

The Relation of Whitlockite-Type Crystals and Magnesioferrite in Hard Oxidizing Fire Iron Red Glaze

Wonsook Park and Byungha Lee[†]

Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received April 13, 2005; Accepted May 6, 2005)

고온 산화소성 철적유에 나타나는 Whitlockite계 결정과 Magnesioferrite의 관계

박원숙 · 이병하[†]

명지대학교 무기재료공학과
(2005년 4월 13일 접수; 2005년 5월 6일 승인)

ABSTRACT

In the hard oxidizing fire iron red glaze which colorated red exposed magnesioferrite and whitlockite-type crystals. And whitlockite-type crystals has formed before magnesioferrite forming in the step of sintering. This study tries to identify the coloration mechanism of hard oxidizing fire iron red glaze by the experiment of substitution of whitlockite-like crystals and to confirm such substitution be able to form magnesioferrite. As the results of experiment, magnesioferrite was appeared during substitution of two kinds of whitlockite-type. It can be considered that the magnesioferrite colors the iron glaze to red with covering the glaze surface.

Key words : Whitlockite-type crystals, Magnesioferrite, Hard oxidizing fire iron red glaze, Coloration, Substitution

1. 서 론

세라믹 산업에서 사용하는 안료나 색유의 색상에서 적색계는 선택에 제약을 받는다. 이들은 유리에 의해 쉽게 침식되고 소성 분위기나 소성온도에 민감하며 대부분은 독성 물질이거나 오염 물질을 포함하고 있기 때문이다.¹⁾ 산화철을 주성분으로 한 적색 안료는 중국이나 일본에서 자기의 적색 유상채색에서 사용되고 있다. 철은 원료의 비용이 저렴하고 독성이나 오염성에 있어서 다른 적색계 안료보다 안정적이다. 그러나 이것조차 소성온도에 민감하기 때문에 그 사용은 700~950°C 정도의 산화소성에 의한 유상채색에 한정되어 있었다. 세라믹 산업에서는 고온에서 사용이 가능한 적색계 안료의 개발은 큰 과제인 것이다. 최근에는 1200°C에서도 사용이 가능한 hematite의 inclusion pigment에 관한 연구도 발표되었다.²⁾

유약의 경우, 철적유는 고온에서 적색을 발색하는 대표적인 색유 중 하나로, 다량의 철과 인산을 포함하는 주황색의 광택실투성의 유약이다. 여기서는 철적유의 개발자인 Kato 등의 명명에 따라 이 유약을 그대로 '고온 산화소성 철적유(hard oxidizing fire iron red glaze)'라 부른다.³⁾

이 유약의 발색 기구에 대해서 개발자인 Kato들은 색상이 유상채색의 철적색과 유사하다는 점에서 철이 Fe₂O₃의 형태로 안정되어 있을 것으로 생각하였다. 그래서 이 유약의 발색이 적철광 또는 Fe₂O₃의 화합물 중 마그네슘 페라이트에 의한 것으로 예상하였다. 그 밖에 Oonishi⁴⁾는 이 유약의 특징으로 산화철 양이 많고 광화제인 골회로 인하여 붉은 매트유가 된다고 하였으며, Kojima 등⁵⁾은 철분의 발색이 골회에 포함되는 인산분과 반응하여 적색으로 발색한다고 하였다. Takashima⁶⁾는 골회와 산화철을 다량 포함하는 결정유의 조합을 제시하면서 이 때 생성되는 적색의 결정을 hematite 혹은 인산알카리토류염의 결정(4CaO · 3(Mg · Fe)O · 5P₂O₅)과 같은 결정일 수도 있다고 하였다. 이들은 모두 유조합의 특수성에서 본 추측의 범위를 벗어나지 못하며 지금까지 철적유에 생성된 결정상을 밝힌 연구는 없었다.

철적유를 언급한 문헌을 통하여 이 색유의 조합비를 살펴보면, 일정량의 Ca, Mg, Fe 및 P 성분을 함유한 유약에서 적색을 발색한다는 점이 공통적으로 확인된다.³⁻⁷⁾ 따라서 고온 산화 소성 철적유의 주된 성분은 Al₂O₃, SiO₂, K₂O, Na₂O, CaO, MgO, P₂O₅ 및 Fe₂O₃이다.

석회유, 석회마그네시아유 및 석회바륨유를 기초유로 한 철적유의 조합 범위에서 적색 발색에 직접 관여하는 magnesioferrite는 석회마그네시아유에서만 동정되었다.⁸⁾ 이것은 적색 또는 갈색의 결정상으로 유조합 상 whitlockite

[†]Corresponding author : Byungha Lee
E-mail : lbh@mju.ac.kr
Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

계 결정이 생성되지 않을 때에는 비록 석회마그네시아유계일지라도 이 결정상은 나타나지 않았다.⁸⁾

철적유의 발색에는 whitlockite계 결정과 magnesioferrite가 함께 존재해야 하며, 급랭 실험의 결과에 따르면 whitlockite계 결정은 magnesioferrite보다 먼저 생성되었다.⁹⁾ 따라서 본 논문은 이 두 종류의 결정에 초점을 맞추어 시약급의 원료를 사용하여 두 가지 가능성있는 whitlockite계 결정을 합성하고 그 치환 실험을 통하여 이것과 magnesioferrite의 관련성을 밝히고자 하였다.

여기서 합성한 두 가지 whitlockite계 결정은 Calcium Iron Phosphate : $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 및 Sodium Calcium Magnesium Phosphate : $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ 이다.

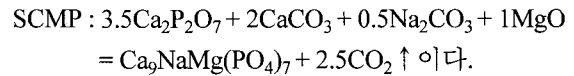
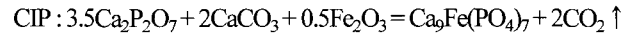
2. 실험 방법

Whitlockite계 결정인 $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 및 $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ 를 각각 화학당량으로 조합하였다. 출발 원료는 Table 1에 나타났다. 이하 본문에서는 $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 를 CIP로, $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ 를 SCMP로 표시한다.

Table 1. Starting Materials Used Throughout This Study

Starting material	Note
Calcium phosphate	Sam-jo Co., Korea,
Calcium carbonate	Yakuri Chemical Co., Japan, First grade
Sodium carbonate	Kanto Chemical Co., Japan, First grade
Magnesium oxide	Taisho Chemical Co., Japan, First grade
Ferric oxide	Duksan Chemical Co., Korea, First grade

각 화합물의 조합식은,



조합한 원료를 유발로 2시간 혼합한 뒤, $\Phi 28.55$ mm의 mold를 사용하여 각 10 g의 시료를 4000 Kg/cm^2 로 가압 성형한 디스크를 전기로에서 산화분위기로 소성하였다. 이 때 최고 온도는 1250°C 로 이 온도에서 1시간 유지시켰으며 총 소성시간은 약 7시간이었다. X-선 회절 분석으로 CIP와 SCMP가 합성된 것을 확인하였으며 그 결과는 Fig. 1과 같다. 그 JCPDS 카드 상의 격자정수는 Table 2와 같다. Lazoryak 등¹⁰⁻¹²⁾은 whitlockite계의 여러 결정상은 산소 격자의 파괴없이 서로 치환이 가능하다고 하였다.

Table 2. Crystallographic Data and Colour of Whitlockite-like Crystals

	CIP	SCMP
	$\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$
System	Rhombohedral	Rhombohedral
Space group	R3c(161)	R3c(161)
Unit-cell parameters	a(Å)	10.3382(2)
	c(Å)	37.125(1)
	C	3.5911
	Z	6
Colour	grayish red	white

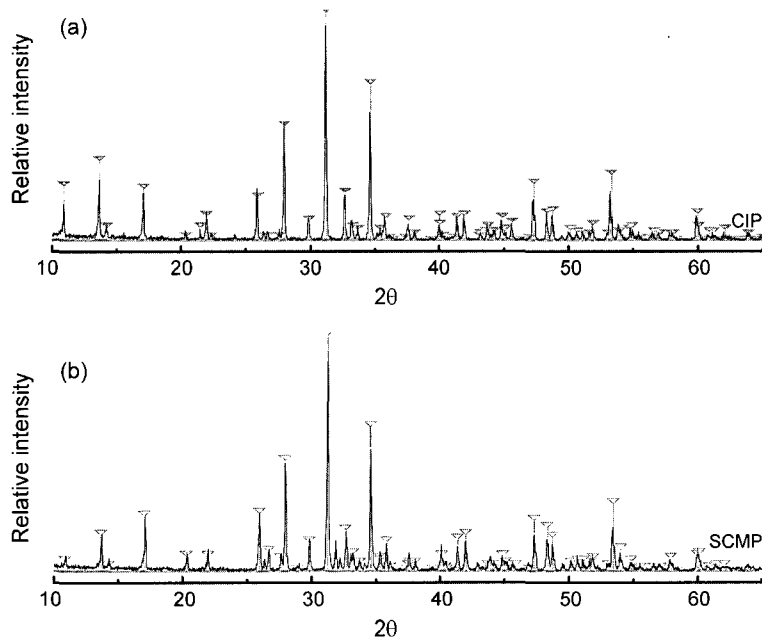


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of synthetic whitlockite-type crystals.

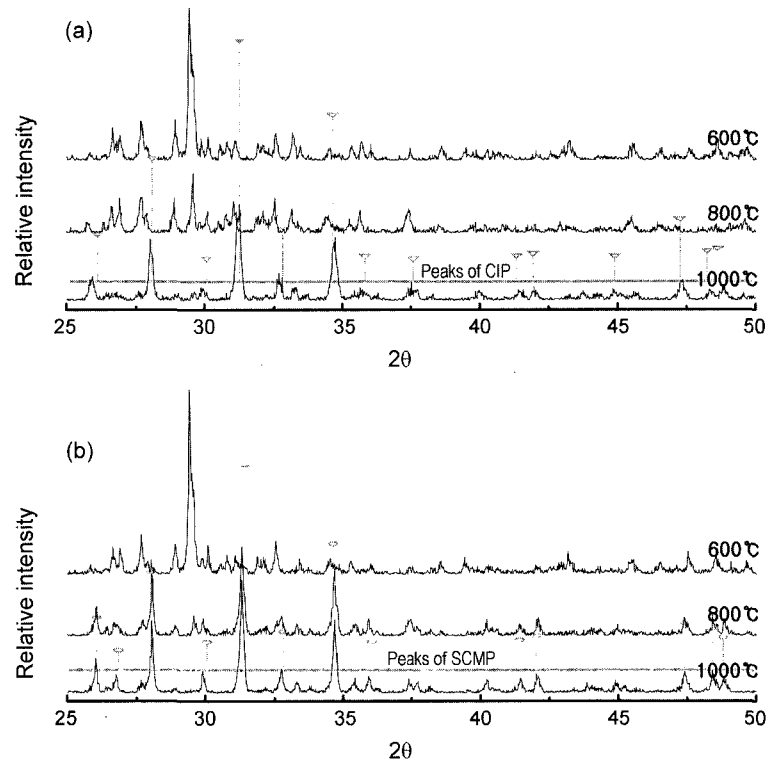


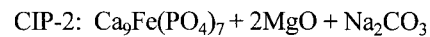
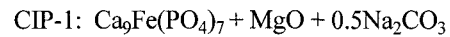
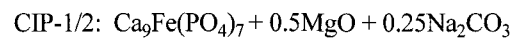
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of whitlockite-type crystals at various calcination temperature; (a) CIP and (b) SCMP.

치환실험에 앞서 CIP와 SCMP가 각각 어느 온도에서 합성되는가를 살펴보았다. 위와 같은 조합으로 만든 페렛을 600°C, 800°C, 1000°C에서 요출한 뒤 급랭하여 각 온도에서 생성된 결정상을 X-선 회절 장치로 측정하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 이 그림에서 CIP의 결정상은 1000°C에서 나타나고 있다. SCMP의 결정상은 800°C에서 확실하게 관찰되었으며 이 온도에서 이미 whitlockite계 결정상이 안정적으로 생성되었다는 것을 알 수 있다. 그리고 이 온도에서 생성된 결정상은 CIP의 1000°C에서 나타난 결정상보다 피크 강도가 강하게 나타나고 있다.

유약의 급랭 실험을 통하여 철적유에서는 유약이 용융하기 전에 이미 whitlockite계 결정상이 나타나고 있었다.⁹⁾ 철적유의 조성 성분에서 볼 때 생성 가능한 whitlockite계 결정은 CIP와 SCMP로 철적유에 생성된 것이 그 중에서 어느 것인가를 확인하려고 하였다. 그러나 철적유의 열반응 과정에서 whitlockite계 결정상이 나타난 온도가 1050°C였기 때문에 이 실험의 결과만으로는 두 결정 중에서 실제로 철적유 안에 생성되는 whitlockite계 결정을 구별하지는 못하였다.

치환실험을 위하여 합성하여 분말화한 CIP 및 SCMP의 각각에, 조성 상 마그네슘과 나트륨 성분이 없는 CIP에는 Na₂CO₃와 MgO를, 그리고 철 성분이 없는 SCMP에 대해서는 산화제2철을 다음과 같이 첨가하였다.

CIP 중 철에 대한 마그네슘과 나트륨의 치환



SCMP 중 마그네슘과 나트륨에 대한 철의 치환



이들 분말을 볼밀로 혼합한 뒤 각 5 g을 $\Phi 28.55$ mm의 mold를 이용하고 가압 성형하여 만든 페렛을 최고온도 1250°C로 산화 소성하여 로내에서 실온까지 방랭한 뒤 다시 분말화하였다.

얼처리한 시료의 색상은 UV-Vis spectrometer(UV-2401pc, Shimadzu, Japan)로 표준광원 C를 사용하여 380 - 780 nm의 범위에서 측정하였다. 결정상은 X-선 회절 장치(MAXima-X, XRD-7000, Shimadzu, Japan, CuK α ₁, $\lambda=0.1540598$ nm)로 실온에서 측정하였다. 이때 결정화도 측정을 위해 사용한 내부 표준 시료는 10 wt%의 MgO로, 회절선으로서 (200), $d=2.11$ Å을 사용하여 분석하였다. 비교한 Ca₉Fe(PO₄)₇의 회절선은 (404), $d=2.18$ Å, Ca₉NaMg(PO₄)₇의 회절선은 (404), $d=2.18$ Å이었으며, 측정 범위는 40~45°이고 측정 속도는 분당 1°였다.

Table 3. Colour Analysis of Calcinating Compounds

Sample	(H)	(V)/(C)	L^*	a^*	b^*	Colour difference	
						Reference	ΔE
CIP	1.7YR	6.2/2.1	63.64	7.16	8.45	SCMP1	23.37
CIP-1/2	2.9YR	4.5/4.3	46.87	14.86	19.03	"	13.24
CIP-1	4.7YR	5.4/6.3	55.61	17.55	31.80	"	3.64
CIP-2	5.0YR	5.4/6.6	55.90	18.14	34.20	"	6.07
SCMP	1.6Y	9.1/1.0	91.77	-0.19	7.51	"	44.70
SCMP-1/2	4.1YR	5.4/5.8	56.13	17.11	28.22	"	0.00
SCMP-1	2.2YR	4.7/4.6	48.39	16.21	19.47	"	11.72
SCMP-2	7.9R	3.9/2.7	40.38	12.41	8.00	"	26.06

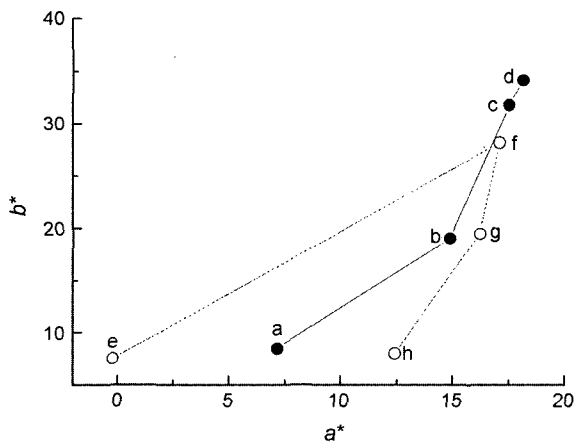


Fig. 3. The a^* and b^* values of samples; a:CIP, b:CIP-1/2, c:CIP-1, d:CIP-2, e:SCMP, f:SCMP-1/2, g:SCMP-1, h:SCMP-2.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성물의 색상

CIP와 SCMP의 색상 분석 결과를 Table 3과 Fig. 3에 나타냈다.

산화제2철이 첨가되지 않은 SCMP는 약한 황색을 띠는 백색이며, CIP는 황색을 띠는 적색을 나타내고 있다. CIP와 SCMP의 치환 실험을 한 시료의 색상 변화를 살펴보면, CIP는 첨가한 마그네시아와 산화나트륨의 양이 증가함에 따라 채도가 높아지고 있다. 이에 비해 백색이던 SCMP는 산화제2철 양의 증가에 따라 황적색이 되었다가 암적색이 되었다. 이 때 SCMP의 반량치환 시편 SCMP-1의 색상은 CIP 전량치환의 시편 CIP-2와 유사한 색상($\Delta E_F = 3.64$)으로 나타났다. 이들 색상은 철적유에서 나타난 것과 같은 YR계의 적색이었으나 철적유보다는 황색도가 강하다.

3.2. 결정상 분석

Fig. 1에서 CIP와 SCMP의 X-선 회절 패턴은 서로 매우 유사하다. 이 실험에서 CIP와 SCMP의 구별짓는 피크

는 주피크와 제2피크 사이의 피크로, SCMP에서는 CIP에서는 볼 수 없는 피크가 일관되게 존재하나 이 피크의 정체는 확인할 수 없었다. 또 2θ 26° 를 전후한 세 개의 연속된 피크의 형태에서도 차이점을 보인다.

CIP에 대하여 MgO와 Na_2CO_3 를 첨가한 시료에 대한 XRD 분석의 결과는 Fig. 4(a)에 나타났다.

그 결과, X-선 회절 패턴의 피크는 반량치환 시편 CIP-1/2는 CIP와 전량치환시편 CIP-1의 중간물로 보인다. 분석 결과에서 CIP에 대한 MgO와 Na_2CO_3 첨가량의 증가에 따라 피크 패턴이 변하고 있음을 알 수 있다. 예를 들면 Miller index가 1 1 2에서 3 1 1로 이동하고 있으며 2 2 0이 새로 나타나고 있다. 이것은 magnesioferrite의 주피크이다. CIP-1/2은 CIP와 magnesioferrite와 관련된 피크를 제외하면 크게 변하지 않았다. CIP-1의 경우, $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7 + \text{MgO} + 0.5\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7 + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 화학식 상으로는 Fe_2O_3 가 생성되어야 한다. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 X-선 회절 패턴이 magnesioferrite와 유사하다는 점에서 이들 조건을 만족하지만 시료가 고온으로 처리되었다는 점에서 이것이 존재하기는 어렵다. 따라서 이때 나타난 것은 magnesioferrite일 것이다. 이 치환 반응 과정에서 첨가한 MgO 성분의 Mg^{2+} 와 CIP 결정 안에 있던 Fe^{3+} 가 치환되어 magnesioferrite를 생성하는 것이라고 생각된다. 또 Miller index도 1 1 2에서 3 1 1로 이동하고 있으며 2 2 0이 생성되고 있다. CIP-1/2는 CIP와 magnesioferrite와 관련된 피크를 제외하면 크게 변하지 않았으나, CIP-1은 피크의 주된 형태가 Figs. 1이나 2의 SCMP의 형태와 유사해졌다. 이것은 2θ 가 $31\sim 33^\circ$ 에서 두드러진다. 이 사실에서 보아 CIP의 Fe^{3+} 가 Mg^{2+} 로 치환되어 SCMP에 보다 가까워진 것으로 판단된다.

SCMP에 대한 Fe_2O_3 첨가에 대한 X-선 회절 분석의 결과는 Fig. 4(b)와 같다.

그 결과, SCMP의 Na^{1+} 과 Mg^{2+} 가 화학식 상 Fe^{3+} 에 의해 전량 치환되기 전인 $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7 + 0.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ 일 때 이미 magnesioferrite가 생성되고 있다. 이 시료의 경우에서도 화학식 상으로는 Fe_2O_3 이며 분석의 결과 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의

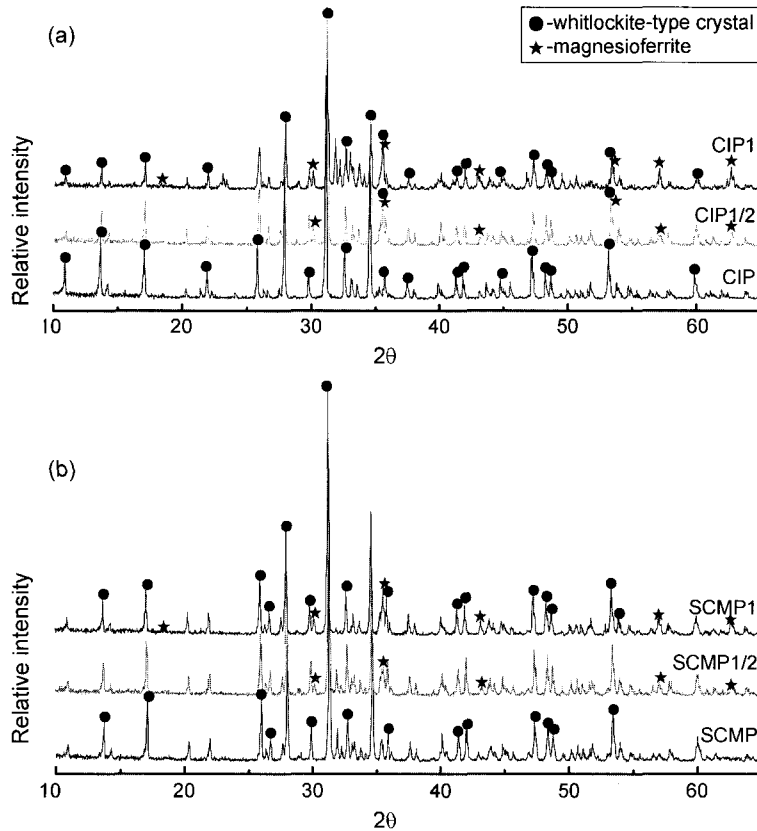


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of substitution compounds of whitlockite-type crystals; (a) CIP and (b) SCMP.

회절 패턴과도 같지만 이 시료가 고온 처리된 것이므로 이 가능성은 배제될 수밖에 없다. 따라서 magnesioferrite는 첨가한 MgO 성분의 Mg^{2+} 와 CIP 결정 안에 있던 Fe^{3+} 가 치환되는 과정에서 생성되었을 것이다. 또 Miller index도 CIP에 대한 실험 결과처럼 1 1 2에서 3 1 1로 이동하고 있으며 2 2 0도 생성되고 있다. 반량치환 시편 SCMP-1/2는 SCMP와 magnesioferrite과 관련된 피크를 제외하면 크게 변하지 않았으나, 전량치환 시편 SCMP-1은 피크의 주된 형태가 Fig. 1이나 Fig. 3(a)에서 보듯이 CIP의 형태와 유사해졌다. 이것은 2θ가 31~33°에서 두드러진다. 이 사실에서 보아 SCMP의 Fe^{3+} 가 Mg^{2+} 로 치환되어 CIP에 보다 가까워진 것으로 판단된다.

위 실험의 결과에서 알 수 있듯이 whitlockite계의 화합물은 치환 전이나 치환 후의 결정의 주피크는 거의 변화가 없다. 그러나 주피크와 제2피크 사이의 피크 패턴의 변화는 CIP의 치환 실험의 결과는 SCMP형으로, 반대로 SCMP의 치환 실험의 결과는 CIP와 유사한 형태로 변하고 있다. 철적유에서 이 피크 부분의 결정을 동정한 Fig. 5에서 철적유의 피크는 SCMP와 유사하다는 것을 알 수 있다. 이 점은 철적유에서는 CIP의 Fe^{3+} 가 유리 매트릭스 중의 Mg^{2+} 와 치환될 가능성이 높다는 것을 시사한다.

이 연구에서 철적유에서 생성되는 whitlockite계 결정이

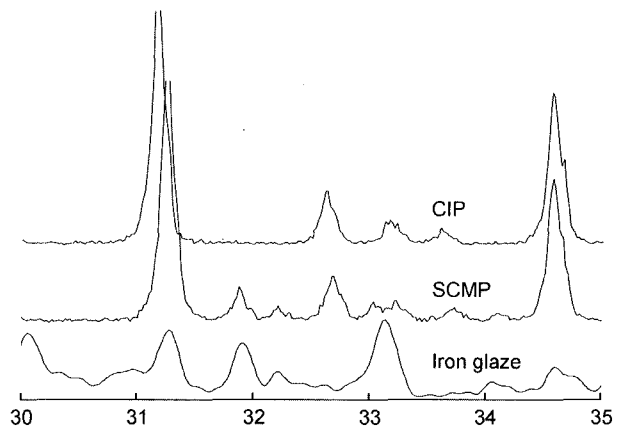


Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of substitution compounds of whitlockite-type crystals and iron red glaze.

CIP와 SCMP 중의 어느 것이라 단정할 수는 없었지만, 다음과 같은 가설을 세울 수는 있을 것이다.

철적유의 독특한 주황색의 발색은 유약 중에 CIP와 같은 인산철 혹은 SCMP와 같은 인산마그네슘 화합물이 생성된 다음, 이 결정과 유리 매트릭스 안에 존재하는 Fe^{3+} 성분이나 Mg^{2+} 와 Na^{+} 성분의 치환 과정에서 $MgFe_2O_4$ 을

형성하고 이것이 유약이 고화될 때까지 증가하여 나타나는 것으로, 주홍반분유는 균일한 철적유가 되는 중간적 단계라고 생각된다. 만일 그렇다면 Kato 등³⁾의 실험에서 MgO와 ZnO의 치환실험의 결과 Zn이 Mg를 대신할 수 없었던 이유가 설명될 수 있다. 마찬가지로 유약에서 일정량의 마그네슘 성분이 철적유의 발색에 있어서는 반드시 필요하게 된다.

Fe와 Mg는 이온반경의 크기가 비슷하고 동량치환이 가능한 원소들이다. 그리고 $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 의 경우 고온의 산화환원반응에서도 산소격차는 파괴되지 않은 채 Fe 자리에서만 산화환원반응이 일어난다.¹⁰⁻¹²⁾ 본 실험의 X-선 회절 분석의 결과에서도 whitlockite계 결정상은 Mg, Na나 Fe 성분이 추가되어도 피크의 주된 형태나 상대 강도에 큰 변화가 없었다. 따라서 결정 격자의 형태를 유지한 채 이들 원소가 치환되는 것으로 판단된다.

철적유의 X-선 회절 분석 상의 특징은 특히 3.1.1면의 피크가 크게 성장하는 것이다. 이 피크는 magnesioferrite의 주피크로 이 피크가 나타난 시편은 주황색의 발색이 뚜렷하다.⁸⁾

철적유의 1250°C에서 급랭한 시편과 자연 냉각한 시편에 대한 분석 결과⁹⁾에서 알 수 있듯이 유약 중에서는 magnesioferrite 결정이 냉각과정에서 성장하고 특히 3.1.1면의 제1피크의 강도가 현저하게 강해지고 있다. 따라서 철적유의 발색에 관여하는 magnesioferrite는 소성 과정에서 whitlockite계 결정의 생성과 그 결정상의 치환에 의해 새로이 생성된 것이라고 생각된다.

4. 결 론

고화도 산화 소성 철적유는 whitlockite계 결정의 주성분인 인산칼슘과 magnesioferrite의 주성분인 마그네슘과 철 성분이 함께 존재하는 유약에서 발색이 가능하다. 철적유의 성분 조성에서 생성 가능한 whitlockite계 결정은 $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ 과 $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 이다. 본 실험에서는 철적유에서 확인되었던 magnesioferrite 결정의 기원을 whitlockite계의 결정의 치환 실험을 통하여 제시하고자 했다. 그 결과 whitlockite계 결정의 치환 과정에서 magnesioferrite가 생성되고 있었다. 유약 속에 생성된 magnesioferrite는 whitlockite계 결정 $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ 과 $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 이 열반응 중에 유약 중의 Fe^{3+} 및 Mg^{2+} 와 Na^{1+} 이 상호 치환하여 그 조성 변화를 일으키는 과정에서 생성된다고 생각되며, magnesioferrite는 유약이 용융하기 전에 이미 생성된 whitlockite

계 결정이 magnesioferrite의 조핵제로 작용하는 것으로 생각된다. whitlockite계 결정 중 어느 것이 magnesioferrite의 조핵제로 작용하는 것인지에 대해서는 $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ 는 $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 보다 약 200°C 정도 낮은 800°C에서 결정화되는 것으로 보아 전자일 가능성이 높지만, 실제로 철적유의 열반응 과정에서 이 결정상이 나타난 온도는 1050°C였으므로⁹⁾ 현 단계에서는 이들 중 어느 것이 magnesioferrite의 조핵제로 작용하는 지를 단정할 수는 없으며, 이 두 화합물이 공존할 가능성도 배제할 수 없다.

REFERENCES

1. E. Ozel and S. Turan, "Production and Characterisation of Iron-Chromium Pigments and their Interactions with Transparent Glazes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 2097-104 (2003).
2. F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, and T. Manfredini, "Syntheses of Fe_2O_3 /Silica Red Inorganic Inclusion Pigments for Ceramic Applications," *Mater. Res. Bull.*, **33** [5] 723-29 (1998).
3. E. Kato and I. Choshi, (in Jpn.), *Reports of National Industrial Research Institute of Nagoya*, **14** 309-14 (1965).
4. S. Oonishi, Tougeino Yuuyaku-Riron to Tsousei no Jissai (in Jpn.); p. 211 Rikougakushya, 2000.
5. H. Kojima and A. Tsutsumi, Tougei no Saishyokugihou (in Jpn.); p. 95 Rikougakusha, 1998.
6. H. Takashima, Shyukou no Toujiki-Sono gihou (in Jpn.); Ningen to Rekishisha, 2000.
7. Y. Shiraki, Yuuyaku to Sono Ganryo (in Jpn.); p. 117, Gih.d. 1968.
8. W. Park and B. Lee, "Coloration Mechanism of Hard Oxidizing Fire Iron Red Glaze (Part 2)-The Relation among Coloration, Glaze Composition and Formed Crystals (in Jpn.)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113** [2] 161-65 (2005).
9. W. Park and B. Lee, "Coloration Mechanism of Hard Oxidizing Fire Iron Red Glaze (Part 2)-Coloration and Crystallization with Variation of Temperature during Firing (in Jpn.)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113** [3] 232-35 (2005).
10. B. I. Lazoryak, V. A. Morozov, A. A. Berik, S. S. Khasanov, and V. S. Shekhtman, "Crystal Structures and Characterization of $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ and $\text{Ca}_9\text{FeH}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$," *J. Solid State Chem.*, **122** 15-21 (1996).
11. B. I. Lazoryak, T. V. Strunenkov, V. N. Golubev, E. A. Vovk, and L. N. Ivanov, "Triple Phosphates of Calcium, Sodium and Trivalent Elements with Whitlockite-Like Structure," *Mater. Res. Bull.*, **31** [2] 207-16 (1996).
12. B. I. Lazoryak, V. A. Morozov, M. S. Safonov, and S. S. Khasanov, "Redox Reactions in Double Calcium and Iron Phosphates," *Mater. Res. Bull.*, **30** [10] 1269-75 (1995).