

A study on crystalline control of zinc crystal glaze for ceramics

Hyun-Soo Lee and Chi Youn Lee[†]

Dept. of Ceramic Design, Hanyang Women's University, Seoul 04736, Korea

(Received November 21, 2023)

(Revised December 1, 2023)

(Accepted December 7, 2023)

Abstract Zinc crystals of ZnO and SiO₂ in glaze raw materials, developed according to composition and firing requirements, are preferred because of their high decorative properties. However, most zinc crystal glazes have a high firing temperature and a narrow firing temperature range, making it difficult to use them as commercial glazes in ceramics. Therefore, in this study, it was expected that the firing temperature of a typical zinc crystal glaze could be lowered to below 1270°C by using the eutectic effect through mixing frit, the main raw material used in manufacturing zinc crystal glaze. As a result, not only was the formation temperature of zinc crystals lower in the mixed frit glaze, but also the firing temperature range was widened to 1230~1270°C, making it possible to develop a glaze that produces crystals stably. The firing temperature was lowered to 1230~1250°C and the holding temperature during cooling was lowered to about 950°C, resulting in the development of an economically effective glaze. When using a combination of frit, it has been shown that the holding temperature during cooling affects the recrystallization of zinc crystals depending on the composition of the glaze, and the crystal structure can be adjusted at this time. Additionally, the amount and shape of crystals can be controlled by using a nucleating agent.

Key words Zinc crystal glaze, Zn₂SiO₄, Willemite, Willemite recrystallization, Zn₂TiO₄

도자기용 아연결정 유약의 결정 제어를 위한 연구

이현수, 이지연[†]

한양여자대학교 세라믹디자인과, 서울, 04736

(2023년 11월 21일 접수)

(2023년 12월 1일 심사완료)

(2023년 12월 7일 게재확정)

요약 유약원료 내의 ZnO와 SiO₂의 조성과 소성조건에 따라 생성되어 표면으로 석출된 아연결정은 매우 장식성이 높아 선호된다. 하지만 아연결정유약은 대부분 소성온도가 높고 소성온도 폭이 좁아 상용유약으로 사용하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 아연결정유약 제조 시 사용하는 주원료인 frit를 혼용하여 공용효과를 이용하면 일반적인 아연결정유약의 소성온도를 1270°C보다 아연결정의 유약 생성온도를 낮출 수 있을 것으로 기대하였다. 그 결과 Frit 혼용 유약에서는 아연결정의 생성온도가 낮아질 뿐 아니라 1230~1270°C로 소성온도 폭이 넓어져 안정적으로 결정이 생성되는 유약을 개발할 수 있었다. 소성 최고온도를 1230~1250°C로 낮추고 냉각 시 유지온도를 약 950°C까지 낮출 수 있었으며, 경제적으로 효과적인 유약을 개발할 수 있었다. Frit 혼용으로, 유약의 조성에 따라 냉각 시 유지온도는 아연결정의 재결정화에 영향을 주는 것으로 나타났으며 이때 결정형을 조절할 수 있다. 또한, 조핵제의 활용으로 결정 생성 량과 형태의 제어가 가능하다.

1. 서론

도자기 유약 중 대표적인 결정유약으로 아연결정유약을 꼽는다. 아연결정유약은 소성과정 중 willemite(Zn₂SiO₄) 결정이 유약의 표면 위에 생성된다. 유약 원료 내 ZnO

와 SiO₂의 조성과 소성 조건에 따라 생성된 아연결정은 유약의 표면 위에 다양한 형태로 나타나며 화려한 모양과 색상으로 유약의 실리적 특성 외에 장식적 요소로 많이 선호된다. 유약 내에 Willemite 결정을 생성, 성장시키기 위해서는 적절한 수의 핵을 생성하고 결정이 성장할 수 있는 일정 조건[1,2]을 만족시켜야 한다. 결정의 생성에서는 소성 최고온도에서의 소성시간으로 결정의 seed를 조절하고, 성장요건으로 냉각 시 유지과정이[3-5]

[†]Corresponding author
E-mail: cleee@hywomian.ac.kr

요구된다. 아연결정유약의 선행 연구결과 결정생성에 높은 소성온도(1270°C)가 요구되고[6-8] 온도 편차에 매우 민감하게 반응하므로 일반 상용화에 어려움이 있다. 소성온도뿐 아니라 결정성장에 중요한 요소인 냉각 시 유지조건은 결정유약의 상용화에 또 다른 한계점으로 대두된다. 이에 본 연구는 첫째, 주원료인 frit의 혼용으로 공융 반응을 촉진시켜 아연결정유약의 소성온도를 낮추고 소성온도의 폭이 넓고 안정적으로 결정을 제어할 수 있는 유약 개발로 상용유약으로 유용하게 사용하고자 한다.

둘째, 냉각 유지과정이 결정에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 소성 온도와 조성에 의해 나타나는 아연결정은 유약의 용융상태에 따라 냉각 유지온도 조건이 다르다. 냉각 유지온도는 결정상의 성장과 형태뿐 아니라 재결정화의 영향을 미치는 것으로 판단되어 이를 확인하고자 한다.

마지막으로 냉각조건 특성과 선행 연구에서 얻어진 Zn_2TiO_4 의[6] 조핵효과를 적용하여 결정의 형태와 치밀화를 조절하여 시각적 효과가 좋은 아연결정유약을 개발하고자 하였다.

아연결정유약의 조성 및 소성에 대한 지속적인 연구로 유약에 생성되는 아연결정을 원하는 요건으로 제어하고 생성 및 성장시킬 수 있게 되면 학술적인 가치 외에도 실용적인 연구결과로 활용도가 높을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료 및 실험 방법

본 연구는 선행 연구[6-8]에서 나타난 사용 원료와 최적 소성조건을 기준으로 다양한 frit 조성 및 소성조건을 비교하였다. 아연결정유약 내 결정의 생성과 성장을 비교하기 위한 출발원료로는 frit 3110, 3124, 3134, 3195(Ferro Crop.)와 frit 6280(동양화학), ZnO(Hanil Co., Ltd.), SiO_2 (Industrial grade), Kaolin(Indonesian, Industrial

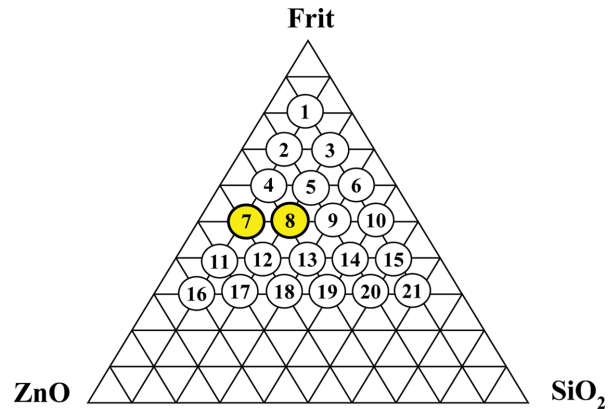


Fig. 1. Three component system of glaze.

grade), Titanium dioxide-anatase form(Extra pure, 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 3시간 유지 후 로냉하는 조건[6-8]으로 진행하였다. 선행 연구의 frit 3110 조성을 기준으로 다양한 frit와 상대적으로 경제적이고 용융온도가 낮은 frit 6280를 혼용하여 실험하였다. Frit 혼합 조성은 다음 Fig. 1에 보이는 삼성분계에 나타내었다. 결정이 생성되는 조성은 주로 7번과 8번이었으며, frit 혼용에 따라 달라지는 유약의 조성은 seger 식으로 Table 1에 나타내었다.

결정의 성장과 용융변화를 확인하기 위해 8번 조성 유약에 조핵제 Zn_2TiO_4 를[6-8] 첨가하여 결정생성 변화를, 7번 조성 유약에는 용융제로 Nepheline syenite와 Gerstley borate를 소량 첨가하여 결정의 용융변화를 비교하였다. 첨가 조성은 각각 Table 2와 3에 보이는 것과 같다.

조성 별 유약은 시편에 적용 후 결정의 생성과 변화를 확인하기 위해 다양한 조건에서 소성하였다. 결정생성을 확인하기 위한 소성 조건은 Fig. 2에 나타내었다. 기존 아연결정유약의 소성방법을 기준으로 최고 소

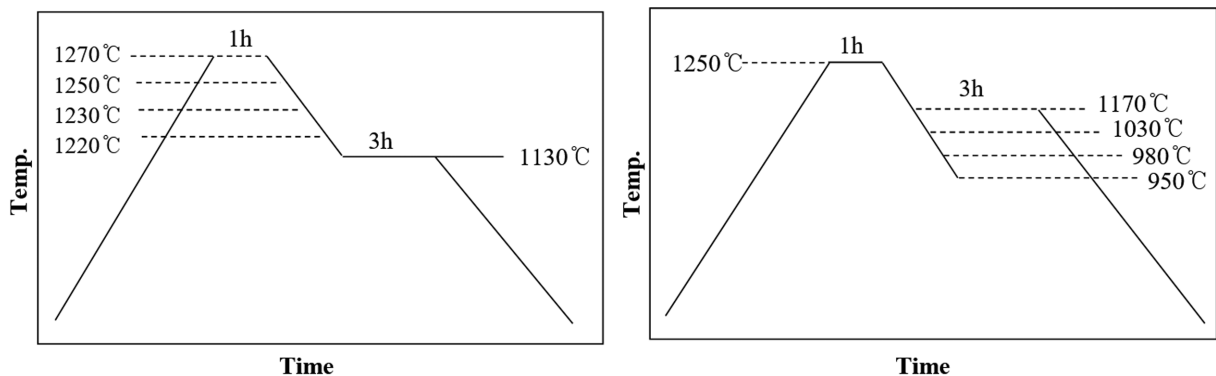


Fig. 2. Variations of Firing Schedules : changes of holding temperature and time.

Table 1
Seger formula by glaze composition

Glaz-7	Seger Formula					Glaz-8	Seger Formula				
3110-7	0.20 0.09 0.71	KNaO CaO ZnO	0.03 0.03	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	1.05 SiO ₂	3110-8	0.24 0.11 0.65	KNaO CaO ZnO	0.03 0.03	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	1.57 SiO ₂
8010-7	0.21 0.07 0.72	KNaO CaO ZnO	0.02 0.13	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	0.98 SiO ₂	8010-8	0.25 0.09 0.66	KNaO CaO ZnO	0.02 0.16	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	1.48 SiO ₂
3124-7	0.09 0.19 0.73	KNaO CaO ZnO	0.07 0.15	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	0.99 SiO ₂	3124-8	0.10 0.23 0.67	KNaO CaO ZnO	0.09 0.18	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	1.51 SiO ₂
8024-7	0.15 0.02 0.73	KNaO CaO ZnO	0.04 0.19	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	0.94 SiO ₂	8024-8	0.25 0.09 0.66	KNaO CaO ZnO	0.02 0.6	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	1.43 SiO ₂
3134-7	0.11 0.23 0.66	KNaO CaO ZnO	0.01 0.22	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	0.73 SiO ₂	3134-8	0.13 0.28 0.59	KNaO CaO ZnO	0.02 0.26	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	1.13 SiO ₂
8034-7	0.16 0.15 0.69	KNaO CaO ZnO	0.01 0.23	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	0.81 SiO ₂	8034-8	0.25 0.09 0.66	KNaO CaO ZnO	0.02 0.16	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	1.32 SiO ₂
3195-7	0.07 0.16 0.77	KNaO CaO ZnO	0.09 0.25	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	0.89 SiO ₂	3195-8	0.09 0.20 0.71	KNaO CaO ZnO	0.11 0.31	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	1.43 SiO ₂
8095-7	0.15 0.10 0.75	KNaO CaO ZnO	0.05 0.24	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	0.9 SiO ₂	8095-8	0.25 0.09 0.66	KNaO CaO ZnO	0.02 0.16	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	1.34 SiO ₂
6280-7	0.21 0.10 0.70	KNaO CaO ZnO	0.01 0.23	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	0.88 SiO ₂	6280-8	0.27 0.06 0.67	KNaO CaO ZnO	0.02 0.28	Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃	1.39 SiO ₂

Table 2
Zn₂TiO₄ additives as nucleating agent on willemite frit glaze
8024-8, 8034-8, 8095-8

Glaze samples	(wt%)		
	ZT-3	ZT-5	ZT-7
8024-8	3	5	7
8034-8	3	5	7
8095-8	3	5	7

Table 3
Additives of nepheline syenite as N and gerstley borate as G on
glaze 8034-7, 8095-7, 8010-8

Glaze samples	(wt%)			
	N-1	N-3	G-1	G-3
8024-7	1	3	1	3
8095-7	1	3	1	3
8010-8	1	3	1	3

성온도를 낮추기 위한 소성조건은 (a)와 같았으며[6-8] 소성 최고온도를 낮춘 유약은 결정의 성장과 재결정화 확인을 위해 (b)와 같이 냉각 시 유지온도에 변화를 주었다.

2.2. 특성 분석

유약의 조성에 따른 시료의 변화 및 결정 상태를 관찰하고, 이 때 나타난 결정의 상을 분석하기 위하여 X선 회절분석, XRD(X-ray Diffractometer, D/MAX-2500/PC), Raman Spectroscopy(Raman spectroscopy, in Via, Renishaw, UK), Digital Microscope(UM038, China)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아연결정유의 안정화

선행연구에서는 유약에서 아연결정을 생성시키는 온도를 1270~1280°C에서 소성하고 1170~1130°C에서 냉각시켰다[8]. 이는 냉각 시 온도유지가 결정성장을 일으키는 중요한 요소이기 때문이다. 일반적으로 1250°C 내외로 소성하는 상용가마는 실험가마와 달리 소성온도 편차가 매우 커 아연결정을 얻기 힘들다.

아연결정유약의 상용화가 어려운 이유는 이와 같이 소

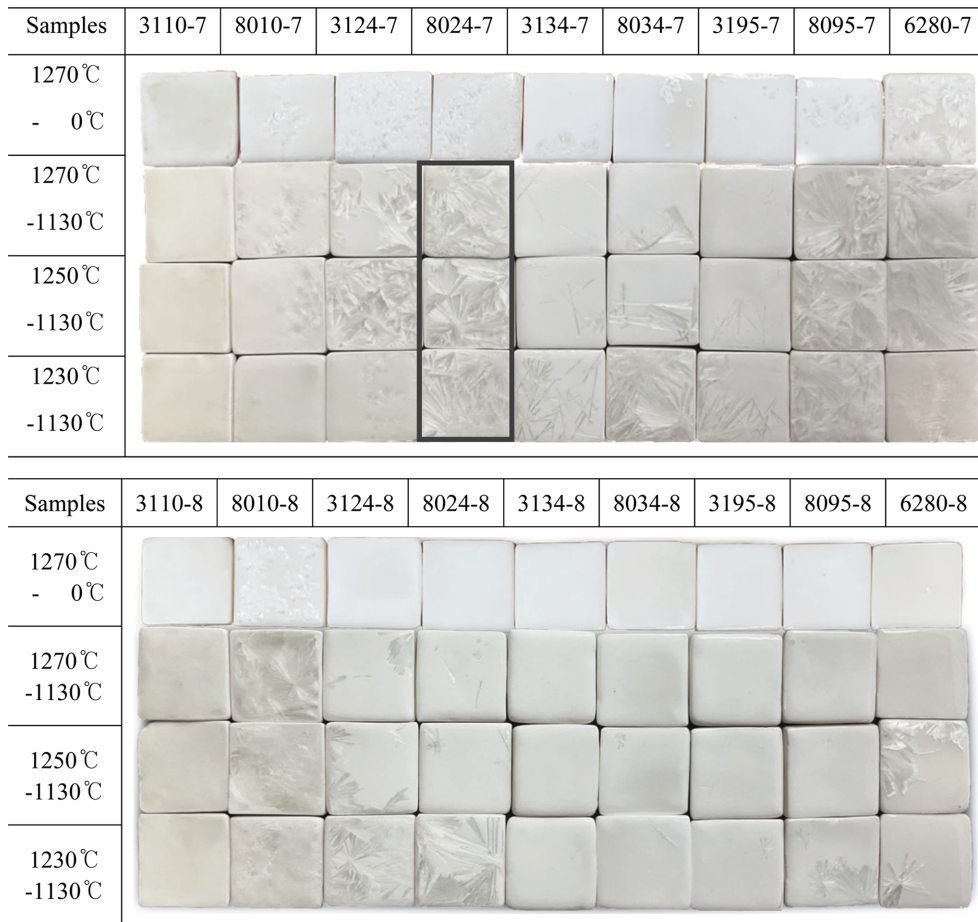


Fig. 3. Appearances of willemite glaze of various frit composition by firing temp.

성조건이 온도 및 유지 시간 등에 매우 민감하여 결정생성이 어렵기 때문이다. 아연결정유약을 보급하기 위해서는 소성온도가 낮고 온도 폭이 넓은 조건에서 아연결정이 안정적으로 생성되는 유약의 개발이 가장 크게 필요시 되는 상황이다.

본 연구에서는 아연결정유 생성의 최적 조성으로 알려진 선행연구를 기반으로 다양한 조성의 frit를 혼용으로 발생하는 공융점을 이용하여 아연결정의 생성온도를 낮추고자 한다. 소성온도 1250°C에서 아연결정의 생성을 촉진시키고 결정을 안정화하기 위해 5종류의 frit를 혼용하여 유약을 제조하고 조성변화를 비교하였다.

1차 실험으로 선행연구에서 주로 사용되는 ferro frit 3110 외에 CaO, B₂O₃ 등이 더 많이 함유된 Ferro frit 3124, 3134, 3195와 동양화학 frit 6280을 사용하여 아연결정유를 제조하였다. Frit의 혼용은 각 단일 frit 3110, 3124, 3134, 3195, 6280을 삼성분계로 조성실험을 진행한 후 결정이 주로 생성되는 범위를 선정하였다. Frit 6280을 기준으로 각 frit와의 각각 3:7, 5:5, 7:3의 혼합비율로 7, 8, 11, 12, 13번 조성을 실험한 결과 5:5 비율로 혼합한 경우가 용융이 잘 되었으며 아연결정이 주

로 생성되는 조성은 7, 8번으로 나타났다.

혼합 frit 조성의 7, 8번 유약을 시편에 적용하여 최고 온도 1220°C부터 1270°C까지 온도 변화를 주어 냉각시 유지과정이 없는 경우와 1130°C에서 3시간 유지조건으로 소성하여 그 결과를 비교하였다. 아연결정 유약은 frit 조성에 따라 유약의 용융온도에 차이를 보였으며, 시편에 생성된 결정상은 Fig. 3에 나타내었다. 1220°C에서 소성된 유약은 대부분 결정상이 거칠고 태토도 소결되지 않아 유약의 소성 조건으로 사용하기 부적합하였다.

7번 유약의 경우 SiO₂ 함량이 많은 frit 3110이 사용된 조성은 결정이 과다 생성되어 유약의 용융현상을 보이지 않았다. 반면에 frit 3134와 3195가 사용된 유약은 과다하게 유약이 용융되어 결정이 잘 유지되지 않음을 보였다. Frit 6280이 혼용된 경우 대부분 유약의 용융온도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며 유약 조성 8024-7, 8095-7의 경우 1270~1230°C까지 넓은 온도 폭에서 아연결정유약이 안정적으로 생성되고 성장하였다. 냉각시 유지가 없는 조건(3110-7, 8010-7, 3124-7, 8024-7)에서는 결정 생성 후 성장이 일어나지 않았다. 일부 조성(3134-7, 8034-7, 3195-7, 8095-7)에서는 결정이 용융되어 거의

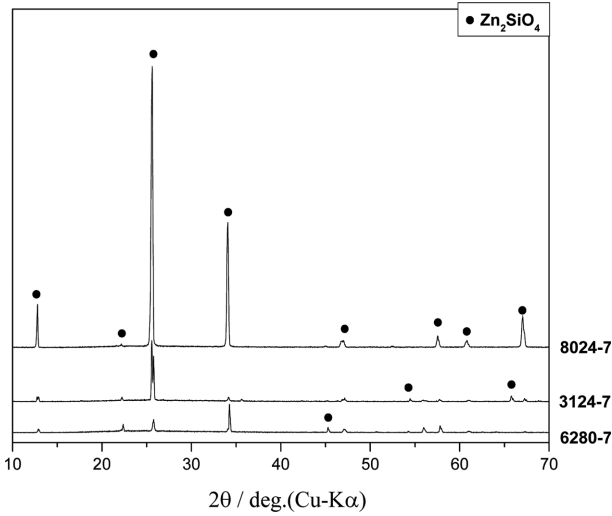


Fig. 4. XRD patterns of composition 7 glazes (3124-7, 8024-7, 6280-7) fried at 1250~1130°C.

나타나지 않았고, 6280-7 조성에서는 결정이 생성되었으나 냉각유지를 한 결정의 길이가 짧았고 매끄럽게 성장하지 않았다. 생성된 결정의 핵은 냉각 유지시간을 가져야 성장이 일어났으며 결정의 성장에는 한계가 있었다. 선행 연구와[6-8]와 같이 아연 결정유약의 냉각 시 유지 조건은 결정의 성장에 큰 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

특히 8번 조성의 유약에서는 frit 3110이 사용된 조성의 대부분 유약의 소성온도가 매우 낮아져 대부분 시험편에서 아연결정은 나타나지 않고 용융되었으며 소성온도가 낮은(1230°C) 조건에서만 아연결정이 나타났다.

Frit의 혼용은 frit 내 매용체의 영향으로 유약의 공용점이 낮아질 뿐 아니라 결정생성과 안정화에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 유약에 생성된 결정상을 확인하기 위해 1250°C로 소성(냉각유지 1130°C)한 7번 조성

Table 4
Glaze composition table for Seger formular raw material ratios

Frit composition	Glaze No.	Glaze No.
3110	7A	8A
8010	7B	8B
3124	7C	8C
8024	7D	8D
3134	7E	8E
8034	7F	8F
3195	7G	8G
8095	7H	8H
6280	7I	8I

의 3124-7, 8024-7, 6280-7의 유약과 8번 조성의 3110-8, 8010-8, 6280-8번 유약 내 생성된 아연결정(Zn₂SiO₄)의 차이를 XRD로 측정하여 그 결과를 Fig. 4에서 비교하였다.

모든 조성에서 시각적으로는 결정상이 충분히 생성된 유약으로 나타나 큰 차이를 보이지 않았다. XRD 분석에서 각 frit 조성 별 7번 유약에 나타난 결정은 모두 아연결정(Zn₂SiO₄)으로 확인되었다. (JCPDS-79-2005) 아연결정의 특성상 유약에 생성된 결정면의 발달에 따라 나타나는 상의 차이도 보이는데[9], frit가 혼용된 8024-7의 조성에서 가장 큰 결정상의 강도를 보일 뿐 아니라 전체적인 결정면의 발달도 좋은 것을 확인할 수 있다.

Frit 혼용에 의한 결정의 생성온도와 유지온도의 안정화는 제형식에서 보이는 조성의 변화로 비교해 볼 수 있다. 특히 결정의 생성과 유약의 용융상태는 주원료의 성분비에 영향을 받는다. 주 원료의 성분비를 확인하기 위해 각 frit 원료 별 7번, 8번 조성의 Al:Si의 비율과 Ca:Si의 비율 그리고 Zn:Si의 비율을 Fig. 5의 그래프로 비교해 보았다. 좌표의 조성은 Table 4에 나타내었다.

Figure 5(a)에 보이는 보이는 유약조성 7번과 8번의

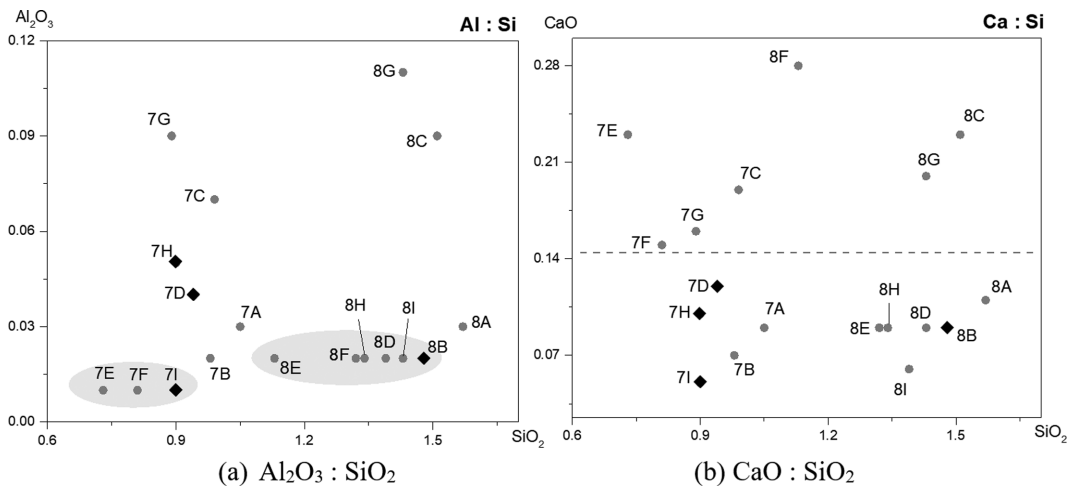


Fig. 5. Glaze graphs by seger formular of comparison of glaze 7 and 8: (a) Al₂O₃:SiO₂, (b) CaO:SiO₂.

규산 비 에서는 frit의 영향으로 SiO₂ 함량이 많아 모두 1:10 이상으로 투명유 영역에 분포하였다. Al₂O₃가 0.01~0.012 mole 이내인 7E, 7F, 7I와 Al₂O₃가 0.11~0.02 mole 이내인 8조성의 8E, 8F, 8H, 8D, 8I, 8B에 결정생성 영역을 표시하였다. 하지만 7번 조성은 7E, 7F가 SiO₂ 범위 0.7~0.9 mole에서 결정이 나타나고 8번 조성은 SiO₂ 1.1~1.5 mole 범위에서 소성 온도를 1230°C로 낮추어야 결정이 생성되었다. 7번 조성은 7I, 7D, 7H에서 도자 적용에 적합한 안정적인 결정이 생성되었고, 8번 조성은 1270~1230°C에서 8B만 결정이 생성되었다.

7번 조성은 Al₂O₃와 SiO₂ 비율이 작은 범위에서 결정량이 더 많고, 8번 조성은 규산 비가 더 커져 유리질 생성이 더욱 유리한 것으로 판단되었다.

Figure 5(b)에서 CaO가 0.15 mole 이상 첨가된 경우 7, 8번 조성 모두에서 frit 3110을 제외하고 1270°C에서 결정이 대부분 용융되는 경향을 나타내었으며 7번 조성은 소성온도를 낮추면 다시 결정이 생성되는 것을 확인하였다. 특히 7번 조성은 CaO가 0.15 mole 이하인 경우 규석범위가 0.88~0.94 mole인 7I, 7H, 7D에서 1270~1230°C까지 안정적인 결정이 석출되었다. 8번 조성의 경우, 8B를 제외한 모든 조성의 결정이 용융되었고 8I는 1250°C에서 불안정하게 결정이 생성되며, 8C, 8D에서는 소성온도가 1230°C로 낮아져야 결정이 생성되었다.

3.2. 소성조건의 변화

일반적으로 아연결정유약 소성과정의 냉각유지 온도의 차이는 상대적으로 고온에서 침상의 결정이 생성되고 저온에서의 유지는 구상으로 생성[3]되는 것으로 알려졌다. 아연결정유 소성 시 냉각 유지온도의 변화에 따라 나타나는 결정상의 변화를 확인하기 위해 frit 혼합 조성의 유약의 냉각유지 소성온도에 변화를 주어 Fig. 6에 비교하였다.

결정이 안정적으로 생성되는 7번 조성의 유약의 경우 냉각 유지온도는 최고 1170~980°C에서 3시간 유지의 모든 소성결과에서 아연결정이 생성되었다. 조성 8010-7의 경우 모든 소성온도에서 과다하게 결정이 생성되었으며, 기타 조성에서도 최고온도 1250°C에서는 냉각 유지 온도를 1030~1130°C 이내로 소성하는 것이 적절한 것으로 나타났다. 반면에 용융이 잘되는 유약조성 8번은 최고 유지온도는 최고 1130°C부터 최저 900°C로 변화하여 3시간 유지 소성하였다. 모든 조성에서 소성유지 온도가 높을수록 결정의 결정은 침상으로 나타나고 성장이 크게 일어나지 않았다. 반면에 유지 온도가 낮을수록 구상의 판형 결정이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 용융 온도가 낮은 8번 조성에서는 소성조건에 따라 결정이 생성되지 않았던 조성에서 다시 결정이 생성되는 명확한



Fig. 6. Appearances of willemite glaze compositions 7and 8 of 8010, 8024, 8034, 8095 and 6280 by annealing temp.

변화를 보였다. 특히, 8034-8 조성 유약의 경우 거의 모든 소성조건에서 결정이 생성되지 않고 용융되는데, 이때 냉각 유지온도를 950°C로 낮추었을 때 치밀한 구상 결정이 나타났다. 이러한 결정의 냉각 시 온도유지과정에서 결정의 성장뿐 아니라 재생성이 나타나는 것으로 판단되었다. 이를 확인하기 위해 무결정 상태의 유표면(1130°C 유지)와 결정이 생성된 유약(950°C 유지)의 구상 결정을 XRD와 Raman Spectroscopy으로 분석하여 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다.

XRD 분석결과 8034-8 조성 유약을 1130°C에서 냉각 유지한 결과에는 결정은 확인되지 않고 amorphous 유리질만 확인된다. 반면에 950°C에서 냉각 유지한 유약의 시편에서는 아연결정이 생성된 것으로 나타났다. 이는 Raman 분석으로 재 확인되는데, 950°C에서 냉각 유지한 유약의 Raman Spectra에서는 385, 552, 789, 881, 912,

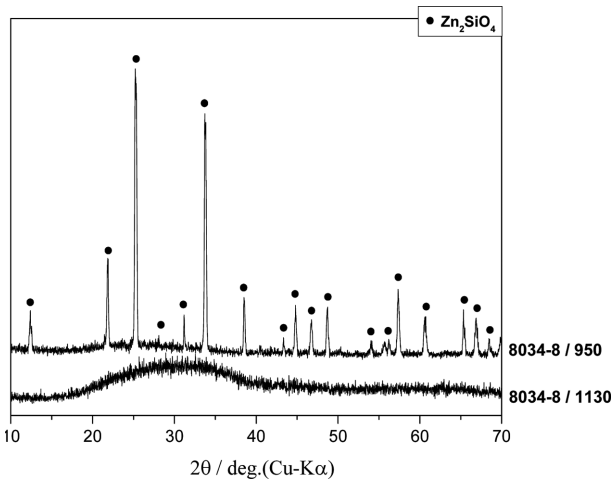


Fig. 7. XRD patterns of glaze composition 8034-8 annealing at 1130°C and 950°C.

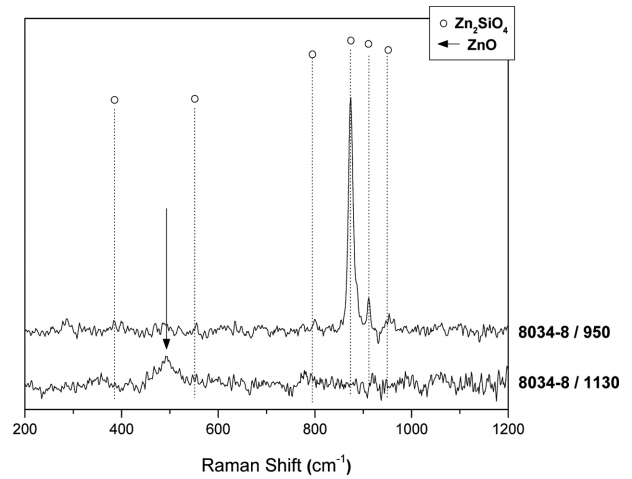


Fig. 8. Raman spectra of glaze composition 8034-8 annealing at 1130°C and 950°C.

951 cm^{-1} , 모두 아연결정의 주밴드가 확인되었다. 1130°C에서 냉각 유지한 유약 내에서는 약 491 cm^{-1} 에서 아연결정이 생성되지 않고 잉여로 존재하는 아연의 특성밴드가 명확하게 동정되었다. 이와 같은 결과로 유약 내 결정이 나타나지 않는 경우에도 냉각 유지온도 조절로 결정의 재결정화가 가능하다는 점이 확인되었다.

재결정으로 나타나는 결정형의 변화를 비교해 보기 위해 각 조성 중 유약 표면에 나타난 아연결정이 치밀하고 매끈한 원형 판상구조인 8031-8(1250~950°C) 시료와 동일조성에서 결정의 형태가 다르게 생성된 판상형 결정 8095-7(1250~1030°C) 시료, 결정이 과생성된 시료 8095-7(1250~1170°C)의 XRD 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다.

XRD 상에서 확인되는 모든 결정상은 아연결정으로

나타났다. 각 시료에서는 결정 면의 발달에 따라 표면에서 측정되는 XRD의 일부 2θ 값의 강도에서 차이를 보였으며 결정 면의 차이는 결정형의 변화에 의한 것으로 설명된다[9]. 조성에 따른 결정상의 변화는 특히 아연결정의 주 peak 25.48°(2 2 0)에서 나타나는 2θ 값의 shift로 차이를 확인할 수 있다. 소성과정에서 냉각 시 유지온도가 낮은 시료보다 높은 온도일수록 결정이 더 많이 생성되었고 온도가 높은(1170°C) 시료에 과다 생성된 결정은 유표면에서 성장이 잘 일어나지 않았다. 문헌자료에 의하면 열처리 과정을 거치면서 결정 peak의 강도는 보다 강해지는데, 넓은 폭으로 나타나는 결정의 peak는 결정형이 작을 때 나타나며 날카로운 강도의 peak는 상대적으로 더 큰 결정에 기인[10]하는 것으로 설명된다.

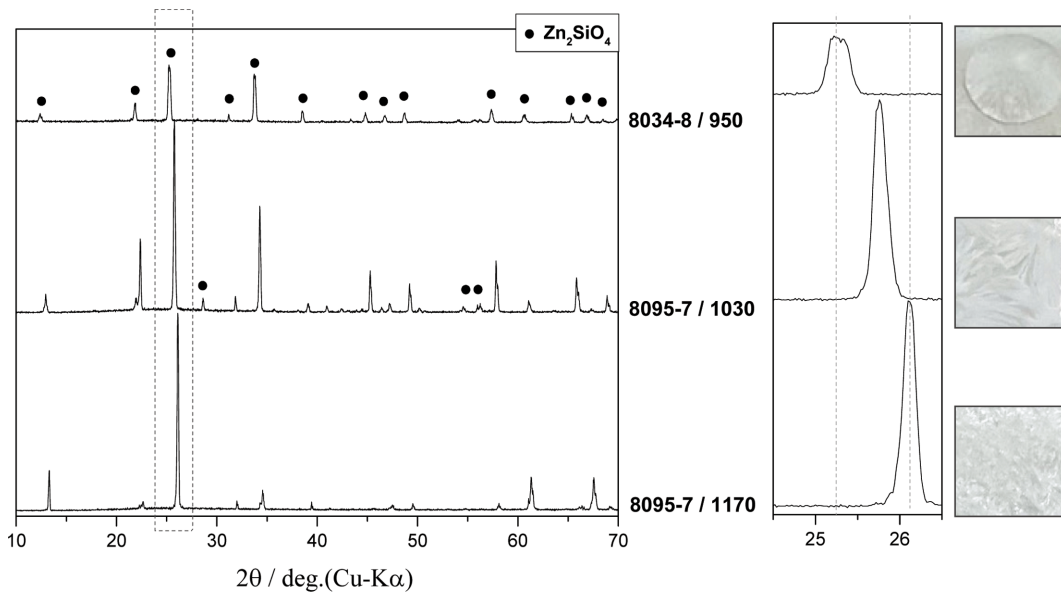


Fig. 9. XRD patterns of composition 8034-8 (1250~950°C), 8095-7 (1250~1030°C) and 8095-7 (1250~1170°C).

본 실험의 XRD에서 관찰되는 결정 peak의 강도도 일정 온도(1030°C) 이상에서 소성온도가 높을수록 강하게 나타났다. XRD의 측정 결과에서 보이는 결정의 변화와 시편에서 관찰되는 결정상의 변화는 결정의 크기가 커지는 8095-7(1250~1030°C) 유약의 결정변화를 설명할 수 있다. 이온결합부분은 양이온 크기와 배위 수 감소에 따라 감소하며 이온의 산화상태는 증가한다. 이는 Zn²⁺와 O²⁻ 이온 간의 결합 길이의 감소와 치밀 충전구조의 형성으로 결과적으로 glass-ceramic의 밀도를 증가[10]시킨다. 이와 같은 결과로 용융도가 낮은 8번 조성에 결정생성을 촉진시키면 유약 내 아연결정의 밀도가 증가되어 보다 매끄러운 결정상을 얻을 수 있을 것으로 기대한다.

냉각 시 유지온도에 의해 결정이 과생성되면 유약에서 유려하고 매끈한 아연결정을 얻을 수 없으므로 각 조성별 유약의 특성에 적합하게 소성온도를 조절하여야 한다.

3.3. 조핵제 Zn₂TiO₄를 활용한 아연결정유의 생성촉진과 결정형 조절

앞서 언급한 바와 같이 아연결정의 결정 형태의 변화는 유약의 용융도에 영향을 받으므로 용융이 잘되는 유약에서 치밀한 결정이 나타난다. 소성과정에서 유약의 용융온도가 낮아 결정이 잘 유지되지 않는 8번 유약을 상용 유약으로 적용하기 위해 조성 8024-8, 8034-8과 8095-8에 아연결정의 조핵제로 Zn₂TiO₄를 첨가하여 결정의 생성을 촉진시켜 결정 생성을 안정화하고자 하였다. 첨가된 Zn₂TiO₄는 생성된 α-Zn₂SiO₄가 상대적으로 낮은 온도에서 willemite(Zn₂SiO₄)로 전이되도록 돕는데[10,11] 이 결과 유약 내 아연결정의 생성이 촉진된다. Zn₂TiO₄ 조핵효과는 선행연구에서 확인할 수 있다[6]. TiO₂를 단독으로 사용하면 아연결정유에 결정생성온도를 낮추고

생성범위를 넓히는 역할을 하지만[11] 핵형성 효과는 첨가량에 따라 한계가 있으며 일정량 이상의 TiO₂가 첨가된 경우 willemite 결정 생성이 나타나지 않는 것으로 [11,12] 설명되었다. 이와 달리 조핵제 Zn₂TiO₄는 첨가량 증가로 결정의 과다생성을 촉발할 수 있으므로, 최적 첨가량이 5%로 밝혀진 바[6] 본 실험에서 조핵제의 첨가량은 최대 7% 이내로 제한하였다.

합성된 Zn₂TiO₄를 첨가한 유약의 조성은 Table 2와 같다. 유약은 시편에 적용한 후 1250~950°C 조건으로 소성한 결과를 Fig. 10에 보인다. 소성 결과 조핵제 Zn₂TiO₄ 첨가 후 8024-8(ZT-3) 조성을 제외한 거의 모든 유약조성에서 아연결정이 고르게 생성되고 결과적으로 결정의 생성이 크게 촉진되었다. 특히 결정이 전혀 생성되지 않았던 조성 8034-8은 모든 조성에서 결정생성이 가장 많이 증진되어 조핵 효과가 가장 좋았다. Zn₂TiO₄는 조성에 따라 일정 량 이상에서는 과다결정을 야기시킬 정도로 결정생성 촉진 효과가 좋았다. 조핵제는 일정 량 이상 첨가되면 결정의 과다생성을 보이는데 8095-8의 경우도 ZT-5까지 보이던 유려한 결정은 ZT-7에서는 결정과다로 성장이 일어나지 않았다. 8024-8의 ZT-5, 7 조성과 8095-8의 ZT-3, 5 조성에서는 결정입자가 매우 치밀하고 유표

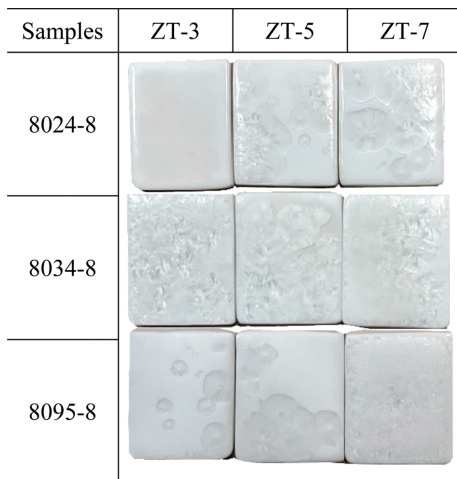


Fig. 10. Appearances of willemite crystal surface on glaze of 8024-8, 8034-8 and 8095-8 with Zn₂TiO₄ fired at 1230~950°C.



Fig. 11. Appearances of composition 8024-7, 8095-7 and 8010-8 with nepheline syenite as N, gerstley borate as G by annealing at 1170°C, 1030°C and 980°C.

면이 매끄러운 치밀구형 결정을 얻을 수 있었다.

용융온도가 낮은 8번 유약 조성은 유약 내 높은 온도의 열처리 과정에서 시료 내 이온의 확산을 증가시키고 결정의 성장률도 증가하는데 이는 유리질 구조 내 커진 결정을 결과물로 얻을 수 있다는 이론[10]과 일치한다. 결정성장이 유리한 조성에 조핵제(Zn_2TiO_4)의 첨가는 결정생성과 형을 조절하는 요소로 다양하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다. 결정형의 세부적 표면변화는 Digital Microscope로 유약의 표면을 측정한 결과에서 명확하게 확인된다(Fig. 12).

결정의 치밀화를 위해 안정적으로 생성되는 조성 8024-7과 8095-7 그리고 8010-8 조성의 유약에 결정생성의 촉진제와 달리 용융제로 Nepheline syenite와 Gerstley borate 각각 1%, 3% 첨가 후 냉각온도에 변화를 주어 소성하였다. 유약이 조성은 Table 3과 같다.

용융제로 사용된 Nepheline syenite와 Gerstley borate 모두 매용 효과가 양호했다. 조성 7번 유약 8024-7과 8095-7에서는 1030°C에서 냉각 유지한 유약은 용융제 1% 첨가 조성에서도 유면 용융도가 더욱 커져 결정의 판상형태 치밀도가 매우 좋아짐을 보였다. 그러나 조성에 따라 너무 낮은 온도(980°C)에서 냉각 유지시키면 결정의 성장이 일어나지 않았고, 용융도를 증가시킨 유약

조성에서 소성 최고온도와 상관없이 냉각유지온도가 높아지면(1170°C) 유약의 표면에 입체적으로 두꺼운 과다 결정이 생성하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 11).

8번 조성 중 frit 3110이 사용되어 유일하게 결정이 과다 생성되는 8010-8 조성에서도 유약의 용융도가 좋아지고 결정성장이 일어났다. 결정의 냉각 유지온도는 frit 3110을 사용하지 않은 용융도가 낮은 대부분의 8번 유약보다 상대적으로 높은(1030°C) 온도에서 결정이 치밀하게 성장했으며, 결정 량이 많아 구형 판상결정은 나타나지 않았다. 이것으로 결정이 많이 생성되는 조성 7번에 유약의 용융제를 이용하여 결정 성장조건을 만족시키는 것이 치밀화 결정에 적합한 것으로 판단되었다. 동일 조성에서도 냉각 시 유지는 일정온도 이상에서는 이미 충분히 많은 결정이 있음에도 재결정이 과다하게 촉진될 수 있음을 보였으며 이것으로 유약 조성과 냉각 유지온도가 결정형의 상태에 많은 영향을 미치는 것을 다시한 번 확인할 수 있었다. 치밀하게 결정의 성장이 나타나는 소성조건 1250~1030°C의 시료의 결정변화는 유약의 표면을 Digital Microscope로 측정하여 Fig. 12에 비교하였다.

용융제 Gerstley borate와 Nepheline syenite는 유약 조성에 1~3% 첨가 만으로도 충분히 효과적이었다. 기

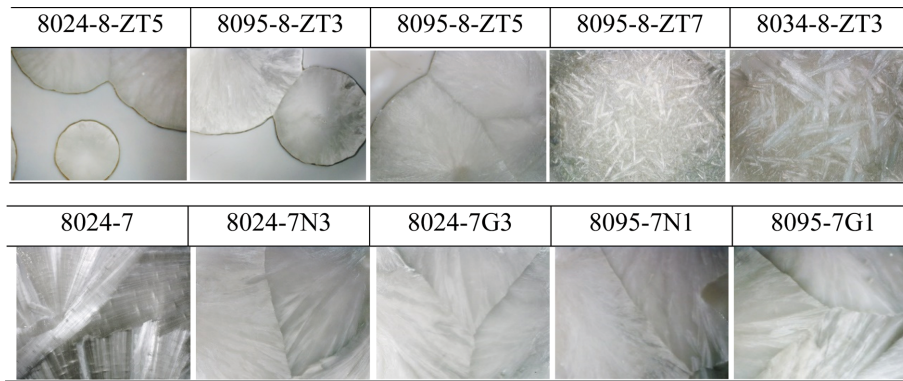


Fig. 12. Digital microscope images of willemite crystal surface by Zn_2TiO_4 as ZT, gerstley borate as G and nepheline syenite as N.

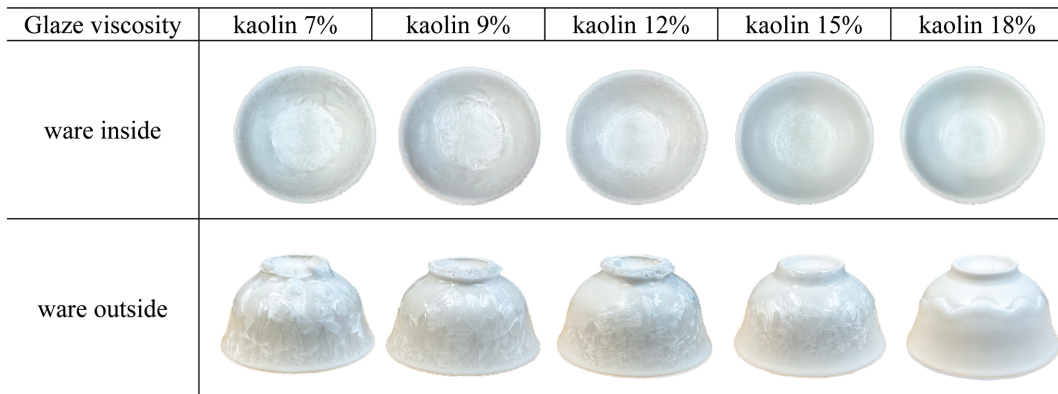


Fig. 13. Glaze 8024-7 appearances of change in viscosity by kaolin applied to wares inside and outside.

존 유약 8024-7에 보이던 결정상에 비교하여 용융제의 첨가 조성에서는 유약의 용융도가 높아져 점도가 낮아진 유면에 결정이 치밀하게 성장되는 것이 확인된다.

실험에서 얻어진 조성 8024-7의 기본 조성의 유약을 기물에 얇게 도포하여 유약의 흐름도를 확인하고자 하였다(Fig. 13). 아연결정유약의 특성상 결정성장이 용이한 조건에서는 유약은 점도가 낮아 흐름이 매우 크게 일어났다. 유약 흐름을 제어하기 위해 kaolin을 wt%로 증량 첨가하여 1250~1130°C에서 소성하였다. 카오린이 12% 까지 첨가된 조성의 유약에서는 결정의 크기가 일부 작아지고 결정은 잘 생성되지만 흐름도는 여전히 높았다. 카오린 첨가량이 15% 이상에서 흐름이 제어되었으며 18% 이상에서는 결정의 성장이 억제되어 매우 작아졌다. 특히 기물의 내부와 외부 유약의 결정상태가 달랐으며 기물형태에 따라 내부에는 흐름이 더 크게 나타났다. 기물의 내부 바닥 면에 유약 및 결정의 응집이 일어나고 기물 외부 전면에 보이던 것과 달리 결정상은 내벽에서만 나타났다. 이것으로 기물에 적용 시 그 형태에 따라 사용하는 유약의 점도와 소성온도에 적합한 유약을 개발하여야 할 것으로 판단된다. 지속적인 연구방향으로 실용적인 유약의 상용화를 위해 유약의 점도조절 연구가 지속되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

아연결정 유약의 안정화를 위해 frit의 조성의 혼합으로 공용점을 활용하여 소성온도 폭이 넓은 아연결정유를 개발할 수 있다. 또한 조핵제(Zn_2TiO_4)를 적용하면 소성이 불안정한 유약에서도 유리한 아연결정이 생성되는 유약을 제조할 수 있다.

1) 아연결정유(Zn_2SiO_4)을 제조 시 frit를 혼용하면 1230~1270°C 범위의 소성온도 폭이 넓고 안정적으로 결정이 생성되는 유약을 개발할 수 있다. 조성에 따라 결정이 많이 생성되는 유약 7번 조성의 경우 최고온도 1250°C, 냉각 시 유지 1130°C 소성조건으로 용융도가 낮은 8번 조성은 1250°C, 냉각 시 유지 950°C 소성조건이 적합하다.

2) 아연결정유약 소성 시 냉각 유지과정에서 재결정이 일어나며, 결정의 과다생성이 나타나면 결정이 성장이 저하된다. 이때 유약 조성에 따라 결정의 성장을 위해서는 일정 소성조건을 충족해야 한다.

3) 용융도가 낮은 8번 유약조성에 조핵제 Zn_2TiO_4 를 (3~5 wt%) 첨가하면 안정적으로 치밀한 아연 결정을 얻

을 수 있으며 결정이 많이 생성되는 7번 유약 조성에 매용제의 첨가로(1~3%) 치밀하고 매끈한 아연 결정유를 제조할 수 있다. 용융도가 낮은 유약은 결정구조를 치밀화 하여 매우 유리하고 고르게 밀집된 아연결정상을 얻을 수 있다.

감사의 글

이 논문 또는 저서는 2022년 대한민국 교육부와 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2022S1A5 B5A16055070).

References

- [1] D. Creber, "Crystalline Glazes", (Craftsman House, Australia, 1997) p. 9.
- [2] R.A. Eppler and D.R. Eppler, "Glazes and glass coatings", (Amer Ceramic Society; illustrated edition, Westerville, 1998) p. 70.
- [3] F.H. Norton, "The control of crystalline glazes", J. Ceram. Soc. Jpn. 20 (1937) 217.
- [4] C.W. Parmelee, "Ceramic Glaze", 3rd Edi., (Cahners Publishing Co. Inc., New York, 1973) p. 327.
- [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. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 24 (2014) 70.
- [7] C.Y. Lee, H.S. Lee and K.H. Shin, "Effects of ZrO_2 on zinc crystalline glaze", Adv. Mat. Res. 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] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.