으며 Fig. 7에서

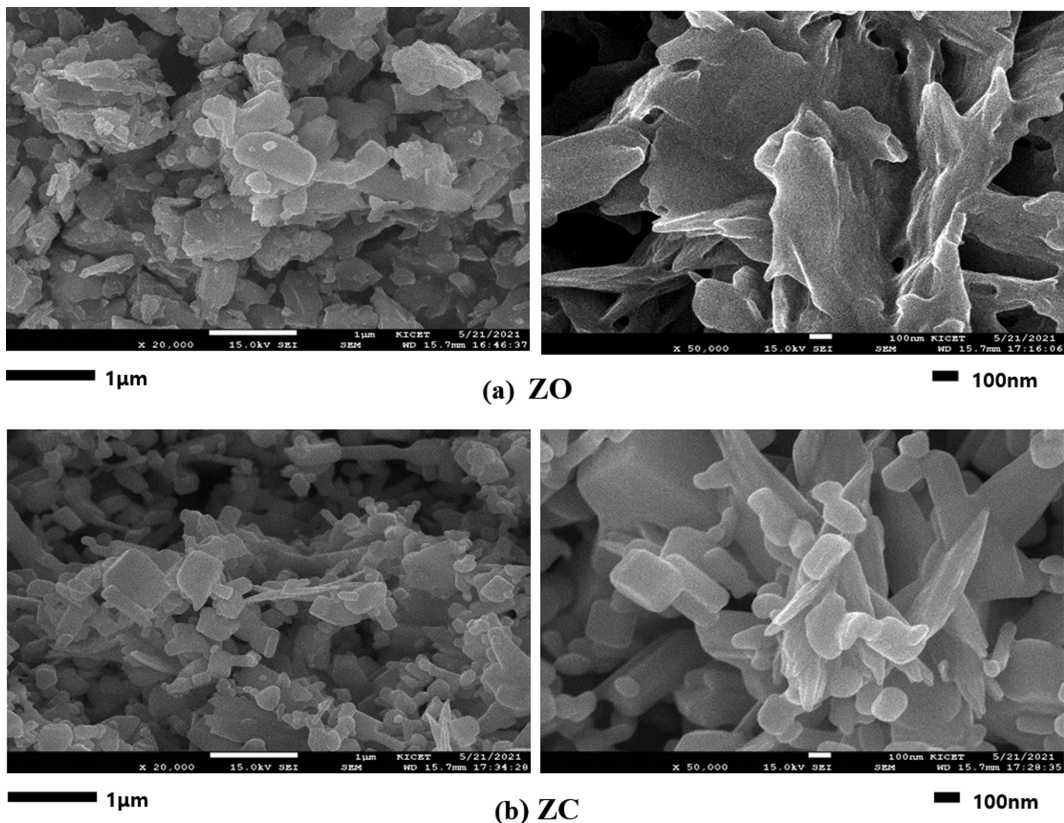


Fig. 8. SEM images of samples comparison soaked in water for 72 hours; (a) ZO and (b) ZC.

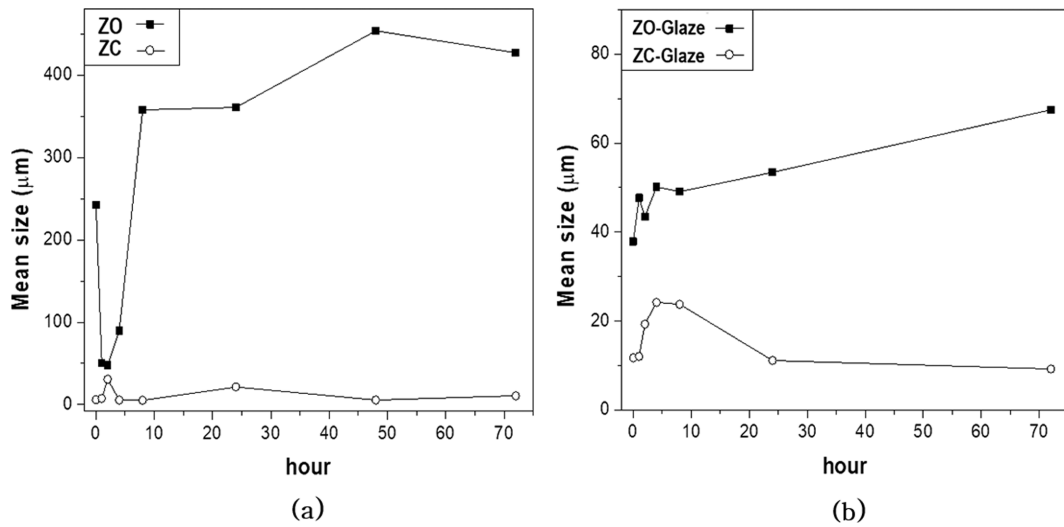


Fig. 9. Particle size analysis of samples comparison of (a) ZO and ZC, (b) raw zinc crystalline glaze using ZO and ZC.

보여준 것과 같이 수산화아연의 생성과 입자의 응집으로 인해 ZO의 입자가 커지는 것을 알 수 있다.

Figure 9는 평균 입도의 변화를 관찰하기 위해 ZO와 ZC를 각각 단독으로 침수 실험한 결과를 (a)에, 그리고 ZO와 ZC를 사용한 유약으로 실험한 결과를 (b)에 나타냈다. Figure 9(a)는 ZO와 ZC를 72시간 침수 실험한 결과를 비교하고 있다. 침수 후 3시간 경과되었을 때 ZO 평균 입도가 가장 작아지는 것이 확인되었고 이는 Fig. 9(b)의 ZO 유약의 침수 실험 결과에서도 같은 경향을 나타내는데 이는 ZO의 분산이 잘 이루어졌기 때문에 유약으로 사용하기 가장 적절한 것으로 보인다. 그 후 ZO 평균 입도는 계속 커지는 것으로 나타나 ZO가 물과 반응하여 응집되는 것이 확인되었다. Figure 9(a) ZC의 경우, 초기에는 ZO와 반대의 경향성을 가진 것으로 나타나는데 이는 ZC 입자가 물에 분산되는 시간이 더 소요되기 때문이다. Figure 9(b)에서 ZC를 사용한 유약의 경우 약 24시간 후 평균 입도가 작아지는 것으로 나타났으며 그 후 ZC의 평균 입도는 계속 유지되었다.

3.3. 아연결정유약의 제조와 결정에 미치는 영향

위의 침수 실험에서 ZO가 ZC보다 물의 영향을 많이 받는 것으로 나타났기 때문에 유약의 외관 변화를 확인하기 위해 ZO와 ZC를 사용한 아연결정유약을 제조하고 0~24주 동안 습식 보관 후, 시유 및 소성 결과를 Fig. 10에 나타내었다. ZO 유약은 0주, 제조 후 사용하였을 경우에는 ZO의 분산효과가 좋아 willemite 생성 및 성장이 좋았으나 1주 후부터 결정량이 현저히 감소되는 것으로 나타났다. 이는 ZO의 수화반응으로 willemite 결정 생성에 방해가 되기 때문이다. ZC 유약은 결정의 생성과 성장이 0주부터 24주까지 꾸준히 지속되었다.

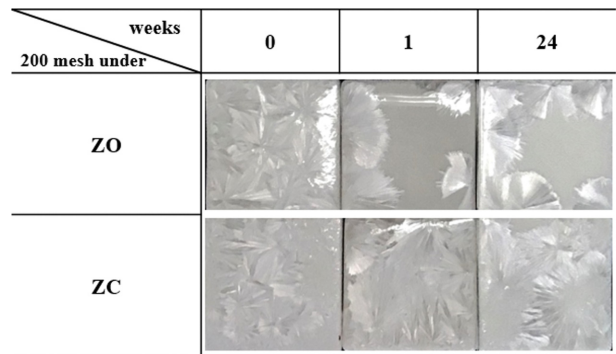


Fig. 10. Appearances samples of comparison of saturated willemite glaze in water for 0~24 weeks using ZO and ZC fired in 1270°C.

4. 결 론

아연결정유 제조 시 ZO를 사용하면 1250~1270°C의 범위에서 용융되는 유약을 제조할 수 있으나 제조 후 시간이 경과하면 유약의 결정 생성이 불안정하다. 산화아연(ZO)은 습식으로 유약 제조 시 3시간 후 가장 분산이 잘 이루어지기 때문에 이때 사용하면 willemite 결정 생성 및 성장이 우수하다. 그러나 유약을 보관하는 동안 침수반응으로 인해 ZnO가 물과 반응하여 Zn(OH)<sub>2</sub>를 생성하고 응집되면서 유약내 ZnO량이 감소되어 willemite 생성을 저해하기 때문에 결정이 감소됨을 확인하였다.

반면 하소아연(ZC)은 소성온도가 1270°C로 ZO보다 높고 소성범위가 좁지만 유약의 제조 후 1일의 숙성 시간이 지남면 분산효과가 좋아지고, 오랫동안 습식으로 보관하여도 willemite 결정 생성 및 성장이 안정적인 것으로 나타났다.

본 연구를 통해 산화아연(ZO)을 사용한 아연결정유의

제조와 관리는 습식유약보다 원료를 건조 상태로 조합하여 보관하도록 하고, 시유 전에 물과 혼합하여 사용하는 것이 효율적임을 확인하였다.

## 감사의 글

본 연구는 2019년도 제1학기 한양여자대학교 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## References

- [ 1 ] D. Creber, "Crystalline Glazes" (Craftsman House, Australia, 1997) p. 26.
- [ 2 ] R.A. Eppler and D.R. Eppler, "Glazes and glass coatings", *J. Am. Ceram. Soc.* (1998) 70.
- [ 3 ] F.H. Norton, "The control of crystalline glazes", *J. Am. Ceram. Soc.* 20 (1937) 217.
- [ 4 ] C.W. Parmelee, "Ceramic Glaze", 3rd ed. (Cahners Publishing Co. Inc., York, PA) (1973) 205.
- [ 5 ] W.G. Lawrence and R.R. West, "Ceramic Science for the Potter", 2nd ed. (Chilton Book Co. Inc., New York, USA) (1982) 38.
- [ 6 ] 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.
- [ 7 ] C. Klingshirn, "ZnO: material, physics and applications", *ChemPhysChem* 8 (2007) 782.
- [ 8 ] R. Casasola, J.Ma. Rincón and M. Romero, "Glass-ceramics glazes for ceramic tiles - a review", *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 553.
- [ 9 ] H.S. Lee, "A study of nucleation and growth in zinc crystal glaze by firing conditions", *J. Kor. Ceram. Soc.* 50 (2013) 116.
- [ 10 ] A.L. Zhu, D. Duch, G.A. Roberts, S.X.X. Li, H. Wang, K. Duch, E. Bae, K.S. Jung, D. Wilkinson and S.A. Kulinich, "Increasing the electrolyte capacity of alkaline Zn-air fuel cells by scavenging zincate with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ", *ChemElectroChem* 2 (2015) 134.
- [ 11 ] N. Ahmed, A. Majid, M.A. Khan, M. Rashid, Z.A. Umar and M.A. Baig, "Synthesis and characterization of Zn/ZnO microspheres on indented sites of silicon substrate", *Mater Sci-Poland* 36 (2018) 501.
- [ 12 ] J.L. Konne and B.O. Christopher, "Sol-gel syntheses of zinc oxide and hydrogenated zinc oxide (ZnO:H) phases", *J. Nanotechnol.* Volume (2017) Article ID 5219850.
- [ 13 ] "Zincite R060027." RRUFF, <https://rruff.info/chem=Zn,O/display=default/R060027>.
- [ 14 ] A. Gordeeva, Y.J. Hsu, I.Z. Jenei, P.H.B.B. Carvalho, S.I. Simak, O. Andersson and U. Häussermann, "Layered Zinc Hydroxide Dihydrate,  $\text{Zn}_3(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , from hydrothermal conversion of  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  at gigapascal pressures and its transformation to nanocrystalline ZnO", *ACS Omega* 5, 28 (2020) 17617.