

Effect of microstructure of surface glaze on printability of ink-jet printing ceramic tile

Ji-Hyeon Lee, Kwang-Taek Hwang, Kyu-Sung Han and Jin-Ho Kim[†]

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

(Received September 27, 2018)

(Revised October 18, 2018)

(Accepted November 14, 2018)

Abstract Ceramic tiles, which were manufactured through high-temperature firing process at over 1000°C, are widely used as interior and exterior materials for building construction due to their excellent durability and aesthetic of surface glaze. In recent years, the introduction of digital ink-jet printing in ceramic tiles for architectural use has been rapidly proceeding, and studies on the materials such as ceramic ink, ceramic pigment, glaze have been actively conducted. In this study, the effect of microstructure change of surface glaze on the printing properties of ceramic inks was investigated by micronization of kaolin, which is the raw material of surface glaze. Black ceramic ink was used for ink-jet printing on the surface glaze of ceramic tile to evaluate the printability by measuring the size and roundness of the printed ink dot. The relationship between microstructure change of surface glaze and printability of ceramic ink was also investigated by analyzing the surface roughness and internal micropore distribution of surface glaze.

Key words Ink-jet printing ceramic tile, Surface glaze, High-energy milling, Kaolin, Pore size distribution

표면 유약 미세구조가 잉크젯 프린팅 도자타일의 인쇄적성에 미치는 효과

이지현, 황광택, 한규성, 김진호[†]

한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 17303

(2018년 9월 27일 접수)

(2018년 10월 18일 심사완료)

(2018년 11월 14일 게재확정)

요약 1000°C 이상의 고온 열처리를 통하여 제작되는 도자타일은 우수한 내구성과 표면 유약의 심미성 때문에 건축용 내외장재로 많이 사용되고 있다. 최근 건축용 도자타일 공정에 양산형 잉크젯 프린팅이 빠르게 도입되고 있으며, 이와 관련한 소재(세라믹 잉크, 세라믹 안료, 유약)에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 본 연구에서는 도자타일의 표면 유약의 원료인 고령토(kaolin)를 고에너지 밀링을 이용하여 미립화하였고, 이에 따른 표면 유약의 미세구조 변화가 세라믹 잉크의 인쇄적성에 미치는 영향에 대해 확인하였다. 세라믹 잉크는 자체 제작한 검은색 잉크를 사용하여 도자타일의 표면 유약에 잉크젯 프린팅하였다. 프린팅된 세라믹 잉크 망점의 크기, 진원도를 측정하여 표면 유약의 고령토 미립화에 따른 인쇄적성을 평가하였다. 또한 고령토 미립화에 따른 표면 유약의 거칠기와 내부 미세 기공 분포를 측정하여 표면 유약의 미세구조 변화와 세라믹 잉크의 인쇄적성의 관계에 대해서도 고찰하였다.

1. 서론

건축물의 핵심부재인 도자타일(ceramic tile)은 흙을 원료로 하여 1000°C 이상의 고온 열처리 공정을 거쳐서 제작되는 제품이며, 2016년 기준으로 전 세계 13,056 백만m²가 생산되고 있다[1]. 현재 건축용 도자타일 산업

적용되고 있는 양산형 잉크젯 프린팅 시스템의 잉크젯 프린팅 시스템[2, 3], 고온발색 세라믹 잉크[4-7] 및 고온소성 후 컬러매칭[8, 9] 등과 같은 핵심기술 개발은 2000년대부터 유럽을 중심으로 시작되었다. 이후 건축용 도자타일 산업의 전 세계 생산라인은 2016년 기준으로 70%가 디지털 방식을 기반으로 한 잉크젯 프린팅 공정으로 전환되었다[1]. 이와 같은 디지털 기반의 잉크젯 프린팅이 도입되면서 건축용 도자타일 생산 공정은 친환경·고효율의 장점을 달성하였을 뿐만 아니라 소비자의

[†]Corresponding author
E-mail: jino.kim@kicet.re.kr

Table 1
Properties of black ceramic ink used in this study

Crystal structure	Particle size (D50, nm)	Surface tension (N/m)	Viscosity (mPa · s)	Inverse ohnesorge number (Z)
Co-Fe-Cr-O (Spinel)	273	22.19	17.31	2.10

요구에 빠르게 대응할 수 있는 다품종 제품 생산 또한 가능해졌다.

건축용 도자타일은 점토, 석회석, 도석 등의 광물원료를 미립화하고 과립 분말로 제조 후 건식 성형과 1차 소성을 거친다. 소성된 타일 표면에 유리질의 유약을 도포한 후 고온발색 세라믹 잉크로 표면장식하여 2차 소성 과정을 거쳐서 제작된다. 도자타일 공정에서 양산형 잉크젯 프린팅 시스템의 속도는 20~35 m/min이며, 이와 같이 빠른 속도로 유약 표면에 이미지가 프린팅되기 때문에 유약 표면에서의 세라믹 잉크의 인쇄적성(printability)은 인쇄 제품의 최종 품질을 결정하는 매우 중요한 요소이다. A. Hladnic 등은 디지털 인쇄에서 인쇄용지 표면 도공층의 미세구조가 해상도를 결정하는 중요한 변수임을 보고하였으며[10], 잉크젯 포토용지(photo paper)와 같은 고급 인쇄지의 표면에는 인쇄적성 향상을 위한 도공층이 코팅되고 있다. C. Poilly 등은 잉크젯 프린팅 도자타일 표면에서의 세라믹 잉크 인쇄적성은 유약내에 존재하는 카올린이 영향을 미친다는 것을 보고하였으며[11], Kim 등은 도자타일 표면 유약에 프린팅된 세라믹 잉크의 액적이 고온 소성 과정에서 어떠한 거동을 보이는지에 대하여 보고하였다[12].

본 논문에서는 건축용 내외장재로 사용되는 도자타일의 표면 유약 원료인 고령토(kaolin, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)의 미립화가 세라믹잉크 인쇄적성에 미치는 영향에 대하여 기술하였다. 도자 벽타일(wall tile)의 표면 유약은 프리트(frit)와 고령토를 혼합하여 사용하며, 일반적으로 고령토 함량은 10 wt% 이내로 조절된다. 논문에서는 어트리션 밀링(attrition milling) 공정을 이용하여 고령토의 입도 및 형상의 변화를 유도하고 이에 따른 표면 유약의 미세구조 변화를 관찰하였다. 또한 표면 유약의 미세구조 변화가 잉크젯 프린팅에서 세라믹 잉크의 인쇄적성에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

Co-Fe-Cr-O계 스피넬(spinel) 구조의 검은색 무기안료를 고상합성법으로 제조하였으며, 분산성 향상 및 잉크젯 프린터 노즐의 막힘 현상을 방지하기 위하여 비즈밀(nanoset-mill, 015L, (주)디엔텍)을 사용하여 300 nm 이하의 입도로 미립화하였다. 미립화된 세라믹 안료를 유기용매, 분산제 등과의 조합을 통하여 세라믹 잉크로 제

조하였다. 이에 대한 실험방법은 이전 논문에서 기술되었다[13]. Table 1은 Co-Fe-Cr-O계 세라믹 안료를 사용하여 제조한 검은색 세라믹 잉크의 물성을 보여주고 있다. 세라믹 안료의 입도는 273 nm(D50 기준), 세라믹 잉크의 표면장력은 22.19 N/m, 점도는 17.31 mPa · s로 각각 측정되었으며, 이는 잉크젯 프린팅용 세라믹 잉크에서 요구되는 조건에 부합되는 것으로 확인되었다[2].

잉크젯 프린팅에 적용할 도자타일의 시편 제작은 실제 제품 생산 공정과 유사하게 진행되었다. 광물 형 원료를 이용하여 과립분말을 제조하고 성형품(그린 소지, green body)을 제작한 후 1차 소성하였다. 이후에 1차 소성된 비스킷(biscuit) 위에 1차 유약(엔고베, engobe) 및 2차 유약(표면 유약)을 차례대로 도포 후 2차 소성하여 제작하였다. 소지는 점토 20~30 wt%, 석회석 10~15 wt%, 도석 40~45 wt%, 납석 10~15 wt%, 백토 10~15 wt%의 조합으로 제조하였다. 1차 유약은 프리트 60 wt%, 장석 23 wt%, 고령토 15 wt%, 지르콘 2 wt%의 조합으로 제조하였으며, 2차 유약은 프리트 92 wt%와 고령토 8 wt% 조합으로 제조하였다. Table 2는 1차 및 2차 유약에 사용된 프리트 3종의 화학조성 분석결과를 보여주고 있다. 소지 제작은 원료를 24시간 불밀 혼합 후 분무건조기(spray dryer, EYERA SD-1000)를 이용하여 과립분말로 제조하고, 이후에 금속몰드(ϕ 30 mm)에 장입한 후 2000 kg/cm² 압력으로 일축 가압하여 디스크 형태의 시편을 제작하였다. 제작된 소지 시편은 속성 연속식 가마(roller hearth kiln)를 이용하여 최대온도 1300°C, 송차 시간 1시간 조건으로 1차 소성하였다. 1차 소성된 비스킷의 표면에 1차 유약(엔고베) 슬러리를 스프레이(spray) 공정으로 도포하고 3시간 상온 건조 후 2차 유약 슬러리를 동일한 스프레이 공정으로 1차 유약층 위에 도포하였다. 이후에 상온 3시간 동안 건조한 후 검은색 세라믹 잉크를 2차 유약(표면 유약)에 프린팅하고 속성 연속식 가마에 최대온도 1050°C, 송차 시간 45분 조건으로 2차 소성하여 도자타일을 제작하였다.

표면 유약에 사용되는 고령토의 미립화는 어트리션 밀

Table 2
XRF analysis results of frits used in this study

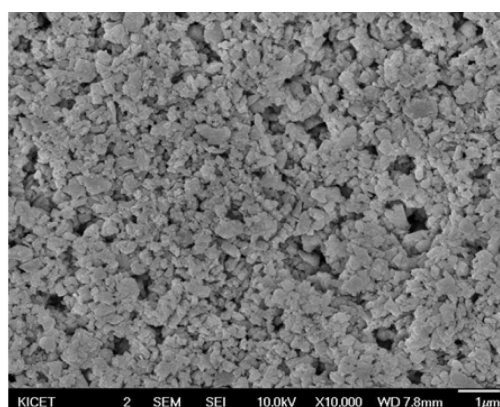
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Others
A	57.59	8.30	11.40	3.30	2.46	5.86	11.09
B	48.00	14.45	7.52	3.92	3.96	2.28	19.87
C	54.39	6.41	7.12	2.48	3.39	3.14	23.07

링(attrition milling, 1L, (주)고려소재) 공정을 적용하였으며, 비즈(beads)는 0.3 mm 직경의 지르코니아(ZrO_2)를 사용하였다. 세라믹 잉크 프린팅은 드롭워처(drop watcher, (주)에스티아이)를 사용하였으며, D2D(drop to drop) 150 μm , 구동전압 93.89 V 조건에서 프린팅하였다. 표면 유약에 프린팅된 세라믹 잉크 액적의 형태와 크기 분석은 광학현미경(SCOPE A1, Carl Zeiss)을 사용하였으며, 표면 유약의 광택도(glossiness)는 광택도 측정기(Micro-TRI-Gloss, BYK Gardner)를 이용하여 측정하였다. 세라믹 분말의 입도 측정은 particle size analyzer(PSA, LA-950V2, HORIBA), 세라믹 잉크의 표면장력과 점도는 각각 surface tension analyzer(DST-60, surface electro optics), rheometer(HAAKE MARS III, Thermo Fisher Scientific)을 사용하여 분석하였다. 원료의 결정구조 및 미세구조는 X선 회절분석기(XRD, rigaku, D/2500VL/PC)와 주사 전자 현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-6390) 이용하여 관찰하였다, 또한 원료의 화학조성 분석은 유도 결합 플라즈마 분광분석기(ICP-OES, OPTIMA 5300 DV)를 이용하였으며, 유약의 기공 분포는 수은압 기공률 측정기(mercury porosimeter, AutoporeIV 9500, micromeritics)를 이용하였다.

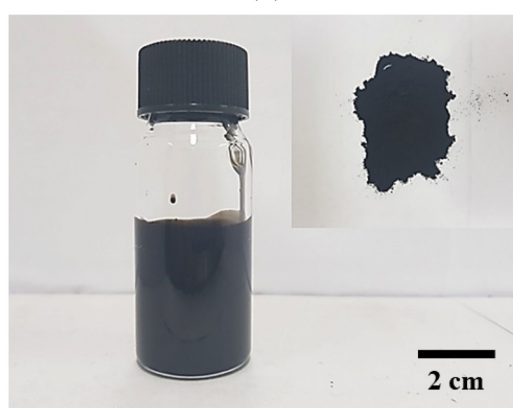
3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Co-Fe-Cr-O계 검은색 세라믹 안료의 미립화 이후 (a) 미세구조와 (b) 세라믹 잉크 사진 및 (c) 액적 형성 거동을 보여주고 있다. 결과에서 검은색 세라믹 잉크에 사용된 세라믹 안료는 최소 100 nm에서 최대 700 nm 입도 범위에 있으며, Table 1에서의 입도 측정 결과에서 D50은 273 nm로 확인되었다. Fig. 1(c)의 결과에서 검은색 세라믹 잉크의 토출 특성은 프린팅 해상도를 저하시키는 위성 액적(satellite drop) 현상은 관찰되지 않았으며, 대부분의 세라믹 잉크 액적이 균일한 높이에 단일의 구형 액적을 형성하는 것으로 확인되었다.

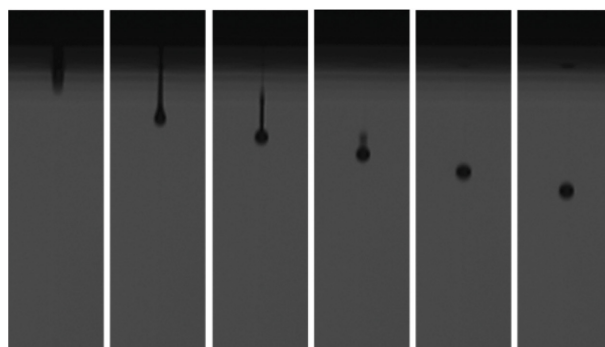
Table 3은 밀링 시간에 따른 고령토의 비표면적(specific surface area) 결과를 보여주고 있다. 밀링 시간이 증가함에 따라 고령토의 비표면적은 18.9 m^2/g (0 h)에서 33.1 m^2/g (1 h), 42.3 m^2/g (2 h)으로 증가하였으며, 표면 거칠기 또한 증가하였다. 이와 같은 밀링 시간 증가에 따른 고령토 원료의 비표면적 증가는 미립화로 인한 입도 감소의 영향에 의한 것으로 판단할 수 있다. Fig. 2는 표면 유약의 원료인 고령토의 미립화에 따른 입도 변화를 보여주고 있다. 고령토의 미립화에는 어트리션 밀링 공정을 이용하였으며, 밀링 시간은 1시간, 2시간 조건으로 수행하였다. Fig. 2(a)에서는 밀링 시간이 증가함에 따라 고령토의 입도가 전체적으로 감소하는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)



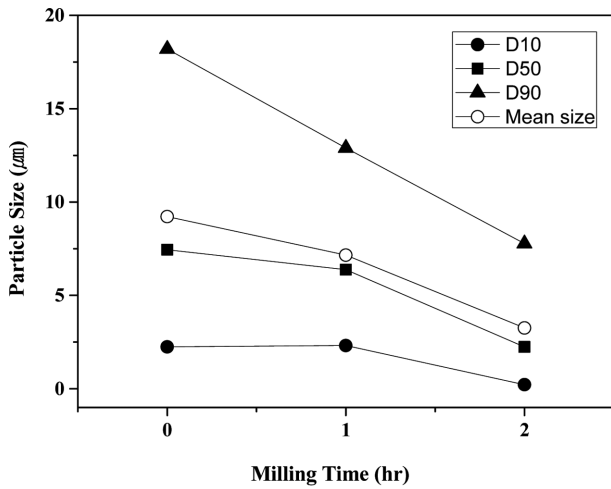
(c)

Fig. 1. (a) SEM image of milled Co-Fe-Cr-O pigments, (b) photo image and (c) single drop formation of Co-Fe-Cr-O ceramic ink.

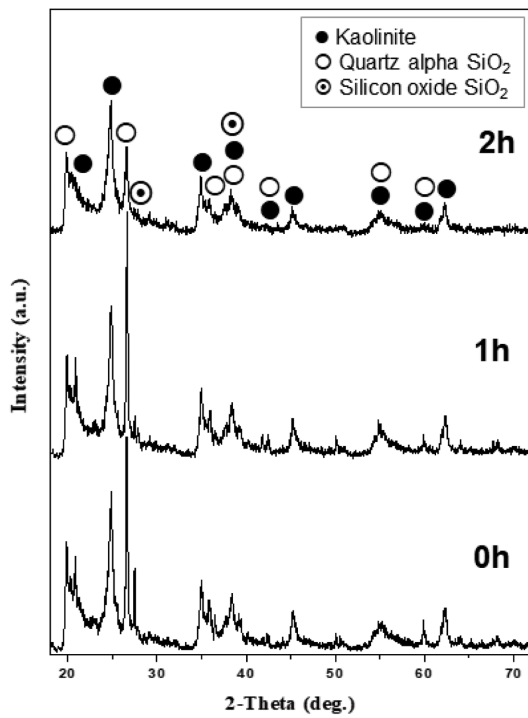
Table 3
Specific surface area of attrition-milled kaolin and surface roughness of surface glaze

	0 h	1 h	2 h
Specific surface area (m^2/g)	18.9	33.1	42.3
Surface roughness (mm)	8.8	10.6	10.2

고령토 원료의 평균 입도는 밀링 이전 9.22 μm 에서 1시간 밀링 이후 7.15 μm , 그리고 2시간 후에는 3.25 μm 로 감소하였다. 미립화 결과에서 고령토의 D90 값은 밀링



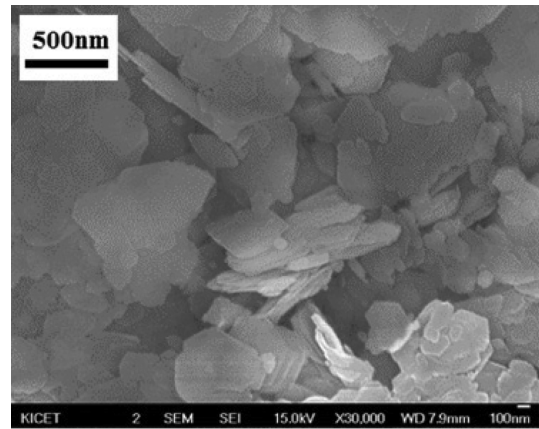
(a)



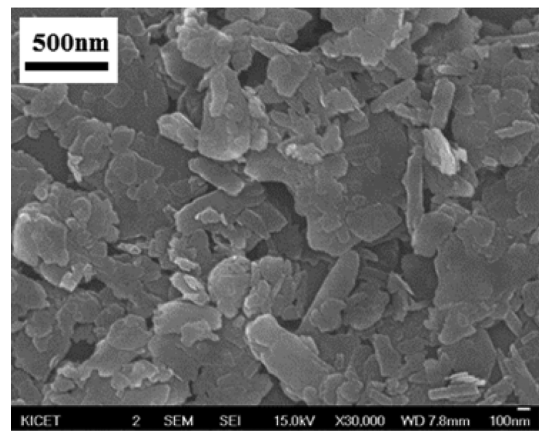
(b)

Fig. 2. (a) Particle size analysis and (b) X-diffraction patterns of attrition-milled kaolin raw material.

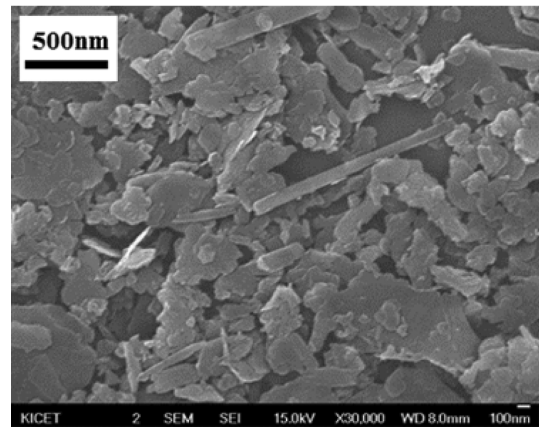
시간 증가에 따라 큰 쪽으로 감소하는 반면에, D10 값은 밀링 시간에 따른 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 밀링 과정에서 고령토의 큰 입자의 분쇄는 활발하게 진행된 반면에 작은 입자의 분쇄 효과는 크지 않은 것을 보여주고 있다. 따라서 고령토의 입도 범위도 밀링 시간 증가에 따라 좁아지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2(b)는 밀링 시간 증가에 따른 고령토 원료의 결정 구조 변화에 대한 XRD 측정 결과를 보여주고 있다. XRD 분석결과 고령토는 주로 카올리나이트(kaolinite, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$)와 쿼트(quartz, SiO_2) 구조로 이루어져



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM images of attrition-milled kaolin raw material: (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h.

있으며, 밀링 시간 증가에 따라 주상(main phase)의 회절 피크는 감소하고 반가폭(FWHM, full width at half maximum)은 증가하는 것이 확인되었다. 그러나 밀링 시간 증가에 따른 새로운 상의 형성과 같은 변화는 관찰되지 않았으며, 기존 상들이 유지되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 밀링 시간 증가에 따른 고령토 원료의 FE-SEM 분석결과를 보여주고 있다. Fig. 3(a) 결과에서 밀링 이전의 고령토는 얇은 판상 구조를 보이고 있다. 폭은 수 μm 에서 수십 μm , 두께는 200 nm 이하를 나타내고 있다. Fig. 3(b)와 (c)에서 밀링 시간이 증가함에 따라 수십에서 수 μm 크기의 고령토 입자의 수가 크게 감소하고 수백 nm에서 수 μm 크기의 고령토 입자의 수가 점진적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 앞서 나타낸 Fig. 2(a)의 고령토 미립화에 대한 입도분석 결과와 일치하고 있다. 또한 밀링으로 인해 입도는 크게 감소하였지만, 기본적인 입자 형태는 판상을 유지하는 것으로 관찰되었다.

Kim 등은 도자 타일의 표면 유약층 미세구조는 치밀질 구조가 아닌 다양한 크기의 기공이 분포하는 다공성 구조이며, 이와 같은 미세구조가 세라믹 잉크의 유약 표면에서의 인쇄적성에 큰 영향을 미치고 있다고 발표하였다[12]. 따라서 표면 유약의 원료인 고령토의 미립화는 유약의 미세구조에 영향을 줄 것으로 판단되어 유약층의 기공분포(pore distribution)를 관찰하였다. Fig. 4는 고령토의 미립화에 따른 도자타일 표면 유약층의 기공분포 변화를 보여주고 있다. 도자타일 소지 시편의 흡수율은 15%이기 때문에 표면 유약층의 기공분포 변화만을 관찰하기 위하여 밀도 99% 이상의 치밀질 알루미늄(Al_2O_3) 플레이트에 고령토가 첨가된 표면 유약의 슬러리를 도포하고 건조 후 기공분포를 측정하였다. 고령토의 밀링 시간이 증가함에 따라 유약 내 기공의 크기는 감소하고, 기공분포 범위는 넓어지는 것을 알 수 있다. 밀링이 2시

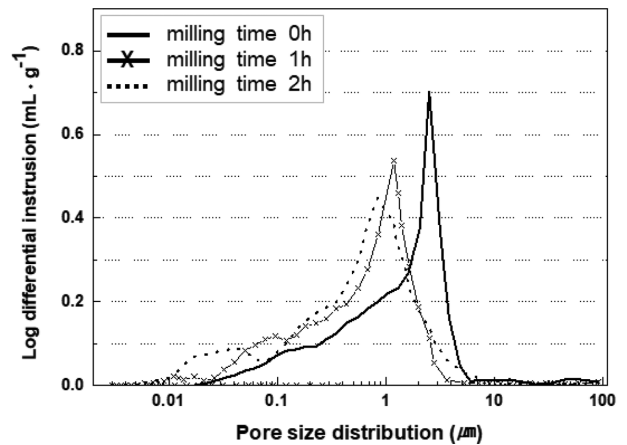


Fig. 4. Pore size distribution of attrition-milled kaolin raw material.

간 진행된 고령토의 경우 미세 기공의 증가가 관찰되었고, 기공분포 범위는 1시간의 경우와 유사한 것으로 확인되었다.

Fig. 5는 미립화 정도가 각기 다른 고령토를 이용하여 제작한 도자타일 표면 유약층에서 세라믹 잉크 망점(dot)의 거동을 타일 소성 전과 후로 나누어 보여주고 있다. 소성 전 세라믹 잉크의 망점 면적, 진원도(circularity) 및 색의 명도(brightness)는 밀링 시간에 따른 뚜렷한 차이가 관찰되지 않았다(Fig. 5(a)). 반면에 소성 후의 결과에서는 고령토 미립화에 따른 표면 유약에서의 세라믹 잉크 인쇄적성이 확연하게 차이는 것을 확인할 수 있다(Fig. 5(b)). 고령토가 미립화 됨에 따라 표면 유약에

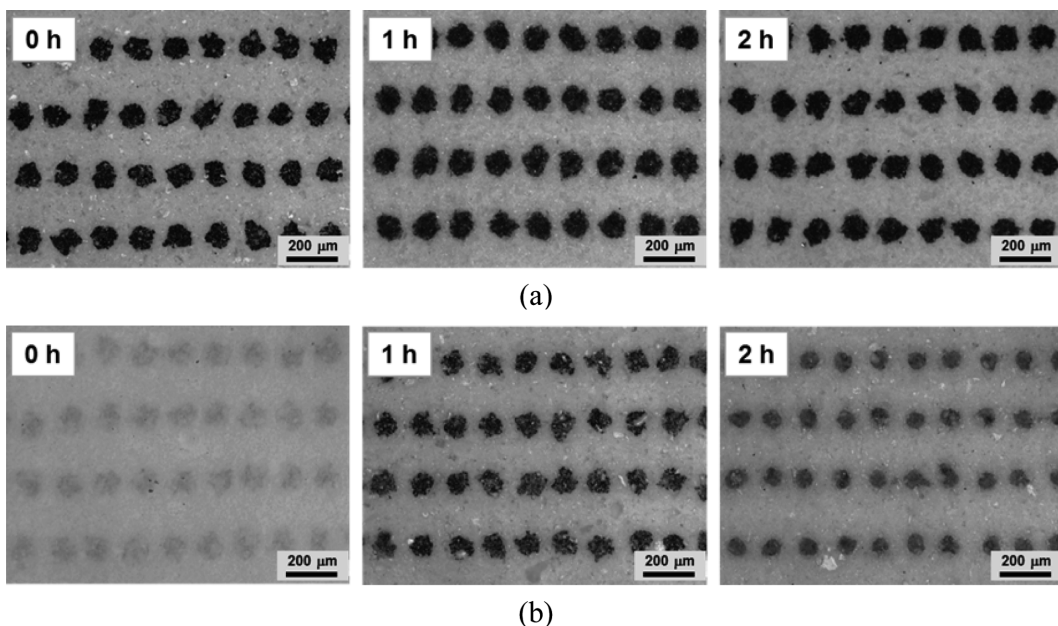


Fig. 5. Optical images of ink-jet printed pattern on surface glaze including attrition-milled kaolin of ceramic tile (a) before and (b) after 2nd sintering.

Table 4
Properties of surface glaze of ceramic tile including attrition-milled kaolin after 2nd sintering

	Dot area (mm ²)	Dot circularity	Glossiness (GU/60°)
0 h	34,248	0.48	85.9
1 h	29,561	0.69	85.5
2 h	31,884	0.61	88.2

서의 세라믹 잉크의 망점 크기는 감소하고 색의 명도가 개선되는 것을 알 수 있다. 특히 1시간 밀링된 고령토가 첨가된 표면 유약에서의 세라믹 잉크 망점이 소성 후 가장 뚜렷한 형상을 나타내는 것으로 관찰되고 있다. Table 4는 소성 후 도자타일 표면 유약에서 세라믹 잉크 망점의 면적, 진원도 그리고 광택도 측정 결과를 보여주고 있다. 유약 표면에서 세라믹 잉크 망점의 면적은 34,248 μm^2 (0 h), 29,561 μm^2 (1 h), 31,884 μm^2 (2 h)으로 미립화 고령토 사용에 따라 망점 면적이 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 1시간 밀링 고령토에서 가장 낮은 망점 면적이 확인되었다. 세라믹 잉크 망점의 진원도는 측정된 망점의 면적과 원주 길이를 이용하여 아래의 식(1)으로 계산하였다. 여기서 망점 진원도는 1부터 0 사이의 값을 가지며, 망점의 형태가 원에 가까울수록 1의 값을 보이게 된다.

$$\text{망점 진원도(circularity)} \\ = (4\pi \times \text{망점 면적}) / (\text{원주길이})^2 \quad (1)$$

고령토의 밀링 시간 증가에 따라 세라믹 잉크의 진원도는 역시 0.48(0 h), 0.69(1 h), 0.61(2 h)로 측정되었으며, 1시간 밀링 고령토에서 가장 높은 값이 확인되었다. 인쇄적성(printability)은 망점의 면적이 감소할수록, 진원도는 1에 가까울수록 향상되는 것을 의미하며[14], 위의 결과에서 어트리션 밀링이 1시간 동안 진행된 고령토 원료를 사용한 표면 유약에서 가장 우수한 세라믹 잉크 인쇄적성이 나타나는 것을 알 수 있다. Table 4에서 소성 후 도자타일의 광택도는 고령토의 미립화에 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 일반적으로 도자 벽타일의 광택도는 GU/60° 기준에서 80~90 사이의 값에 위치하며, 미립화 고령토를 첨가한 도자타일의 경우에도 벽타일 제품의 기준을 만족하는 것으로 나타났다. 이상의 결과에서 밀링 처리에 따른 고령토 미립화는 표면 유약에서의 세라믹 잉크 인쇄적성에 큰 영향을 미치고 있으며, 1시간 밀링 고령토에서 가장 우수한 인쇄적성을 보이고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 밀링 처리에 따라 입도 및 비표면적이 변화된 고령토가 표면 유약 내부의 미세 기공 분포(Fig. 4)에 영향을 미치고 있기 때문으로 판단된다. 또한 Table 3에서 고령토 밀링 시간에 따라 소성 전 표면 유약의 표면 거칠기가 증가한 것

을 확인할 수 있다. L. Bourgy 등에 의하면 표면 유약의 거칠기가 세라믹 잉크의 퍼짐 현상에 영향을 주는 것으로 보고하였으며[15], 따라서 표면 유약내 고령토 미립화에 의한 표면거칠기 변화 또한 세라믹 잉크 인쇄적성 향상에 영향을 미친 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 건축 도자타일 표면 유약의 원료인 고령토를 어트리션 밀링을 이용하여 미립화하고, 고령토의 미립화가 세라믹 잉크의 인쇄적성에 미치는 영향에 대하여 확인하였다. 판상의 형태인 고령토 원료는 밀링 과정을 거치면서 평균 입도가 9.22 μm 에서 3.25 μm 까지 감소하고, 비표면적은 18.9 m^2/g 에서 42.3 m^2/g 으로 증가하였다. 입도 감소에 따른 입자 형태의 변화는 관찰되지 않았다. XRD 분석 결과 회절 피크의 강도는 감소하였지만 결정 구조상의 변화는 관찰되지 않았다. 표면 유약 내부의 미세기공 분포는 고령토가 미립화됨에 따라 미세기공이 증가하였으며, 2시간 미립화에서 수십 nm 크기의 미세기공이 크게 증가하는 것을 확인하였다. 또한 표면 유약의 거칠기는 8.8 μm (0 h), 10.6 μm (1 h), 10.2 μm (2 h)로 각각 변화하였다. 검은색 세라믹 잉크를 미립화 고령토가 첨가된 도자타일 표면 유약에 프린팅한 결과 세라믹 잉크 망점의 면적은 감소하였으며, 진원도는 증가하였다. 이러한 결과로 볼 때, 세라믹 잉크의 인쇄적성에 고령토 원료의 미립화가 영향을 준 것으로 확인되었으며, 1시간 밀링의 고령토 첨가의 경우에 가장 우수한 인쇄적성 결과를 나타내었다. 이와 같은 고령토 미립화에 의한 인쇄적성의 변화는 표면 유약의 미세기공 분포 및 표면거칠기 변화에 의한 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업(KPP170002, 표면제어 특성을 활용한 기능성 건축도자타일 개발에 관한 연구) 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] L. Baraldi, "World production and consumption of ceramic tiles", *Ceramic World Review* 123 (2017) 56.
- [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] I. Hutching, "Ink-jet printing for the decoration of ceramic

- tiles: technology and opportunity”, *Actas de QUALICER* (2010) 1.
- [4] D. Verucchi and M. Cavedoni, “Pigmented ceramic inks”, *World Ceram. Rev.* (2011) 91.
- [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] J.H. Lee, H.J. Hwang, J.H. Kim, K.T. Hwang and K.S. Han, “Effect of chrome substitution on coloration characteristics of black ceramic pigments”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 51 (2014) 505.
- [7] K.C. Lee, J.W. Yoon, J.H. Kim, K.T. Hwang and K.S. Han, “Synthesis and characterization of CoAl_2O_4 glazed blue ink for ink-jet printing”, *Korean J. Mater. Res.* 24 (2014) 73.
- [8] M. Montorsi, 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.
- [9] H.G. No, U.S. Kin, J.H. Kim, W.S. Cho, J.H. Choi and E.T. Kang, “Glaze development and color management assessment for high-resolution digital ceramic printing”, *J. Kor. Soc. Color Studies* 32 (2018) 13.
- [10] A. Hladnik and T. Muck, “Characterization of pigments in coating formulations for high-end ink-jet papers”, *Dyes Pigm.* 54 (2002) 253.
- [11] C. Poilly, “Influence of kaolin in inkjet printing on glaze”, *Ceramic World Review* 112 (2015) 86.
- [12] J.H. Kim, K.T. Hwang, W.S. Cho and K.S. Han, “Printability of digital color ceramic ink on glazed surface of ink-jet printed ceramic tile”, *J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Technol.* 27 (2017) 1.
- [13] J.W. Kwon, J.H. Lee, K.T. Hwang, J.H. Kim and K.S. Han, “Formulation and evaluation of glass-ceramic ink for digital ink-jet printing”, *Korean J. Mater. Res.* 27 (2017) 583.
- [14] K.S. Lee.. “Influence of type and mixing ratio of pigments on ink-jet grade printing qualities”, *Nat. Kangwon Univ., Mater’s Thesis* (2002).
- [15] L. Bourgy and C. Poilly, “The influence of kaolin in digital ceramic decoration”, *Ceramic World Review* 120 (2017) 98.