The Effect of Nucleating Agent on Zn_2SiO_4 Crystal Glaze

Hyun-Soo Lee[†]

Department of Materials Science & Engineering, Myongji University, Gyeonggi-do 449-728, Korea
(Received December 26, 2012; Revised January 7, February 8, 2013; Accepted March 6, 2013)

Zn_2SiO_4 결정유약에 미치는 핵 형성제의 영향

이 현 수[†]

명지대학교 공과대학 신소재공학과

(2012년 12월 26일 접수 ; 2013년 1월 7일, 2월 8일 수정 ; 2013년 3월 6일 채택)

ABSTRACT

Zinc crystal glaze has its limits in practical use of commercial glaze due to the controlling crystal. In order to overcome this limit, and to heighten the practical usage, this study is aimed to develop artificially controlling willemite (Zn_2SiO_4) zinc crystalline glaze. For this purpose, it has experimented with the effect of anatase form and rutile form using TiO_2 known as nucleating agent. In zinc glaze, adding TiO_2 resulted with anatase form becoming more effective at nucleating formation and growth of willemite than the rutile form. Furthermore, it turned out that using the TiO_2 - anatase form, with synthetic seeds (zinc silicate), the numbers and positions of crystals can be controlled artificially.

Key words: Zinc crystal glaze, Zinc silicate seed, Zinc crystal nuclei growth, Willemite, TiO_2

1. 연구 목적

도자기의 유약은 일반적으로 비정질 상태로 이루어져 있으나, 일부 유약의 내부 또는 표면에 특정 결정이 석출 되는데 이를 결정유라 한다. 대표적인 결정유약으로는 Willemite(Zn_2SiO_4) 결정이 나타나는 아연 결정유가 있다.

아연 결정유는 결정의 화려한 장식성 때문에 많은 관심을 받아 아연 결정유에 대한 연구는 오래 전부터 진행 되어왔다. Norton,¹⁾ Pamelee²⁾와 Kato³⁾ 등에 의해 결정의 성장과 냉각조건, 그리고 연화융융과정 등 많은 연구가 선행 되었으며 그 외에도 Karasu⁴⁾등이 Willemite(Zn_2SiO_4) 결정의 색상 변화에 대한 연구 결과를 발표하는 등 아연 결정유에 대한 연구는 계속되고 있다.

많은 관심에도 불구하고 아연 결정유는 유약 내에서 핵이 생성되고 이를 성장시킬 때 까다로운 소성 조건을 갖기 때문에 상용화가 매우 어렵다.

이에 본 연구는 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계에서의 핵 형성제⁵⁾로서 TiO_2 를 사용하였을 경우 TiO_2 , Anatase형과 Rutile형의 첨가효과를 비교하여 아연 결정유약에 보다 적합한 TiO_2

를 밝혀내고자 한다. 또한 합성된 seed와 함께 사용 함으로서 인위적으로 결정의 조절이 가능한 유약을 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료

아연 결정유 내 결정 성장을 비교하기 위한 출발 원료로는 Frit3110(Ferro Crop.), ZnO (Extra pure, Hanil Co. LTD), SiO_2 (Industrial Grade), Titanium dioxide - anatase form(Extra pure, Junsei Chemical Co., LTD), Titanium dioxide rutile form(First Grade, Duksan Co., LTD)을 사용하였다. 아연 결정유약의 조성 및 소성방법은 문헌⁶⁾을 기본으로 하였으며 유약의 조성은 다음과 같이 제겔식으로 나타내었다.

0.2427	KNaO	0.0336	Al_2O_3	
0.1005	CaO	0.0005	Fe_2O_3	1.6316 SiO_2 (1)
0.0035	MgO	0.0334	B_2O_3	
0.6532	ZnO			

본 실험은 백자시편을 사용하였으며, 유약 내 Willemite의 결정이 최적으로 생성되는 조성으로 소성은 전기가마를 이용하여 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 최고온도 1270°C 에서 소

[†]Corresponding author : Hyun-Soo Lee
E-mail : veronica713@hanmail.net
Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

성하였으며 1시간 유지한 후, 다시 1170°C까지 3°C/min으로 냉각시키고 2시간 유지 후 로냉하는 조건을 기본으로 행하였다.

2.2. 특성 분석

유약의 조성에 따른 시료의 변화 및 결정 상태를 관찰하고, 이 때 나타난 결정의 상을 분석하기 위하여 X선 회절분석(XRD-7000, Shimadzu, Japan), DTA(Ferro Korea Co.), Raman Spectroscopy(P2SR532, Dimension, Vector Raman Probe(RP532-U, Lambda Solution, Inc. U.S.A.)), Microscope(Olympus BX51M, Japan) 분석 등을 행하였고 표준 시료 Willemite(ZnO : SiO₂ = 8:2)를 합성 한 후 시료의 측정결과와 참고문헌을 이용하여 비교 분석하였다.

2.3. 아연 결정의 생성 및 결정성장 변화

아연 결정유약의 결정생성과 성장 촉진효과를 비교하기 위해 두 종류의 TiO₂(Titanium dioxide-anatase form, rutile form을 각각 TA, Ti로 표기)를 사용하고 첨가량과 소성시간을 변화 시켰다. TiO₂의 첨가조성은 Table 1, 소성조건 변화는 Fig. 1에 나타내었다.

2.4. 결정 seeding 효과

결정 seed에 대한 결정상의 응집과 성장 효과를 비교하기 위해 기본 유약을 시유한 후 합성된 seed를 Fig. 2와 같

은 방법으로 도포하여 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 750°C에서 각각 0~5시간 유지 후 최고온도 1270°C에서 1시간 소성하였으며, 1170°C에서 2시간 유지 후 로냉 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아연 결정의 생성 및 성장속진 변화

Willemite 결정은 결정 핵이 생성된 후 적정 온도에서 결정이 성장하는 것으로 알려졌다. Krapivin은 결정상이 두 단계로 생성된다고 설명하는데, 두 번의 결정화 과정에서 일차적으로 핵이 형성되면 결정의 성장은 보다 높은 온도에서 이루어지는 것으로 밝혔다.⁷⁾

Willemite 결정은 700°C 정도에서 생성되기 시작하여 온도가 고온으로 갈수록 더 많이 생성된다.⁸⁾ 이와 상응하여 Ferro사에서 선행된 기본유 G를 DTA 분석한 결과 750°C에서 핵이 형성되기 시작하는 것으로 나타났다.

결정의 성장을 비교하기 위해 두 종류의 TiO₂를 Table 1과 같은 조성으로 첨가하여 핵 생성을 촉진시키기 위한 온도 750°C에서 각각 0, 1, 3 그리고 5시간 유지변화를 준 후 최고온도 1270°C에서 1시간 소성하였으며, 다시 1170°C에서 2시간 유지 후 로냉하였다.

소성결과는 Fig. 3에 나타내었다. 기본유G의 소성결과 750°C에서의 유지시간은 결정 생성에 도움을 주는 것으로 나타났다. 유지시간이 없이 TiO₂를 첨가 할 경우 유약의 표면에 결정의 생성이 촉진되었고 첨가량이 증가 될 수록 결정의 성장에 많은 도움을 주는 것으로 나타났다. 특히 TiO₂-anatase는 TiO₂-rutile보다 첨가량이 증가된 4 wt%가

Table 1. Additives of TiO₂-Anatase Form (TA), Rutile Form (Ti) on Glaze Composition(G) (wt%)

Add. TiO ₂	0.3	0.5	1	2	3	4
TA	TA03	TA05	TA1	TA2	TA3	TA4
Ti	Ti03	Ti05	Ti1	Ti2	Ti3	Ti4

Fig. 1. Variations of Firing Schedules : changes of holding time.

Fig. 2. Seeding preparation method.

Fig. 3. Result of samples, TA, Ti composition, and G for holding at 750°C for 0 ~ 5 h.

Fig. 4. XRD patterns of TiO_2 additives of TiO_2 -anatase form (TA) on Glaze Composition (a) and TiO_2 -rutile form (Ti) on Glaze Composition (b) by various holding time at 750°C .

지 모든 조성에서 고르게 결정이 생성되고 성장함을 보였다.

750°C 유지온도가 길어질수록 결정의 생성에 변화를 보이는데 TA03, TA05 조성에서는 750°C 에서 유지온도가 5시간으로 길어질 때까지 결정이 고루 생성되고 성장하는 것으로 나타났다. 반면에 Ti 조성에서는 750°C 유지가 1시간인 경우 TiO_2 의 첨가는 결정의 성장을 매우 촉진시키는 것으로 나타났지만 유지시간이 5시간으로 길어지면 오히려 결정은 나타나지 않았다.

결정이 안정적으로 나타나는 유지시간을 1시간으로 고정시킨 후 TiO_2 의 첨가조성 0, 1, 2, 3, 4%의 시료를 분석하였다.

Fig. 4에서 보이는 XRD 분석 결과 일부 시료에서는 시각적으로 잘 나타나지 않았지만 모든 조성의 유약에서 willemite 결정상이^{4,6)} 동정되었다. TiO_2 의 첨가에 따라 willemite 결정면이 발달하여 표면에서 측정되는 XRD의 강도가 다르게 나타났다. 문헌에 의하면 diopside 구조 안에서 일부 Zn^{2+} 는 Ti^{4+} 이온에 지원되어 의도적으로 willemite 결정을 형성하는데 공급되며, 이러한 결과는 XRD 측정 강도에 차이를 보이는 것으로⁹⁾ 설명하였다. 결정형의 변

화에 따라 결정면의 차이를⁴⁾ 보이는데 TA 시료의 경우 약 20° 와 약 34° (4 1 0)에서 나타나는 결정 면에 발달이 커지는 것으로 Ti 시료와 차이를 보였다.

Fig. 3의 시료에서 보이는 것과 같이 결정의 생성에 도움이 되는 750°C 에서의 유지에 첨가 되는 TiO_2 는 결정의 생성온도를 낮추고 생성범위를 넓히는 역할⁹⁾을 하지만 일정량 이상(3 wt%)의 조성에서 유지시간이 3시간 이상 길어지면 유약의 표면에 뚜렷하게 결정이 관찰되지 않았다. 이는 El-Shennawi 등이 TiO_2 의 핵 형성 효과는 첨가량에 따라 한계가 있으며 일정량 이상의 TiO_2 가 첨가된 경우 willemite 결정 생성이 나타나지 않는다고^{8,9)} 설명한 것과 같다.

앞서 언급한 바와 같이 diopside 구조 안에서 일부 Zn^{2+} 가 Ti^{4+} 이온에 지원되어 willemite 결정으로 공급되는데¹⁰⁾ 이러한 TiO_2 와 ZnO 의 반응에 의해 Zn_2TiO_4 ^{8,9,10,11)}가 생성된다. 아울러 TiO_2 의 효과는 아연결정 유약에서 결정 촉매제로서 작용하는데 특히 TiO_2 가 $\beta \rightarrow \alpha$ (β - Zn_2SiO_4 Willemite)로 변형하는데 촉매 역할을 하는 것으로 알려졌다.^{8,9)} 전구체로 생성된 β - Zn_2SiO_4 와 Zn_2TiO_4 는 willemite를 생성한다.⁸⁾

또한 유약에 첨가된 TiO_2 는 El-Shennawi 등의 주장과 같이 결정 촉매효과와 더불어 유약을 용융시켜 점도를 낮춰⁹⁾ 줌으로서 결정 성장에 더 유리한 조건을 만들어 준다.

생성된 Zn_2TiO_4 는 willemite를 생성할 뿐 아니라 유리질이 재가열 될 때 Liquid-Liquid 상에 분리를 증대¹⁰⁾시키고 다른 결정의 핵으로도 영향을 주기도 하며, 로냉 후 흔적이 남는데 이러한 결과는 Fig. 5에 나타난 Raman 측정결과에서 확인된다.

TA 시료 (a)의 경우 TiO_2 의 첨가량이 증가할수록 SiO_2 ^{12,13)}의 양이 함께 증가하였다. 특히 TiO_2 의 첨가량이 같은 조건으로 증가함에도 불구하고 약 307, 343, 475 cm^{-1} ^{10,11)}에서 발견되는 Zn_2TiO_4 의 특성밴드가 TA 시료에서만 나타났다.

TiO_2 와 ZnO 는 ZnTiO_3 , Zn_2TiO_4 등을 생성하는데 Zn_2TiO_4 는 주로 TiO_2 -anatase형에 의해¹⁴⁾ 약 600°C 부터¹⁰⁾ 생성된다고 알려졌다. 소성과정에서 anatase형은 rutile형으로 전이^{10,15)}되는데 저온(750°C)에서의 유지는 TiO_2 -anatase가 Zn_2TiO_4 를 생성하는 데 유리한 것으로 판단된다. 이것은 TA03, TA05 경우 저온(750°C)에서 5시간 유지한 시료(Fig. 3)에서 더 많은 willemite 결정상이 나타나는 것으로 확인된다. 그러나 첨가량이 1 wt% 이상 증가하면 willemite 결정은 나타나지 않았다. Willemite 생성에 대한 Zn_2TiO_4 의 영향을 확인하기 위해 조성 TA05와 TA4를 750°C 에서 각각 3시간, 5시간 유지하여 Raman Spectroscopy로 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Raman 측정결과 TA05에서는 약 307, 343, 475 cm^{-1} ^{10,11)}에서 Zn_2TiO_4 의 특성밴드가 나타났다. 유지시간이 5시간으로 길어질수록 Zn_2TiO_4 와 willemite 밴드의 강도가 모두

Fig. 5. Raman spectra of TiO₂ additives of TiO₂-anatase form (TA) on Glaze Composition (a) and TiO₂ -Dioxide (Ti) on Glaze Composition (b) by various holding time at 750°C.

증가되었다. 반면에 TA4에서는 3시간 유지된 경우 Zn₂TiO₄와 willemite 밴드의 흔적이 약하게 나타났다. Willemite가 거의 생성되지 않은 TA4의 시료에서는 잉여로 존재하는 TiO₂ 특성밴드(약 397, 443, 518, 639, 723 cm⁻¹)¹⁶⁾와, ZnO의 특성밴드(약 598, 1152 cm⁻¹)¹⁶⁾가 나타났다.

즉, 유지시간이 1시간일 경우(Fig. 5)에는 TiO₂-anatase 첨가량이 증가할수록 Zn₂TiO₄의 생성이 증가되었으나 저온에서의 유지시간이 5시간으로 길어지면 적은 양의 TiO₂-anatase 첨가량도 Zn₂TiO₄의 생성이 증가됨을 알 수 있었다. 이것으로 저온(750°C)에서의 유지와 TiO₂-anatase가 Zn₂TiO₄의 생성을 촉진시키며, willemite 생성에 유리한 것으로 확인되었다.

3.2. 결정 seeding 효과

아연결정유약 내 결정 성장의 촉매 효과를 보다 확연하게 비교하기 위해 합성된 결정 seed를 Fig. 2와 같이 도포하여 소성 한 후 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

결정 성장의 촉매 효과는 앞의 결과와 같이 TiO₂-anatase가 매우 뛰어난 것으로 나타났다.

Fig. 6. Raman spectra of TA05 and TA4 holding at 750°C for 3 to 5 h.

Composition	G	TA2	TA3	Ti2	Ti3
Holding time					
5h					
3h					
1h					

Fig. 7. Result of samples, seeded G, TA, Ti holding at 750°C for 0 ~ 5 h.

TiO₂가 첨가되지 않은 유약G에서는 750°C에서의 유지시간이 5시간으로 길어지면 주 결정이 일부 seed를 중심으로 생성되지만 모든 시료에서 seed 이외에 유전 전체에서 핵이 형성되어 결정은 다 방향으로 산재한다. 반면에 유약에 TiO₂를 첨가한 경우, TiO₂ 영향으로 결정의 집중화를 증진시키고 소성온도를 낮추는 것으로⁹⁾ 문헌에 알려진 바와 같이 seed에 결정이 집중됨을 보였다.

TA 경우 대부분의 시료에서 결정의 성장은 seed를 중심으로 성장했으며 첨가량이 3 wt%로 증가할수록, 유지시간이 5시간으로 증가할수록 seed에 결정의 성장이 집중되었다. 결정seed 없이 TA2, TA3을 5시간 유지 하였을 때 유약 표면에 결정이 생성되지 않았지만 인위적으로 seed를 도포하면 seed가 핵의 역할을 함으로서 결정의 성장이 일어나 결정의 집중도가 커지는 것으로 판단된다. Ti 시료 역시 TiO₂가 첨가되지 않은 경우에 비해 결정seed를 중심으로 결정의 성장은 커졌으나 seed 이외에 여러 곳에 핵이 형성되고 이로 인해 결정은 여러 방향으로 성장한다.

이로서 결정seed와 결정 성장 촉매제로서 TiO₂-anatase를

Fig. 8. Microscope of seeded samples of G, Ti3, Ta3, and seeded section holding at 750°C for 5 h.

함께 사용하면 효과적으로 원하는 위치에 결정을 생성하고 제어할 수 있음을 확인하였다.

이와 같은 결과는 Fig. 8에 나타난 광학현미경 측정 결과에 더욱 분명히 드러난다.

광학현미경 측정결과(5×0.15 magnification), 합성된 seed의 단면에서는 Zn_2SiO_4 결정이 응집되어 있음을 보였으며 이것이 핵의 역할을 하는 것으로 나타났다. 기본유약 G에서는 여러 방향으로 결정이 생성되는 것을 보였으며 Ti3 시료에서는 결정상의 성장이 여러 방향으로 나타났다. 이에 비해 TA3은 결정상이 한 방향으로 성장되고 밀도가 치밀하게 보였다.

4. 결 론

1. 아연 결정유에 TiO_2 - anatase형 첨가하면 모든 조성($0.3 \sim 4$ wt%)에서 willemite 결정이 안정적으로 생성되며 첨가량이 증가할수록 결정의 성장이 매우 촉진되었다.

2. TiO_2 - anatase형을 사용하여 저온(750°C)에서 유지하면 willemite를 형성하는 Zn_2TiO_4 가 저온에서 생성이 촉진되므로 TiO_2 - rutile형 보다 소량 첨가에도 안정적인 결정을 얻을 수 있다. 유약에 대한 TiO_2 - anatase의 최적 첨가량은 $0.3 \sim 0.5$ wt % 이며 저온에서 유지시간은 1 ~ 5시간 이다.

3. 결정 seed 와 TiO_2 - anatase를 함께 사용하면 willemite 결정이 seed를 중심으로 성장하므로 결정의 위치와 크기의 조절이 가능하다.

이 때 TiO_2 - anatase의 최적 첨가량은 2 ~ 3 wt%이며 저온(750°C)에서 유지시간은 5시간 이다.

Acknowledgment

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 연구되었음 (NRF-2011-35C-G00062).

REFERENCES

1. F. H. Norton, "The Control of Crystalline Glazes", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **20** 217-24 (1937).
2. C. W. Parmelee, "Ceramic Glaze", 3rd Edi., Cahners Publishing Co. Inc., York, PA, USA, 1973.
3. E. Kato and H. Takashima, "Study on the Structure of Zinc Opaque Glazes", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **15** [2] 69-75 (1965).
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** 1447-55 (2002).
5. P. W. Mcmillan, "Glass Ceramics", p. 76, 2nd Ed., Academic Press, London, 1979.
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** [3] 253-62 (2009).
7. V.A. Krapivin and G.A. Demidova, "Crystalline Glaze for Thin Stoneware", *Glass Ceram.*, **26** [10] 35-6 (1969).
8. C. C. Lee, P. Shen, and H. Y. Lu, "Formation of Willemite from Powder Mixture with TiO_2 Addition," *J. Mater. Sci.*, **24** [9] 3300-04 (1989).
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** [2] 125-53 (1982).
10. T. Santhavesuk, D. Wongratanaphisan, N. Mangkornong, and S. Choopun, " Zn_2TiO_4 Nanostructures Prepared by Thermal Oxidation Method," *Adv. Mat. Res.*, **55-57** 641-44 (2008).
11. L. Hou, Y. Hou, M. Zhu, J. Tang, J. Liu, H. Wang, and H. Yan, "Formation and Transformation of ZnTiO_3 Prepared by Sol-Gel Process," *Mater. Lett.*, **59** [2-3] 197-200 (2005).
12. T. A. Sidorov, "Raman Spectra and Molecular Structure of Silicates," *Russ. J. Inorg. Chem.*, **52** [10] 1586-94 (2003).
13. W. P. Griffith, "Raman Studies on Rock-Forming Minerals. Part I. Orthosilicates and Cyclosilicates," *J. Chem. Soc. A.*, 1372-77 (1969).
14. Y. V. Kolen'ko, K. A. Kovnir, A. I. Gavrilov, A. V. Garshev, 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 Nano-sized Mesoporous $\text{Zn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ Solid Solution Prepared by a

- Supercritical Drying Route," *J. Phys. Chem. B*, **109** [43] 20303-09 (2005)
15. R. Casasola, J. M. Rincon and M. Romero, "Glass-Ceramics Glazes for Ceramic Tiles-A Review," *J. Mater. Sci.*, **47** 553-82 (2012).
16. S. Sedpho, D. Wongratanaphisan, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, and S. Choopun, "Preparation and Characterization of Zinc Titanate Nanostructures by Oxidation Reaction Technique," *J. Nat. Sci.*, **7** [1] 99-104 (2008).