

Printability of digital color ceramic ink on glazed surface of ink-jet printed ceramic tile

Jin-Ho Kim, Kwang-Taek Hwang, Woo-Seok Cho and Kyu-Sung Han[†]

Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

(Received August 11, 2017)

(Revised September 8, 2017)

(Accepted September 22, 2017)

Abstract Digital ink-jet printing technology using ceramic ink, which is thermally stable at high temperature above 1000°C, has an advantage of eco-friendly process applicable to manufacturing products with an excellent durability and various designs. Recently, replacement from conventional manufacturing process to digital process using ink-jet printing technique has been significantly accelerated in ceramic tile industry. In this study, we investigated ink-jet printability of ceramic ink on ceramic tile. Cyan, magenta, yellow, black ceramic inks, which are digital primary color of ink-jet printing, were printed on glazed surface of ceramic tiles, and their printabilities were comparatively analyzed. High temperature sintering process is generally required for manufacturing ceramic products, thus effect of sintering process on printed pattern of ceramic ink was also investigated by analyzing ink penetration depth and ink dot area.

Key words Ink-jet printing, Ceramic ink, Digital color, Glaze, Ceramic tile

디지털 프린팅용 세라믹 잉크의 유약표면 인쇄적성 및 특성평가

김진호, 황광택, 조우석, 한규성[†]

한국세라믹기술원, 이천분원, 17303

(2017년 8월 11일 접수)

(2017년 9월 8일 심사완료)

(2017년 9월 22일 게재확정)

요약 1000°C 이상의 고온에서도 안정적인 발색 특성을 보이는 세라믹 잉크를 활용한 디지털 프린팅 기술은 우수한 내구성을 가지는 제품을 다양한 디자인을 적용하여 생산할 수 있는 친환경 공정이라는 장점으로 인해 최근 관심이 높아지고 있다. 특히 건축용 세라믹 타일 산업에서 잉크젯 프린팅 기술 도입을 통한 디지털 공정으로의 전환은 점점 가속화되고 있으며, 이와 관련된 프린팅 시스템 및 고온발색 세라믹 잉크에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 세라믹 타일의 표면 유약층에서 고온발색 세라믹 잉크의 인쇄적성을 분석하였다. 디지털 4원색인 Cyan, Magenta, Yellow, Black 색상의 고온발색 세라믹 잉크가 프린팅된 세라믹 타일의 표면 및 단면의 미세구조를 분석함으로써 세라믹 잉크의 종류에 따른 인쇄특성에 대해 비교하였다. 또한 고온 열처리 공정이 필수적으로 요구되는 세라믹 소재의 특성상 잉크젯 프린팅 후 세라믹 잉크 패턴의 열처리 공정에 따른 거동변화에 관하여 고찰하였으며, 세라믹 타일 유약층에서 세라믹 잉크의 인쇄적성은 미세구조 및 고온 소성 과정에 큰 영향을 받고 있음을 확인하였다.

1. 서론

세라믹 디지털 프린팅 기술은 1000°C 이상의 열처리 공정을 견딜 수 있는 고온발색 무기안료가 포함된 세라믹 잉크를 사용하는 것이 특징으로 이를 통해 제작되는 세라믹 타일은 외부 오염으로부터 자유롭고 반영구적인 수명

을 가져 건축물의 내외장재로 많이 사용되고 있다. 특히 건축용 세라믹 타일 생산공정은 잉크젯 프린팅 기술이 적용된 이후로 디지털 방식의 생산공정으로 급격한 기술적 패러다임 전환을 겪고 있으며, 이에 따라 세라믹 소재를 활용하는 잉크젯 프린팅 기술에 대한 관심도 점점 높아지고 있다. 전 세계적으로도 기존의 스크린 프린팅 공정 등을 활용하는 건축용 세라믹 타일 생산공정은 향후 약 80%까지 디지털 프린팅 공정으로 대체될 것으로 전망되고 있다[1]. 세라믹 디지털 프린팅 기술은 고온발색

[†]Corresponding author

E-mail: kh389@kicet.re.kr

Table 1
Properties of CMYK ceramic inks

	Cyan	Magenta	Yellow	Black
Crystal structure	Co-Si-O (Olivine)	Ca-Sn-Si-O (Malayaite)	Zr-Si-Pr-O (Zircon)	Co-Fe-Cr-O (Spinel)
Particle size (nm)	< 300	< 300	< 300	< 300
Surface tension (mN/m)	28.78	27.01	28.66	28.19
Viscosity (mPa · s)	27.38	28.15	26.46	27.31

세라믹 잉크, 디지털 잉크젯 프린팅 시스템, 고온 열처리 공정 전후 컬러관리 시스템과 같은 소재, 설비, 공정에 걸쳐 연구가 필수적으로 요구되고 있는 분야이다[2-8].

건축용 내외장재로 주로 사용되는 세라믹 타일은 점토와 장식 등의 소지로 구성된 타일 표면에 유리질의 유약을 도포하고, 고온발색 세라믹 잉크를 이용하여 표면장식 후 1000°C 이상의 온도에서 신속 소성공정을 거쳐 제작된다. 최근 표면장식 공정에 잉크젯 프린팅 기술이 적용되면서 세라믹 타일의 유약 표면에서 세라믹 잉크에 대한 인쇄적성이 매우 중요한 요소로 여겨지고 있다. 일반적인 염료 잉크를 사용하는 잉크젯 프린팅 기술의 경우에도 디지털 프린팅 기술이 인쇄 산업에 도입된 이후로 다양한 용지에서의 인쇄적성이 활발하게 연구되어 왔다. J. R. Boylan 등은 디지털 프린팅 공정에서 기판의 표면특성이 프린팅된 잉크의 크기(Dot area), 원형성(Circularity), 침투성(Penetration)등의 인쇄적성에 큰 영향을 미친다고 보고하였다[8]. 또한 A. Hladnik 등은 고해상도 인쇄공정에서 잉크의 인쇄적성을 향상시킬 수 있는 방법으로 기판 표면의 도공층에 대한 중요성에 대하여 보고하고 있으며[9], 이와 같은 연구결과를 바탕으로 일반 잉크젯 프린팅 분야에서는 인쇄용지 표면에 실리카 등의 세라믹 도공층을 형성함으로써 프린팅 해상도를 향상시키는 연구가 활발히 진행되었다[10, 11]. 반면, 세라믹 디지털 프린팅 기술의 경우 세라믹 공정에서 일반적으로 요구되는 고온 열처리 공정으로 인해 세라믹 잉크에 대한 인쇄적성 연구는 거의 보고되지 않은 상황이다.

본 논문에서는 세라믹 타일의 유약 표면에서 디지털 프린팅에 사용되는 고온발색 세라믹 잉크의 인쇄적성에 대해 분석하였다. 잉크젯 프린팅에 필수적으로 요구되는 디지털 4원색인 Cyan, Magenta, Yellow, Black (CMYK) 색상의 세라믹 잉크를 세라믹 타일에 프린팅하여 형성된 잉크 패턴의 형상 및 크기, 침투 깊이, 광택도 등의 특성에 대해 고온 열처리 공정 전후의 거동 변화에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 세라믹 잉크는 잉크젯 프린팅에 사

Table 2
XRF analysis result of frit

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	K ₂ O	CaO	ZnO	Others
wt%	18.7	3.8	41.5	7.1	24.6	1.8	2.5

용되는 CMYK 디지털 4원색이며, 고온발색 무기안료는 모두 고상합성법으로 제조되었다. 합성된 무기안료는 분산성 향상 및 프린터 노즐막힘 방지를 위하여 비즈밀을 사용하여 잉크젯 프린팅에 적합한 입도로 미립화되어 세라믹 잉크로 제조되었다[11, 12]. Table 1에 제조된 세라믹 잉크의 특성을 나타내었다.

잉크젯 프린팅용 기판으로는 불투명 광택유약을 사용하는 세라믹 타일을 선택하였으며, 타일 시편 제작은 실제 제품과 유사하게 광물형 원료를 사용하여 소지, 엔고베(Engobe), 표면 유약을 제조하여 사용하였다. 소지는 점토 20~30 wt%, 석회석 10~15 wt%, 도석 40~45 wt%, 납석 10~15 wt%, 백토 10~15 wt%의 조합으로 제조되었으며, 엔고베는 프릿(Frit) 60 wt%, 장식 23 wt%, 카올린 15 wt%, 지르콘 2 wt%의 조합으로 제조되었고, 유약은 프릿 95 wt%와 카올린 5 wt%의 조합으로 제조되었다. Table 2은 사용된 프릿에 대한 화학조성 분석결과를 보여주고 있다. 소지 분말은 불밀 혼합 과정을 거쳐 분무건조기(Spray dryer, EYERA SD-1000)을 이용하여 수 mm의 입도의 과립으로 제조되었다. 과립으로 제조된 소지 분말은 원형 금속몰드(φ 30 mm)에 장입되어 2000 kg/cm² 압력으로 일축가압되어 성형된 후, 최대온도 1300°C, 전체 송차시간 1시간 조건으로 1차 신속 소성되었다. 이후 엔고베와 표면 유약을 소지 시편 위에 도포한 후 3시간 건조하였으며, 최종적으로 세라믹 잉크를 프린팅 한 후 최대온도 1050°C, 전체 송차시간 45분 조건에서 2차 신속 소성 공정을 진행하였다. Fig. 1에 세라믹 타일 시편의 신속 소성 공정에 사용된 Roller hearth kiln과 세라믹 타일 시편의 제조 과정을 나타내었다.

세라믹 잉크의 프린팅은 Drop watcher(STI)를 사용하였으며, Drop to drop는 150 μm로 진행하였다. 프린팅된 세라믹 잉크의 형태와 크기에 대한 분석은 광학현미경(Carl Zeiss)를 사용하였으며, 세라믹 타일 표면 유약의 광택도는 Glossimeter(Micro-TRI-Gloss, BYK Gardner)를 이용하여 측정하였다. 세라믹 잉크의 점도와 표면장

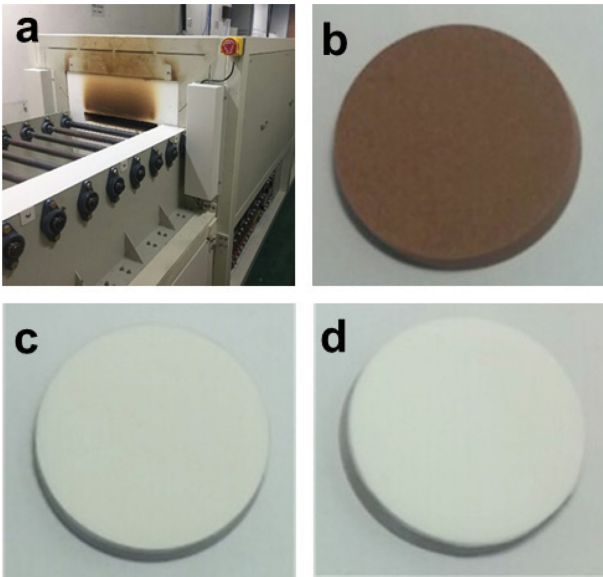


Fig. 1. Optical images of (a) roller hearth kiln and (b) body, (c) engobe, (d) glaze of ceramic tile specimens.

력은 각각 Rheometer(HAAKE MARS III, Tehrmo Fisher Scientific Inc.)와 Surface tension analyzer(DST-60, Surface Electro Optics Co.)를 사용하여 분석하였다. 고온발색 무기안료의 결정구조는 X-ray diffractomer (XRD, Rigaku, D/MAX 2500 VL/PC)로 분석되었고,

미세구조 분석에는 Field emission scanning electron spectroscopy(FE-SEM, JEOL JSM-6390)을 사용하였으며, 화학조성은 X-ray fluorescence(XRF, ZSX-Primus, Rigaku)로 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 잉크젯 프린팅 공정에 적용되는 인쇄용지와 세라믹 타일의 표면 및 단면의 미세구조를 SEM으로 비교한 결과이다. Fig. 2(c)와 2(d)의 세라믹 타일 표면 유약층 미세구조를 살펴보면 수십 μm 이하의 다양한 입도를 갖는 입자로 구성된 것을 관찰할 수 있으며, 입자들은 치밀한 구조보다는 다공성 소재에 가까운 미세구조를 나타내고 있다. 이러한 세라믹 타일 표면의 다공성 구조는 Fig. 2(a)와 2(b)에 나타난 잉크젯 프린팅용 인쇄용지의 미세구조와 유사한 결과이며, 일반적으로 잉크젯 프린팅의 인쇄품질이 인쇄용지 표면의 기공분포 및 기공율에 큰 영향을 받는다는 것으로 미루어 볼 때 세라믹 잉크젯 프린팅 공정에서는 세라믹 타일의 표면에 위치하는 유약층의 특성이 세라믹 잉크의 인쇄적성에 가장 큰 영향을 미친다는 것을 예상할 수 있다. 잉크젯 프린팅 공정을 사용하여 세라믹 타일에 고해상도의 이미지나 패턴

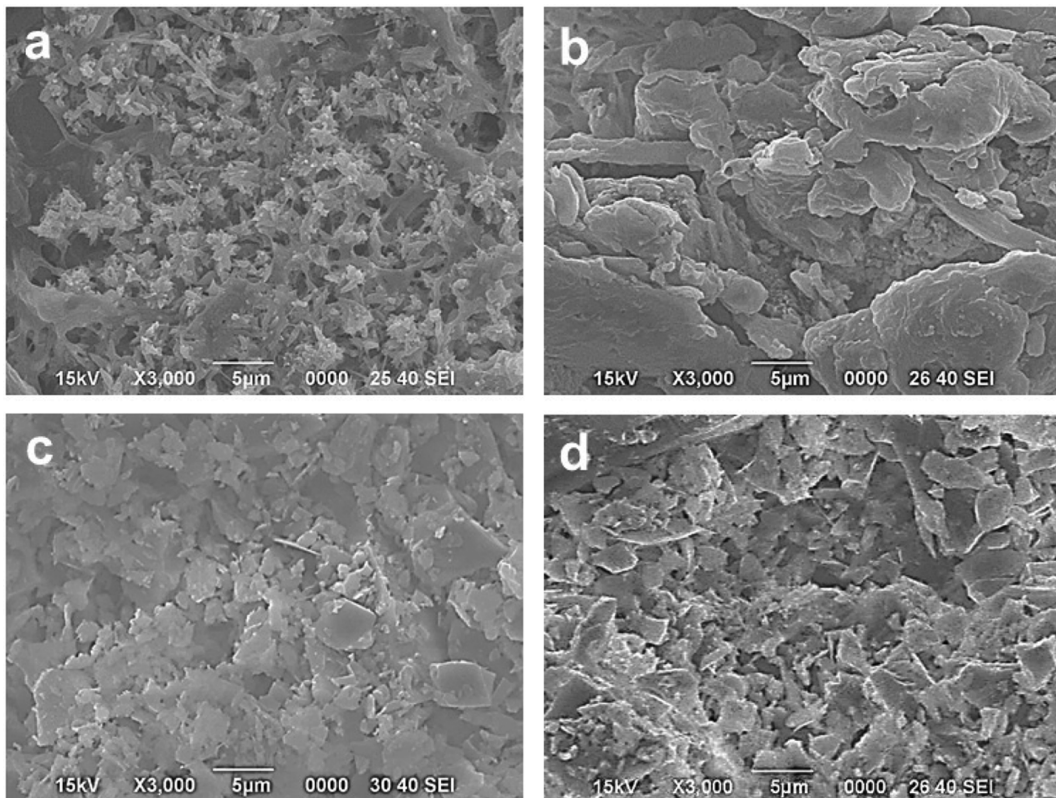


Fig. 2. SEM images of (a) surface, (b) cross section of printing paper and (c) surface, (d) cross section of glazed ceramic tile.

을 구현하기 위해서는 세라믹 잉크에 포함된 발색 무기 안료가 유약 표면에 많이 잔류함으로써 선명한 색상이 발현되어야 하고, 잉크 용매는 유약층 내부로 빠르게 침투되거나 건조되어 프린팅된 발색 무기안료가 평면방향으로 퍼지는 현상을 최소화시켜야 한다. 또한 세라믹 타일의 경우 일반적으로 1000°C 이상의 열처리 공정을 거쳐 제조되므로 잉크젯 프린팅으로 형성된 세라믹 잉크 패턴의 고온 열처리 공정에 따른 발색 및 거동 변화를 분석하는 것이 매우 중요하다.

최근의 세라믹 타일 생산 공정에서는 Single-pass 방식의 연속식 잉크젯 프린팅 시스템을 이용하여 빠른 속도로 유약 표면에 다양한 컬러의 세라믹 잉크로 고해상도 이미지를 프린팅한 후 Roller hearth kiln에서 신속 소성 공정을 거치게 된다. Fig. 3는 상용(commercial) 세라믹 타일과 본 실험에서 제작된 세라믹 타일 표면에 잉크젯 프린팅을 적용한 후 단면을 광학 현미경으로 관찰한 결과이다. Fig. 3(a)와 (c)는 각각 상용 타일과 자체 제작 타일에 대한 저배율 측정 결과이고, 원형 표시된 부분에 대한 확대 이미지를 Fig. 3의 (b)와 (d)에 나타내고 있습니다. Fig. 3(a)에서, 상용 세라믹 타일은 소지 위에 엔고베와 표면 유약층으로 구성된 것을 볼 수 있으며, 엔고베층의 두께는 약 150 μm , 표면 유약층의 두께는 약

300 μm 로 관찰되었다. Fig. 3(c)의 결과에서 제작된 세라믹 타일 시편도 상용 세라믹 타일과 매우 유사한 단면 구조를 보이는 것을 확인할 수 있다. 세라믹 타일 표면 유약 층의 단면을 자세히 관찰한 Fig. 3(b)를 보면 프린팅된 세라믹 잉크가 표면 유약 층 내부로 침투되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 침투 두께는 약 30~40 μm 로 측정되었다. 이와 비슷하게 Fig. 3(d)의 제조된 세라믹 타일 시편에서도 세라믹 잉크가 표면 유약 층에 약 30 μm 의 침투 깊이로 위치하는 것이 확인되었으며, 이는 세라믹 잉크의 인쇄적성이 타일 표면의 유약 특성에 가장 큰 영향을 받기 때문에 유사한 결과를 보인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 제조된 세라믹 타일 시편에 잉크젯 프린팅으로 CMYK 세라믹 잉크를 프린팅한 패턴을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. CMYK 세라믹 잉크는 모두 세라믹 타일의 표면 유약층위에서 발색 무기안료가 비교적 균일한 크기의 원형으로 프린팅된 것을 볼 수 있으며, 패턴의 간격도 일정하게 유지된 것을 확인할 수 있었다. 세라믹 잉크의 침투 깊이를 측정된 결과 Black 세라믹 잉크가 27.36 μm 로 침투 깊이가 가장 크며, Yellow 세라믹 잉크가 16.87 μm 로 가장 낮은 잉크 침투 깊이를 보이고 있음을 알 수 있었다. Table 3에 세라믹 타일에 프린팅된 CMYK 세라믹 잉크의 침투 깊이 측정결과(20

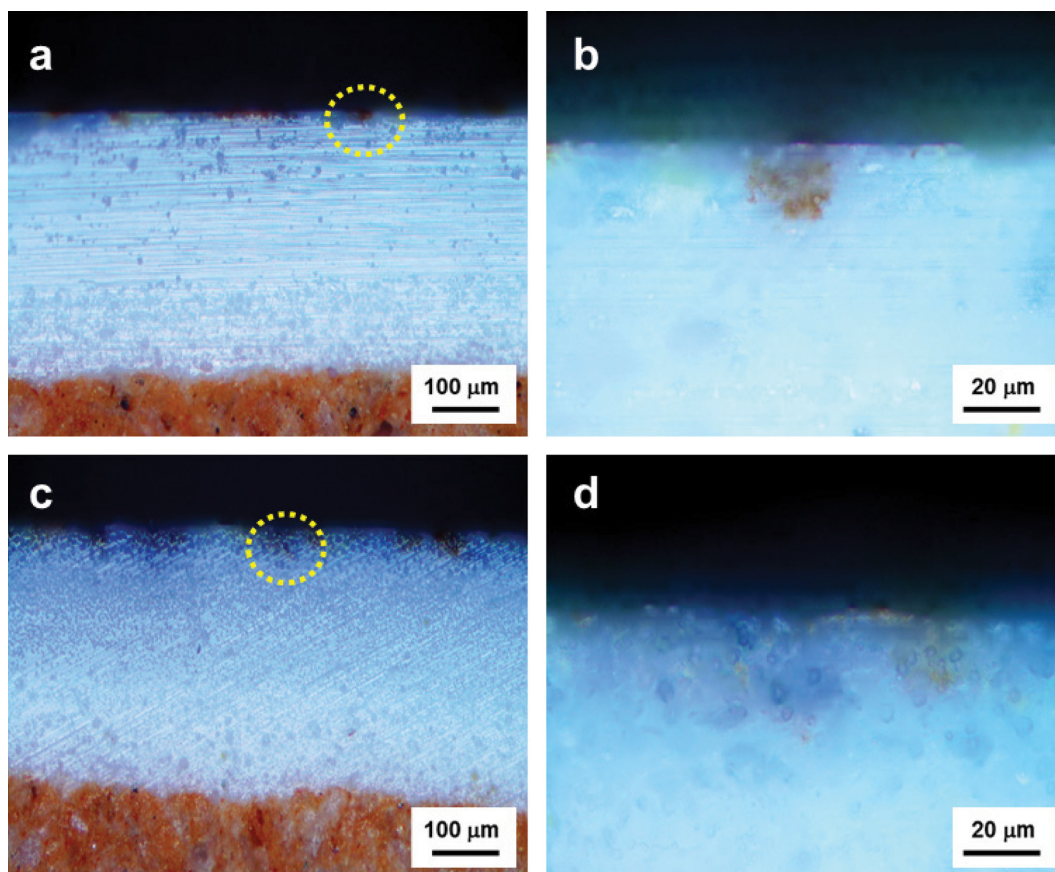


Fig. 3. Cross sectional microscope images of commercial (a, b) and prepared (c, d) ceramic tiles.

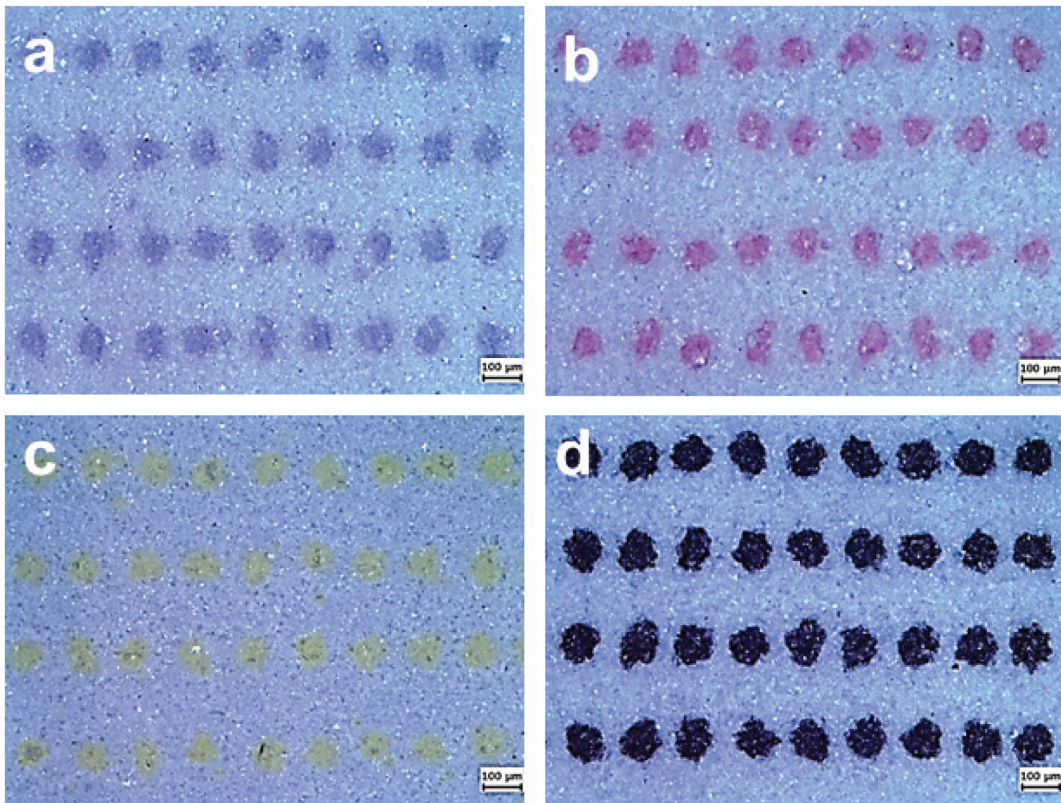


Fig. 4. Microscope images of ink-jet printed pattern on ceramic tile using (a) cyan, (b) magenta, (c) yellow, (d) black ceramic inks before sintering.

Table 3
Penetration depth of ceramic ink into glazed layer of ceramic tile

	Cyan	Magenta	Yellow	Black
Ink penetration (μm)	20.04	21.41	16.87	27.36

개 세라믹잉크 패턴 면적의 평균값)를 나타내었으며, 이러한 결과에서 잉크젯 프린팅 토출이 가능한 범위(표면장력, 점도, 입도)에서 모든 색상의 세라믹 잉크가 세라믹 타일 표면 유약층에 위치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 CMYK 세라믹 잉크가 프린팅된 세라믹 타일을 1050°C에서 열처리한 후의 결과를 보여주고 있다. 열처리 공정 후 프린팅된 CMYK 세라믹 잉크의 패턴은 잘 유지되었으나 색상의 선명도가 다소 감소된 것을 관찰할 수 있는데, 이는 무기안료의 침투 깊이와 프린팅된 패턴 면적이 열처리 공정에 의해 영향을 받은 결과로, 고온 열처리 공정 중 유약이 액상화되면서 무기안료가 표면 유약의 유리상(vitreous phase) 내부로 이동하기 때문으로 판단된다. M. Montrosi 등에 의하면 세라믹 잉크는 열처리 공정 동안 프린팅된 패턴 주변의 유약과 반응하면서 일부 무기안료 원소의 확산에 의하여 발색도가 저하되는 현상이 나타난다고 보고한 바 있다[12]. 프린팅된 세라믹 잉크 패턴의 열처리 공정에 따른 영향을 알아보기 위해 Table 4에 열처리 공정 전후 CMYK 세라

믹 잉크 패턴의 면적(20개 세라믹잉크 패턴 면적의 평균값)을 나타내었다. Yellow 세라믹 잉크의 패턴 면적은 열처리 전 26,998 μm²에서 38,770 μm²로 43.6 % 증가하여 가장 크게 변화하였으며, Black 세라믹 잉크의 경우 20.6 % 증가하여 가장 낮은 변화폭을 보였다. Table 3의 세라믹 잉크 침투깊이 측정결과와 비교해보면 가장 낮은 침투깊이를 보인 Yellow 세라믹 잉크의 패턴 면적이 열처리 공정으로 인해 가장 크게 증가하였고, 반대로 가장 낮은 침투깊이를 보인 Black 세라믹 잉크의 패턴 면적은 열처리 공정에 영향을 덜 받은 것을 알 수 있다. 세라믹 잉크의 종류에 따라 프린팅된 패턴 면적의 변화율은 열처리 공정 후 모두 증가하고 있으나, 변화폭은 컬러에 따라 최대 43.6 %에서 최소 20.6 %로 다소 큰 차이를 보이고 있는 것을 확인하였다. 제조된 세라믹 타일 시편은 1050°C 열처리 이후 1 % 미만의 수축이 발생하였으며, 비교를 위해 표면 유약층이 없는 세라믹 타일에서 잉크젯 프린팅을 적용했을 경우에는 열처리 공정 후 세라믹 잉크의 패턴 면적은 10 % 이상 감소하는 결과를 보여주었다. 따라서 시유 세라믹 타일에서 열처리 공정 후 세라믹 잉크의 패턴 면적이 증가하는 현상은 유약의 액상화 과정 중 무기안료의 이동에 의한 것이며, 유리상 내 존재하는 무기안료의 발색특성 및 미세구조는 유약층의 구성에 따라 열처리 공정에 의해 큰 영향을 받

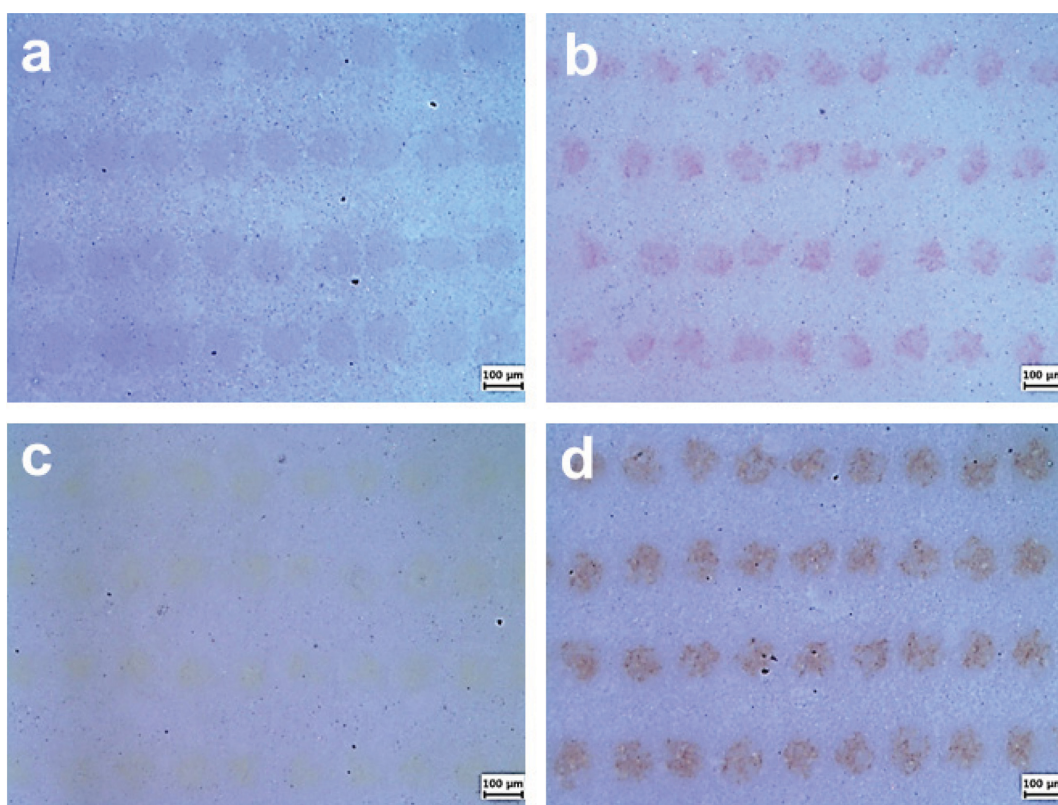


Fig. 5. Microscope images of ink-jet printed pattern on ceramic tile using (a) cyan, (b) magenta, (c) yellow, (d) black ceramic inks after sintering.

Table 4
Ink-jet printed dot area of CMYK ceramic inks on glazed surface of ceramic tiles before and after sintering

	Cyan	Magenta	Yellow	Black
Ceramic ink dot area before sintering (μm^2)	29,880	24,473	26,998	32,338
Ceramic ink dot area after sintering (μm^2)	36,326	30,475	38,770	39,009
Variation of ceramic ink dot area (%)	21.6	24.5	43.6	20.6

는 것으로 확인되었다[13]. 특히 세라믹 타일은 신속 소성 공정으로 진행되기 때문에 유약 표면층에서 변화가 더욱 크며, 따라서 유약 내 침투 깊이에 따른 패턴 면적 증가의 차이를 가져오게 된다.

Table 5는 세라믹 잉크가 프린팅된 세라믹 타일의 유약층 표면에 대한 열처리 후 광택도를 분석한 결과이다. 광택도는 특정 표면에 빛이 투사되었을 때, 투사광에 대한 동일한 각도의 반사광을 측정하는 것으로, 표면 결함과 거칠기 등의 기판 특성에 큰 영향을 받는다. 세라믹 잉크가 프린팅된 유약 표면에서 광택도를 측정한 결과는 Magenta 세라믹 잉크가 프린팅된 경우 88.2 GU로 가장

큰 값을 보이고 Black 세라믹 잉크의 경우 83.0 GU로 가장 낮은 값을 보이고 있으나, 세라믹 잉크의 종류에 따른 광택도의 뚜렷한 차이는 나타나지 않은 것으로 볼 수 있다. 세라믹 잉크가 프린팅되지 않은 유약층 표면에서도 광택도는 84.2 GU로 세라믹 잉크가 프린팅된 후와 유사한 표면 광택도를 보이고 것으로 측정되었으며, 이와 같은 거동은 유약 표면에 프린팅된 무기안료가 고온 열처리 공정 중 유약의 액상화 거동과 함께 유약층의 내부로 이동하게 됨으로서 잉크젯 프린팅 공정을 적용해도 본래의 세라믹 타일의 표면 광택도에는 크게 영향을 주지 않음을 의미한다.

Table 5
Glossiness of ink-jet printed surface of ceramic tiles

	Cyan	Magenta	Yellow	Black
Glossiness (GU)	85.5	88.2	85.9	83.0

4. 결 론

본 논문에서는 세라믹 잉크젯 프린팅 공정을 광택 유

약층이 코팅된 세라믹 타일에 적용한 뒤 고온 열처리 전후의 인쇄적성에 대해 분석하였다. 세라믹 타일의 소지 및 유약은 광물 원료를 사용하여 제조되었고, 시유 및 소성 공정 또한 대량생산 공정과 유사한 조건으로 진행되었다. 세라믹 타일에 잉크젯 프린팅 공정을 적용한 후 미세구조 및 표면구조를 분석한 결과 프린팅된 세라믹 잉크의 패턴은 표면에서 약 16.87 μm 에서 27.36 μm 사이의 침투 깊이를 나타내었고, 열처리 공정 후 프린팅된 세라믹 잉크의 패턴 면적은 열처리 후 최소 20.6%에서 최대 43.6%까지 증가하는 것이 확인되었으며, 이는 세라믹 잉크의 유약층 내 침투 깊이와 상관관계가 있는 것으로 판단된다. 또한 표면 광택도를 분석한 결과 세라믹 잉크젯 프린팅 공정 전후의 광택도가 크게 차이가 나지 않는 것으로 보아, 무기안료는 대부분 열처리 공정 중 유약의 액상화 과정에서 표면 유약층 내부로 이동되었음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과에서 세라믹 타일에서의 인쇄적성은 유사한 미세구조를 가지는 인쇄용지와 같이 표면 특성에 의해 크게 영향을 받음과 함께 추가적인 고온 열처리 공정으로 인한 무기안료의 거동변화가 유약층 내에서 발생하므로, 세라믹 잉크젯 프린팅 공정에 적합한 표면특성 및 미세구조를 가지는 기능성 유약소재에 관한 연구를 통해 세라믹 잉크의 인쇄적성 향상이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 한국세라믹기술원 정책연구사업(KPP17002)으로 수행된 연구결과입니다.

References

[1] L. Baraldi, "Digital tiles", Ceramic World Review 4

- (2014) 48.
- [2] P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo and G. Baldi, "Colour performance of ceramic nano-pigments", *Dyes Pigm.* 80 (2009) 226.
- [3] D. Gardini, M. Dondi, A.L. Costa, F. Matteucci, M. Blosi, C. Galassi, G. Baldi and E. Cinotti, "Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 1979.
- [4] I. Hutching, "Ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunity", *Actas de QUALICER* (2010) 1.
- [5] G. Ferrari and P. Zannini, "Thermal behavior of vehicles and digital inks for inkjet decoaraion of ceramic tiles", *Thermochin. Acta* 639 (2016) 41.
- [6] D. Verucchi and M. Cavedoni, "Pigmented ceramic inks", *World Ceram. Rev.* (2011) 91.
- [7] Y. Hasan and E. Ozel, "Effect of the milling process on the properties of CoFe_2O_4 pigment", *Ceram. Int.* 39 (2013) 5503.
- [8] J.R. Boylan, "Using polyvinyl alcohol in ink-jet printing paper", *TAPPI Journal* (1997) 68.
- [9] A. Hladnik and T. Muck, "Characterization of pigments in coating formulations for high-end ink-jet papers", *Dyes Pigm.* 54 (2002) 253.
- [10] T. Lamminmaki, E. Kentta, H. Rautkoski, J. Bacher, S. Teir, J. Kettle and J. Sarlin, "New silica coating pigment for inkjet papers from mining industry side-streams", *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 3 (2013) 224.
- [11] J. Wu, L. Liu, B. Jiang, Z. Hu, X.Q. Wang, Y.D. Huang, D.R. Lin and Q.H. Zhang, "A coating of silane modified silica nanoparticles on PET film for inkjet printing", *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5131.
- [12] M. Montrosi, C. Mugoni, A. Passalacqua, A. Annovi, F. Marani, L. Fossa, R. Capitani and T. Manfredini, "Improvement of color quality and reduction of defects in the ink jet-printing technology for ceramic tiles production: a design of experiments study", *Ceram. Int.* 42 (2016) 1459.
- [13] I.K. Nsiah, "Ceramics effects of different glaze-base systems on generation of colour", *Quarterly Science Vision* 9 (2003) 1.