

Phase evaluation of Fe/Co pigments coated porcelain by rietveld refinement

Nam-Heun Kim and Kyung-Nam Kim^{*,†}

Department of Art Ceramic, Kangwon National University, Samcheok 25913, Korea

^{*}Department of Materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Korea

(Received September 18, 2023)

(Revised September 26, 2023)

(Accepted October 4, 2023)

Abstract Porcelain (white ware, celadon ware) coated with a ferrous sulfate and ferrous/cobalt sulfate was sintered at 1250°C. The specimens were investigated by HR-XRD, FE-SEM, HR-EDS, and UV-vis spectrophotometer. Through X-ray rietveld quantitative analysis, quartz and mullite were found to be the main phases for white ware, and mullite and plagioclase were found to be the main phases for celadon ware. When the pigment of ferrous/cobalt sulfate was applied, were identified as an andradite phase for celadon ware and a spinel phase for the white ware, and the amorphous phase, respectively. The L^* value, which was the brightness of the specimen, was 72.01, 60.92 for white ware and celadon ware, respectively. The ferrous and ferrous/cobalt pigment coated porcelain had L^* values of 44.89, 52.27 for white ware and celadon ware, respectively; with a^* values of 2.12, 1.40, and at b^* values of 1.45 and 13.79. As for the color of the specimens, it was found that the L^* value was greatly affected by the white ware, and the b^* value differed greatly depending on the clay. It was thought to be closely related to the production of the secondary phase such as Fe_2O_3 and andradite phase produced in the surface layer.

Key words Pigment, Porcelain, Ferrous/Cobalt, Rietveld

리트벨트 정밀화법에 의한 Fe/Co 안료가 코팅된 도자기의 상분석

김남훈, 김경남^{*,†}

강원대학교 생활조형디자인학과, 삼척, 25913

^{*}강원대학교 신소재공학과, 삼척, 25913

(2023년 9월 18일 접수)

(2023년 9월 26일 심사완료)

(2023년 10월 4일 게재확정)

요약 본 연구는 백자와 청자 소지에 철/코발트 황하물의 안료를 시유하여 1250°C에서 소성한 도자기 표면의 상형성을 연구하였다. 시편의 특성은 X-선 회절분석기, 전계방사형 주사전자현미경, 에너지 분산형 엑스선분석기 및 UV-vis 분광계를 이용하였다. X-선 리트벨트 정밀화 분석으로 백자소지는 석영과 물라이트가, 청자소지는 물라이트와 plagioclase가 주 결정상이다. 백자와 청자소지에 철/코발트 황하물의 안료를 시유한 경우 백자는 스피넬상이 청자는 andradite 상의 이차상이 형성되었다. 시편 소지의 색상은 밝기인 L^* 값은 백자와 청자소지가 72.01, 60.92이고 백자가 청자소지 보다는 백색도가 높다. 철/코발트 황하물의 안료를 도포한 시편에서 백자와 청자 시편의 경우, L^* 값은 44.89, 52.27, a^* 값은 2.12, 1.40, b^* 값은 1.45, 13.79를 각각 보이고 있다. L^* 값은 백자소지에 안료를 도포한 시편에서 큰 변화가 있으며, b^* 값은 소지에 따라 크게 차이가 나는 것을 알 수가 있다. 이는 표면층에 생성되는 Fe_2O_3 상과 andradite 결정상 생성과 밀접한 관련이 있다.

1. 서론

도자기는 소지를 성형하여 초벌 소성한 후 표면을 용도에 따라 유약 등으로 시유하여 제조하며, 도자기 표면에서 다양한 발색을 얻기 위해 많은 연구가 진행되고 있

다. 유약을 이용한 발색은 목적에 따라 이용되어 왔으며, 도자산업과 함께 소지와 유약은 많은 연구가 진행되어 왔다. 도자기 유약은 안료와 유리질을 형성하는 물질로 이루어져 있으며, 열처리 후 소지위에 일정한 두께의 색을 가지는 유리질 층을 형성한다[1,2].

최근에는 도자기의 멋을 높이기 위해서 표면은 유리질 유약보다는 소지 표면에서의 발생 이온 확산을 통해 색을 자연스럽게 나타낼 수 있는 방법들이 시도되고 있다.

[†]Corresponding author

E-mail: knkim@kangwon.ac.kr

그러나 종래의 연구는 유약에 의한 색 재현성을 위한 발색산화물의 투명도나 표면의 상태를 관찰한 것이 대부분이다[3-5]. 유약의 안료는 코발트, 철, 망간, 크롬 등의 산화물과 이들 화합물이 많이 사용된다. 이들 화합물 중 스피넬구조를 가지는 유약은 고온 안정한 특징으로 많이 활용되고 있다[6-8]. 철과 코발트 산화물을 활용한 안료는 유리 프리트와 함께 혼합되어 유약으로 활용되며, 특히 고온 안정한 화합물인 스피넬구조 물질은 화학적 열적 안정성이 우수하여 도자기 외의 다양한 세라믹의 색을 표현하는 데 사용되고 있다[8,9].

도자기 소지와 안료에 대한 각각의 연구는 많이 진행되고 있으나, 소성시 소지와 유약과의 상호반응에 의해 나타나는 현상에 대한 연구는 적은편이다. 도자기의 표면개선을 위해 소지와 유약에 대한 상호반응을 이해하는 것은 매우 중요하다. 도자기 소지는 소성과정 중 상전이 가 진행되며[10], 도포되는 안료에 따라 소지와 반응하여 새로운 화합물을 형성한다[11]. 안료로 코발트와 철을 이용하여 스피넬구조를 합성한 연구가 있으며[12,13], 이들 안료와 소지와와의 반응에서 소지의 종류에 따라 확산 정도가 다른 결과를 연구하였다[11,14]. 또한, 코발트와 코발트/철의 혼합안료와 소지와와의 반응으로 인해 생성된 스피넬상이 표면층의 미세구조와 색상에 미치는 영향을 연구하였다[15].

본 연구는 소지에 안료를 도포하고 소성하였을 때 나타나는 현상을 연구하였다. 백자와 청자소지에 철과 철/코발트 혼합 안료를 각각 이용하여 도자기 소지의 표면에서 생성되는 상분석과 그에 따른 색채 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

소지는 일반적인 백자소지(white ware), 청자소지(celadon ware)를 사용하였으며, 안료로는 철과 코발트 황화물($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 각각 이용하였다. 소지 시편은 이전 연구와 같이 도자기의 일반적인 제조법으로 판상 형태로 제조하여 자연건조하였으며, 건조된 시편을 전기로에서 $800^\circ\text{C}/4 \text{ hr}$ 까지 1차 소성하였다[15]. 안료는 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 각각 물(H_2O) 1 l에 300 g을 넣고 일정 시간 용해 시킨 후 1차 소성한 판상 플레이트 소지를 안료 용액에 담근 후 건조하였다. 백자와 청자소지에 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 수화물, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 과 $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 혼합한 안료를 도포하였으며 이들 조성에 대한 것을 Table 1에 나타내었다. 안료가 도포된 시편은 박스로에서 $1250^\circ\text{C}/8 \text{ hr}$ 까지 승온하여 2시간 유지한 후 로냉 하였다.

도자기 소지와 표면 코팅층의 결정상은 X-선 회절분

Table 1
Raw material and composition of Fe(Fe/Co) sulfate pigments

Specimen	Raw material	Composition (wt%)	
		$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$
WR	White ware	-	-
CR	Celadon ware	-	-
PF7C3	-	30	70
PF	-	-	100

석기(HR-XRD, D/Max-2200, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. 또한, JADE7(Materials Data, Inc., USA)의 whole pattern fitting and rietveld refinement를 이용하였으며, 결정상들은 시편 표면에 공존하는 결정상들을 리트벨트 정밀화법을 사용하여 확인한 후에 정량분석을 하였다[16]. 소지와 코팅한 시편의 표면에 대한 미세구조는 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6710F, JEOL, Japan)을 이용하여 가속전압 15 kV에서 관찰하였다. 그리고 소지와 코팅부분의 성분은 전자현미경에 부착된 에너지 분산형 엑스선분석기(HR-EDS, Oxford, X-max, UK)를 이용하여 분석하였다. 도자기의 소지와 소지위에 코팅된 시편의 색상은 UV-분광계(UV-visible spectrophotometer 240-pc, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였으며, CIE Lab 방법으로 $L^*a^*b^*$ 값을 사용하여 색상을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

백자와 청자소지를 1250°C 에서 2시간 소성한 시편의 X-선 회절 결과를 Fig. 1(a), (b)에 각각 나타내었다. 사용한 2종류 소지에 포함된 결정상은 X-선 회절기를 이용하여 얻은 결과로 부터 리트벨트 정밀화 분석하여 정량화한 값을 Table 2에 나타내었다. 백자소지는 주 결정상이 석영과 물라이트가 51.9 wt%, 29.2 wt%이었으며 소수상으로 알바이트가 발견되었다. 청자소지는 물라이트와 사장석(plagioclase)이 46.6 wt%, 22.9 wt%의 주 결정상이고 일부 석영이 관찰되었다. 그리고 비정질상이 백자와 청자소지에서 포함되어 있음을 관찰하였으며, 이는 소지를 1250°C 소성 시에는 자화가 충분히 진행됨을 알 수 있다. 이전 연구의 열분석기 분석에서 $1,050^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 급격한 수축이 진행되었고 청자가 백자소지 보다 낮은 온도에서 진행되었다[15].

백자와 청자 소지위에 F, F7C3의 안료를 시유한 시편을 1250°C 에서 소성하고 X-선회절분석기를 이용하여 상 분석하였다. Figure 2와 Fig. 3은 백자와 청자 소지위에 F, F7C3의 안료를 시유한 시편의 XRD 피크와 정밀화 분석 profile을 각각 나타내었으며, 결정상에 대한 정량

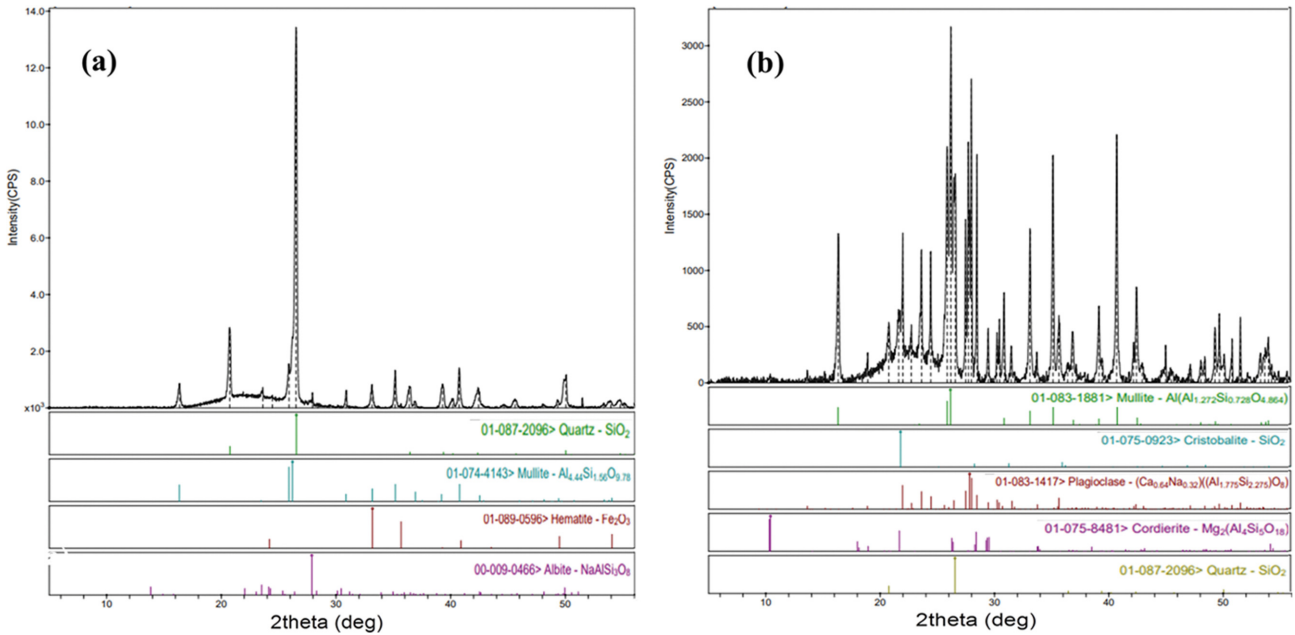


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) white ware, (b) celadon ware sintered at 1250°C.

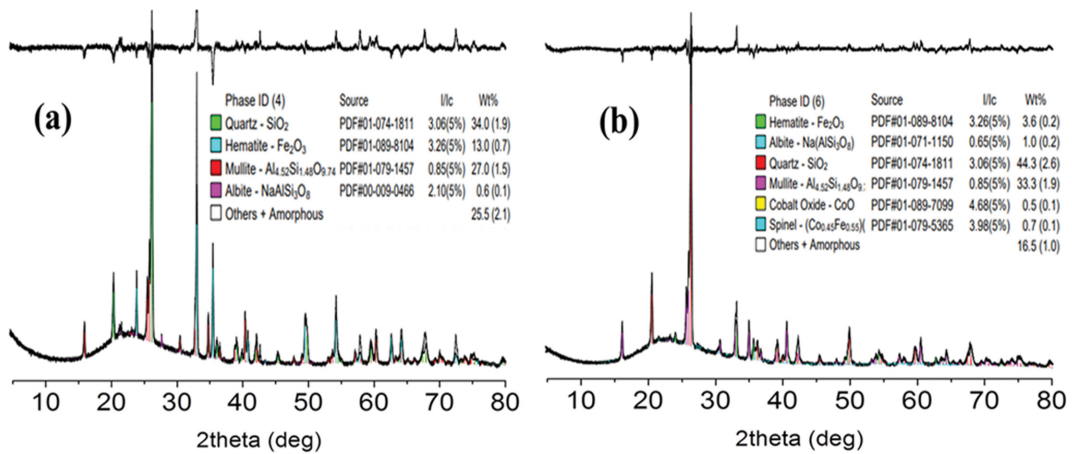


Fig. 2. X-ray pattern fitting and rietveld refinement by (a) F, (b) F7C3 coated white ware porcelain sintered at 1250°C.

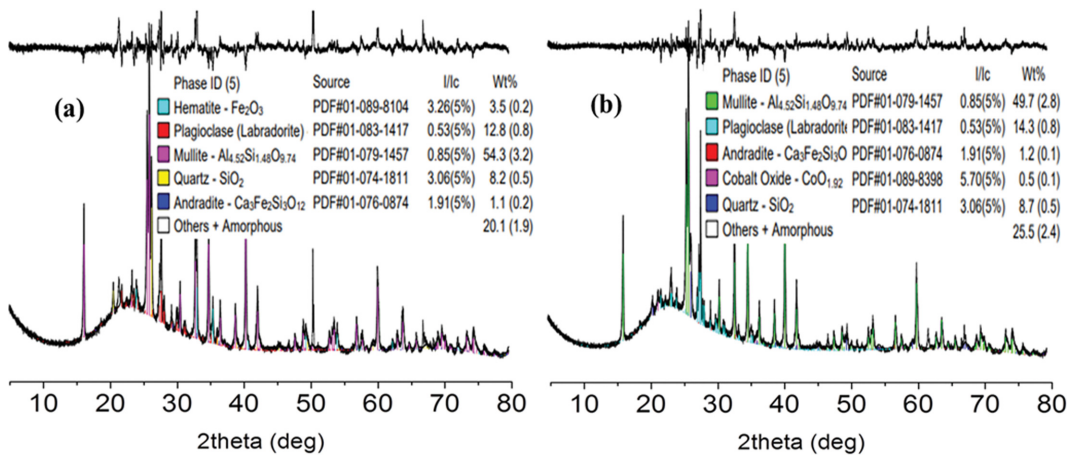


Fig. 3. X-ray pattern fitting and rietveld refinement by (a) F, (b) F7C3 coated celadon ware porcelain sintered at 1250°C.

Table 2

Quantitative analysis of crystalline phase for raw material, F7C3 and F coated porcelain on white ware and celadon ware sintered at 1250°C (wt%)

Phase	Specimen	White ware			Celadon ware			Formula
		R	CF7C3	CF	R	CF7C3	CF	
Quartz		51.9	44.3	34.0	9.4	8.7	8.2	SiO ₂
Mullite		29.2	33.3	27.0	46.6	49.7	54.3	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂
Plagioclase		-	-	-	22.9	14.3	12.8	(Ca _{0.64} Na _{0.32})((Al _{1.7} Si _{2.3})O ₈)
Ferrite oxide		-	3.6	13.0	-	-	13.0	Fe ₂ O ₃
Cobalt oxide		-	0.5	-	-	0.5	-	CoO
Andradite		-	-	-	-	1.2	1.1	Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂
Spinel		-	0.7	-	-	-	-	Co _{0.45} Fe _{0.55} (Co _{0.55} Fe _{0.45} Al)O ₄
Albite		2.0	1.0	0.6	-	-	-	NaAlSi ₃ O ₄
Amorphous		16.9	16.5	25.5	20.1	25.5	20.1	

분석에 대한 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

리트벨트 정밀화법을 이용하여 결정상에 대한 정량분석을 한 결과 백자소지에 F7C3 안료가 코팅된 시편에서 스피넬상이 형성되었으나 F가 코팅된 시편에서는 나타나지 않았다. 그리고 백자소지에 F7C3와 F 안료가 코팅된 시편에서 Fe₂O₃ 상이 3.6 wt%, 13.0 wt%가 각각 형성되었으며, 비정질화는 F가 F7C3를 코팅한 시편 보다 높은 것을 볼 수가 있다. 청자소지는 F7C3와 F 안료가 코팅된 시편에서 plagioclase 상이 14.3 wt%, 12.8 wt%로 소지의 22.9 wt% 보다 감소하였으며, andradite 상이 1.2 wt%와 1.1 wt%가 각각 형성되었다. 비정질상은 소

지와 코팅층 모두 20~25 wt%로 나타났다. 백자와 청자소지에 F7C3의 안료를 시유한 시편에서 백자소지는 스피넬상이, 청자소지는 andradite 상이라는 2차상이 각각 생성되는 것을 볼 수가 있다. 이전 연구에 의하면 백자소지에 Co/Fe 혼합 안료를 도포한 경우 소지와 반응에 의해 코발트 페라이트 스피넬상이 형성되었으며, 청자소지에는 소지와 안료와의 반응에 의해 andradite 상이 생성되고 스피넬상은 형성되지 않았다[15]. 이는 백자도 소지에서 없는 스피넬상이 혼합안료의 반응에 의해 생성되는 것을 알 수가 있으며, 순수한 코발트를 도포한 경우에는 소지와 반응에 의해 여러 형태의 스피넬상이

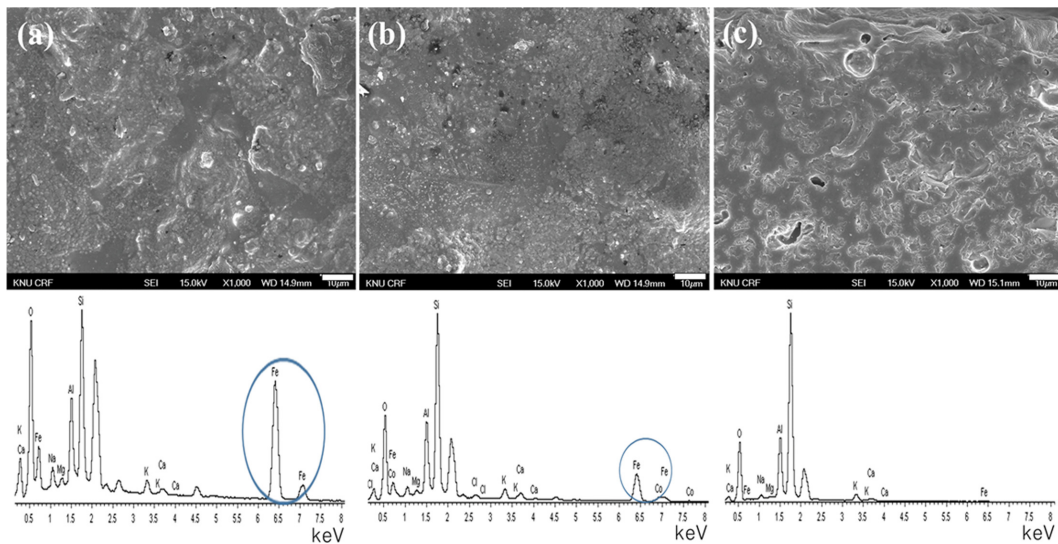


Fig. 4. SEM-EDS surface analysis of pigment coated white ware sintered at 1250°C. (a) F, (b) F7C3, (c) raw material.

Table 3

Chemical compositions of raw material, and white ware coated with F7C3 and F sintered at 1250°C (wt%)

Specimen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	CoO
WR	35.24	9.61	2.44	0.88	0.80	0.71	0.18	-
CF7C3	21.51	7.65	1.94	20.70	1.36	1.39	0.64	4.09
CF	11.55	5.33	1.30	45.66	0.61	2.18	0.68	-

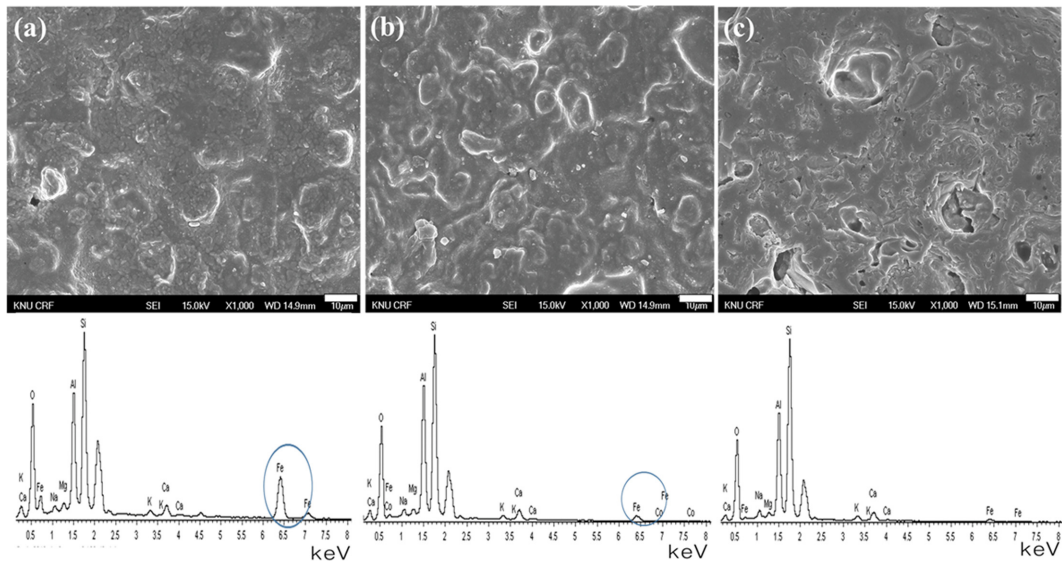


Fig. 5. SEM-EDS surface analysis of pigment coated celadon ware sintered at 1250°C. (a) F, (b) F7C3, (c) raw material.

Table 4
Chemical compositions of raw material, and celadon ware coated with F7C3 and F sintered at 1250°C (wt%)

Specimen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	CoO
CR	29.28	13.85	1.13	2.68	2.66	1.25	0.58	-
CF7C3	26.35	15.30	0.92	5.05	2.69	1.11	0.80	0.43
CF	18.54	10.71	0.79	26.25	2.01	0.83	0.86	-

나타나는 것을 알 수 있었다[11,15].

백자와 청자소지에 F와 F7C3 안료를 시유하여 1250°C에서 소성한 시편의 표면에 대한 미세구조와 EDS에 대한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. 그리고 이들 성분분석에 대한 EDS 결과를 Table 3과 Table 4에 각각 나타내었다. Figure 4와 Fig. 5에서 (a), (b)의 표면층은 안료에 의해 치밀한 구조를 가지고 있으나 (c)의 소지는 기공과 불균질한 입자들이 분포하고 있다.

Figure 4는 백자소지에 안료가 코팅된 것으로 (a), (b) 모두 비정질의 형태를 볼 수가 있으며, (b)의 경우는 미세한 입자들이 나타나고 있다. 그리고 EDS 분석 결과 철에 대한 피크는 높고 F가 F7C3 안료를 시유한 시편보다 높으며, F7C3 안료를 도포한 시편에서는 코발트 피크가 나타나고 있다. EDS의 성분분석에서 Fe₂O₃의 양은 소지에 F와 F7C3 안료를 도포한 시편 표면에서 각각 45.66 wt%, 20.70 wt%을 보이고, CoO 양은 4.09 wt%이다. Katsuki 등에 의하면 백자 기판위에 코팅된 Fe₂O₃ 입자의 형태에 따른 색채 특성을 보인다[7].

Figure 5는 청자소지에 안료를 코팅한 시편으로 (a)는 F 안료를 시유한 것으로 표면은 작은 입자들이 나타나고, (b)는 F7C3 안료를 시유한 것으로 비정질상으로 보인다. EDS 분석 결과 철에 대한 피크는 F가 F7C3 안료를 시유한 시편보다 높게 나타나고 있다. 그리고 Fig. 5(c)의

소지는 기공을 형성하고 입자들이 불균일한 형상을 보이고 있다. Table 4의 EDS 결과에서 Fe₂O₃의 성분은 F와 F7C3 안료를 도포한 시편이 각각 26.25 wt%, 5.05 wt%을 보이고, CoO 양은 0.43 wt%가 나타났다. 표면층은 안료가 소지와 반응에 의해 액상을 유도하면서 치밀화에 영향을 미친 것으로 생각되며, 비결정상 형성에 대한 결과와도 일치하고 있다[15].

표면층의 Fe₂O₃ 양은 미세구조에도 영향을 미치는 것을 알 수가 있으며, 소지 종류에 따라 표면층에서 형성되는 결정상이 미세구조에 영향을 미친 것을 볼 수가 있다. 이전 연구결과에 의하면 백자와 청자소지 표면으로부터 일정한 두께로 코발트와 철 안료가 확산되어 표면층에 가까운 소지일수록 치밀한 구조를 가지며, 표면으로 멀리 떨어진 소지층은 기공과 입자들이 불균일하게 분포한 형상을 보인다[11,14].

백자와 청자소지를 1250°C에서 소성한 시편의 색상은 가시광선상의 스펙트럼을 이용하여 측정하고 L*, a*, b* 값을 Table 5에 나타내었다. 백자와 청자소지의 L* 값은 72.01, 60.92이고, a* 값은 0.54, 0.64이며, b* 값은 8.98, 13.07로 백자가 청자소지보다 백색도가 높은 것을 볼 수가 있다. 이는 소지의 색상에 가장 큰 영향을 미치는 Fe의 함량이 백자보다 청자소지가 높게 함유되어 있는 것과 관련이 있다[15].

Table 5.
CIE L* a* b* value of raw material, F7C3 and F coated porcelain on white ware, celadon ware sintered at 1250°C

Specimen	WR	CR	White ware		Celadon ware	
			F7C3	F	F7C3	F
L*	70.01	60.92	44.89	46.20	52.27	49.72
a*	0.54	0.64	2.12	4.22	1.40	8.78
b*	8.98	13.07	1.45	1.10	13.79	9.99

그리고 백자와 청자소지에 F와 F7C3 안료를 시유하여 1250°C에서 소성한 시편의 표면 색상을 UV-vis 분광기로 분석하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 백자소지에 시유한 시편의 L* 값은 F7C3가 44.89, F가 46.20를 보이고 있다. a*, b* 값은 F7C3가 2.12, 1.45, F는 4.22, 1.10 값을 각각 보이고 있다. 이는 소지 표면의 색상은 코팅층에 생성되는 결정상에 의해 영향을 받고 있으며, 표면층에서의 Fe₂O₃ 결정상은 F 안료 시편인 경우 높고 F7C3 안료의 경우 낮은 것을 볼 수가 있다.

청자소지에 안료를 시유하여 소성한 시편에 대한 색상은 밝기인 L* 값은 F7C3가 52.27, F 시편에서 49.72 값을 보이고 있으며, a*, b* 값은 F7C3가 1.40, 13.79, F는 8.78, 9.99 값이 나타나고 있다. 표면층의 밝기인 L* 값은 큰 변화가 없었으나, a*와 b* 값은 Fe의 함량에 따라 변화함을 알 수가 있다. 이는 표면층에 생성되는 Fe₂O₃ 상과 andradite 결정상의 생성과 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다.

위와 같이 백자와 청자 소지에 F와 F7C3의 안료를 시유한 시편의 색상은 소지와 안료의 소성과정에서 생성되는 이차상에 의해 많은 영향을 받는 것을 알 수가 있다. 시편의 밝기인 L* 값은 백자소지에 시유된 것이 많은 영향을 받았으며, a*와 b* 값은 백자와 청자소지에 도포된 안료 모두에서 변화가 있는 것을 알 수가 있었다.

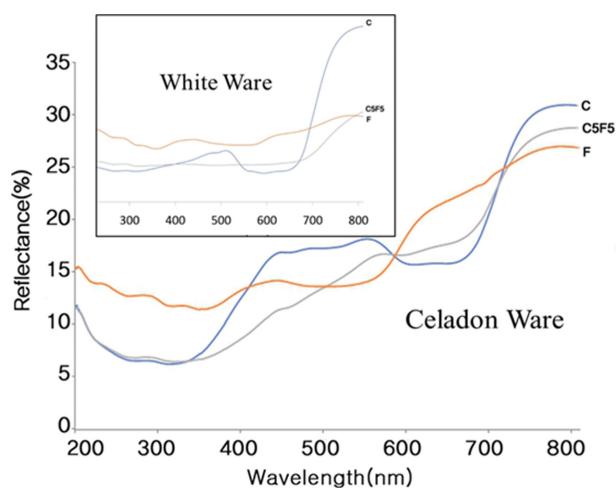


Fig. 6. Reflectance spectra of Fe/Co coated porcelain on celadon ware sintered at 1250°C [15].

청자소지에 철과 코발트 황화물 각각의 용액과 철/코발트 혼합용액을 시유하여 소성한 시편의 표면을 UV-vis 분광기로 분석하였으며 Fig. 6에 나타내었다. 청자소지에 철이 코팅된 시편(F)에서는 반사율이 580 nm 이전에는 낮았으나, 580~620 nm 범위에서 급격한 상승을 하고 이후 서서히 증가하는 것을 알 수 있다. 코발트와 철 혼합물 안료가 코팅된 시편에서는 반사율이 400 nm 이전에는 낮으며 680 nm 이후에는 급격한 상승하는 것을 볼 수가 있다. 백자소지에 철 안료가 코팅된 시편에서는 반사율이 570 nm 이전에는 낮으며 그 이후 증가하고 있다. 이는 소지 종류에 따라 소지와 안료의 반응에 의해 생성되는 표면층의 2차상과 Fe₂O₃ 상 형성과 관련이 있다[14,15].

4. 결 론

백자와 청자소지에 철과 철/코발트 황화물 안료를 시유하여 1250°C에서 소성한 도자기 표면의 상형성과 색상을 연구하였다.

소지에 철/코발트 황화물 안료를 시유하여 소성한 백자 시편에는 스피넬상, 청자 시편에는 andradite 상의 2차상으로 각각 형성되었다. 소지에 따라 표면층에서 생성되는 결정상이 입자에 영향을 주는 것으로 판단된다. 시편의 색상 밝기인 L* 값은 백자와 청자소지가 72.01, 60.92이고, a* 값은 0.54, 0.64이며, b* 값 8.98, 13.07로 백자가 청자소지 보다는 백색도가 높다. 이는 소지의 색상에 영향을 미치는 Fe의 함량이 백자 보다 청자소지가 높게 함유되어 있기 때문이다. 그리고 백자와 청자 소지에 F7C3와 F 안료를 도포한 시편은 백자의 경우 L* 값은 시편 F7C3가 44.89, F가 46.20를 보이고 있다. a*, b* 값은 F7C3가 2.12, 1.45, F는 4.22, 1.10 값을 각각 보이고 있다. 청자는 L* 값이 F7C3가 52.27, F는 49.72 값을 보이고 있으며, a*, b* 값은 F7C3가 1.40, 13.79, F는 8.78, 9.99 값이 나타나고 있다. L* 값은 시편에서 큰 변화가 없었으나, a*와 b* 값은 Fe의 함량에 따라 큰 변화를 알 수가 있다. 이는 백자와 청자소지에 안료를 시유한 시편의 색상은 표면층에 생성되는 Fe₂O₃ 상과 andradite 상의 이차상에 의해 많은 영향을 미치고 있다.

References

- [1] R.A. Eppler and D.R. Eppler, *Glazes and Glass Coatings*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA (2000).
- [2] R.W. Batchelor, "Modern inorganic pigment", *Trans. Br. Ceram. Soc.* 73 (1974) 297.
- [3] A. Burgyan and R.A. Eppler, "Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigment", *Am. Ceram. Bull.* 62 (1983) 1001.
- [4] G. Buxbaum and G. Pfaff, "Industrial inorganic pigment", Third Edition, Wiley-VCH, German (1998).
- [5] S.J. Heo, S.M. Kim, U.S. Kim, J.H. Pee, Y.S. Han, S.W. Kim, S.M. Lee, H.T. Kim and Y.S. Oh, "Tribological behavior of whiteware with different transparent glazes", *J. Kor. Ceram. Soc.* 52 (2015) 186.
- [6] M. Llusar, A. Fores, J.A. Badenes, J. Calbo, M.A. Tena and G. Monros, "Colour analysis of some cobalt-based blue pigments", *J. Euro. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1121.
- [7] H. Katsuki and S. Komarneni, "Role of α -Fe₂O₃ morphology on the color of red pigment for porcelain", *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 183.
- [8] R.A. Eppler, "Inverse spinel pigments", *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 794.
- [9] T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonca, M.R. Nunes and F.M. Costa, "Structural and morphological characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ spinel prepared by a coprecipitation method", *Solid State Sci.* 5 (2003) 383.
- [10] W.M. Cam and U. Senapati, "Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior", *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3.
- [11] I.A. Won and K.N. Kim, "Reactions of various ceramic materials with cobalt sulfate solution", *Kor. J. Mater. Res.* 24 (2014) 93.
- [12] W. Li, J. Li and J. Guo, "Synthesis and characterization of nanocrystalline CoAl₂O₄ spinel powder by low temperature combustion", *J. Euro. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2289.
- [13] P.N. Medeiros, Y.F. Gomes, M.R.D. Bomio, I.M.G. Santos, M.R.S. Silva, S.C.A. Paskocimas, M.S. Li and F.V. Motta, "Influence of variables on the synthesis of CoFe₂O₄ pigment by the complex polymerization method", *J. Adv. Ceram.* 42 (2015) 135.
- [14] K.N. Kim, H. Park and I.A. Won, "Characterization of hematite red pigment for porcelain surface coating", *Kor. J. Mater. Res.* 27 (2017) 206.
- [15] N.H. Kim, D.Y. Shin and K.N. Kim, "Effects of Co/Fe sulfate pigments on the colour and phase of porcelain", *Kor. J. Mater. Res.* 24 (2022) 354.
- [16] J.G. Kim, E.A. Heo and S.J. Kim, "Investigation of the mineral components of porcelain raw material and their phase evolution during a firing process by using a ietveld quantitative analysis", *J. Korean Phy. Soc.* 68 (2016) 126.