

## Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 소결 및 광학 특성

김진호<sup>1,a</sup>, 백승우<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 경북대학교 신소재공학부

<sup>2</sup> (주) 맥테크 부설 기술연구소

### Sintering and the Optical Properties of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Jin-Ho Kim<sup>1,a</sup> and Seung-Woo Baik<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science & Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

<sup>2</sup> R&D Center, Maxtech Co., Ltd., Daegu 42702, Korea

(Received July 25, 2016; Revised August 24, 2016; Accepted August 24, 2016)

**Abstract:** Alumina added with Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> up to 7.5 cat% of Mn was prepared by conventional ceramic processing, and the sintering behavior and the optical properties of which were studied as functions of Mn content. Densification and grain growth of alumina were enhanced by Mn addition up to 0.75 cat% but was leveled off at higher concentrations. XRD revealed that Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>(galaxite) was formed as a second phase in the specimens with more than 0.75 cat% of Mn. Thus it is believed that either the solid solution effect of Mn or the Zener effect of Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> becomes predominant in the sintering of Mn-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> according to the additive concentration. UV-VIS reflectivity(SCI) spectra of Mn-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consisted of smooth bottoms in 300~550 nm wavelength range and plateaus at wavelengths longer than 650 nm. The reflectivity spectrum continuously moved downward, and the specimen color became darker and thicker with increasing Mn content. The CIELAB color change with respect to standard white was also dependent on the amount of Mn added:  $\Delta L^*(D65)$  negatively increased and  $\Delta E_{ab}^*(D65)$  positively increased with increasing Mn content, probably due to Mn substitution to Al and/or the mixing effect of black Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> as a second phase.

**Keywords:** Alumina, Densification, Grain growth, Manganese, Reflectivity, Color change

#### 1. 서 론

대표적인 전통 요업원료인 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 높은 기계적 강도와 경도, 뛰어난 화학적 및 열적 안정성을 가지므로 순수한 소결체로서 기계, 화학 및 의료분야의

다양한 구조물 및 부품으로 응용됨은 물론 각종 첨가제를 소량 첨가한 소결체는 적층 회로기판, 전기절연 소체, 조명부품 등 전기 및 광학 분야로 그 응용의 폭이 넓어지고 있다 [1,2].

알루미나의 광학 밴드갭은 ~8.3 eV로 커서 UV-VIS 영역의 모든 전자기파를 투과시키므로 단결정은 무색 투명하고 소결체는 흰색을 띤다. 알루미나에 특정 천이 원소를 도핑하여 특유의 색상을 띠게 하는 제조기법이 예전부터 보편적으로 이용되어 왔고, 이것이 Al<sup>3+</sup> 자리에 치환된 천이금속 이온의 3d 전자궤도가 코런덤 구

a. Corresponding author; [jihkim@knu.ac.kr](mailto:jihkim@knu.ac.kr)

조 내의 결정장에 의해 다중 분리됨에 기인함이 단결정을 이용한 분광분석에 의해 밝혀진 바 있다 [3-6]. 비슷한 시기에 천이원소를 도핑한 알루미늄의 점 결함과 치밀화 기구에 관한 일련의 연구 결과가 보고된 바 있으나, 아직까지 결함 구조에 관한 확정적인 결론에는 이르지 못하였다 [7-9].

지금까지의 연구는 주로 천이원소의 첨가가 알루미늄의 결함 구조 및 광학 밴드구조와 같은 물리화학적 특성에 미치는 영향을 조사한 것으로, 재료공학의 측면에서 천이원소의 첨가량에 따른 알루미늄 소결체의 치밀화, 입성장, 광 반사율, 색차 등에 미치는 영향을 체계적으로 조사 보고한 예는 찾아보기 어렵다. 이러한 관점에서 우리는 각종 천이원소를 단독 또는 복합 첨가한 알루미늄 세라믹스의 소결 및 광학 특성을 조사하여 그 상관성을 규명하는 일련의 연구를 수행하였다. 본 논문에서는 천이원소로 Mn을 단독 첨가한 알루미늄에 관한 연구 결과를 보고하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편 제작

시약급의  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (>99.9%, Showa Denko Co.)와 이에 0.2~5.0 mol%의  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ (>99.5%, TOSOH)를 첨가한 계 6종의 시편을 전통 세라믹 제조기법으로 제작하였다.

표 1에 Mn 첨가 시편의 조성 및 명칭, 그리고 소성 조건을 정리해 나타내었다. 천이원소의 도핑 효과를 정량화하기 위해 첨가량을 양이온 농도 백분율(cat%)을 병기해 나타내었다.

**Table 1.** Composition and sintering condition of Mn-doped alumina specimens abbreviated to AMxx.

Specimens	mol% Mn (cat%)	Sintering condition
AM02	0.2 (0.3)	1,200~1,500°C-2 h (in air)
AM05	0.5 (0.75)	
AM10	1.0 (1.5)	
AM20	2.0 (3.0)	
AM50	5.0 (7.5)	

소정의 비로 칭량한 100 g의 원료를 YTZ 볼(5 mm  $\phi$ ), 증류수와 함께 PE 용기에 넣고 10시간 습식 혼합, 건조, 700°C로 하소 후 PVA 수용액을 첨가해 제거

함으로써 과립을 만들었다. 과립을 실린더 금형에 넣어 196 MPa로 프레스 가압하여 15 mm $\phi$ ×4 mm의 디스크로 성형하였다. 성형체를 탈지한 후 알루미늄 도가니에 담아 사각로에 넣고 1,200~1,500°C로 공기 중에서 2시간 소결 후 로냉하였다.

### 2.2 특성 분석

소결 시편의 양면을 평면 가공한 후 치수법 및 아르키메데스법을 이용하여 밀도를 측정하였다. 시편의 상 분포 및 X-선 밀도는 유발로 곱게 분쇄한 후 각각 분말 X-선 회절기(XPERT-PRO, Phillips)로 측정된 회절 패턴으로 상 분포를 확인하고, 코런덤 구조의 주요 피크의 정밀 측정 결과를 Cohen의 기법으로 처리해 격자상수를 결정하였다 [10]. 시편의 미세구조는 거울 면으로 연마 후 소결 온도보다 100~150°C 낮은 온도에서 열 에칭하여 FE-SEM (JSM-6701F, JEOL)의 SEI/BEI 모드로 관찰하였다. 결정립 평균 크기는 단선 교차법으로 구한 미세구조 확대 사진 상의 평균 단선 길이에 상수 1.5를 곱한 후 이미지 확대 비율로 나누어 구하였다 [11]. 거울 면 연마한 시편 단면을 슬라이드 글라스 위에서 #3000 다이아몬드 풀로 재연마하여 낮은 정반사율을 유지하는 표면 조도로 맞춘 후 적분구를 적용한 UV-VIS 분광분석기(Evolution 220, Thermo Sci.)로 300~800 nm 범위에서 전반사율을 측정하였다. 분광 광도계(cm-2500d, Konica Minolta)를 이용해 CIELAB의 색차 방정식(CIE 1976)에 따른 표준 시편(white)에 대한 시편의 색차  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ 를 구하여 색 좌표를 비교하였다. 이때 광원은 Xe-램프와 적분구에 의한 색온도 6,504 K인 daylight D65이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 치밀 화와 미세구조

그림 1에 AMxx 시편의 치밀화 거동을 나타내었다. 순수한 알루미늄(A)과 비교하여 Mn을 첨가한 시편(AMxx)의 치밀화는 첨가량 증가와 함께 현저한 증가를 나타내었다. 소결 온도 1,400°C에서는 순수한 알루미늄의 상대 밀도 82%에 대해 Mn의 첨가량 0.75 cat%까지 97%로 증가한 후 더 이상 첨가하여도 상대 밀도 변화는 일어나지 않았다. 1,500°C 소결에서는 모든 시편의 상대밀도가 97~98%로 포화되었다.

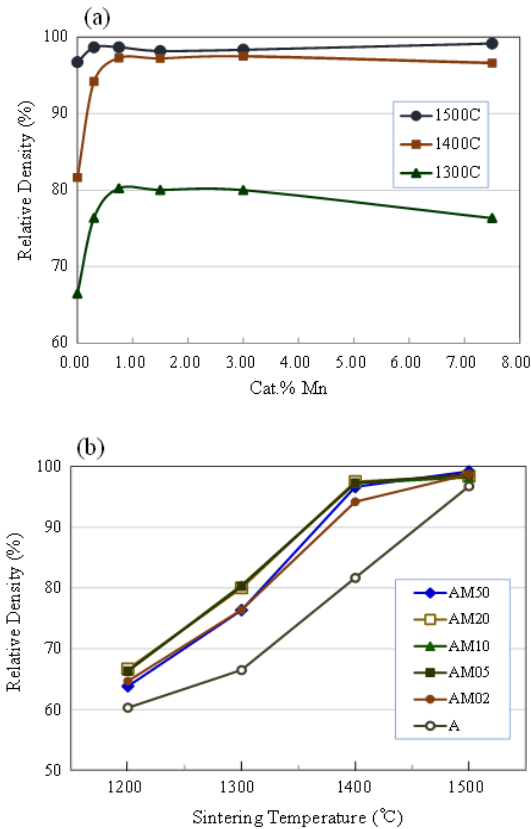
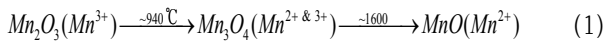


Fig. 1. Density of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of (a) the amount of Mn added and (b) sintering temperature.

천이원소인 Mn의 산화물을 공기 중에서 가열하면 온도에 따라 그 가수 즉 산화 상태가 변화한다 [12].



따라서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 첨가된 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 700°C로 하소 중 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 산화한 후 소결 과정에서 Mn<sup>3+</sup>→Mn<sup>2+</sup>의 부분적인 환원이 진행될 것이다. 기존의 보고에 따르면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 치밀화는 입계 확산에 의해 주도되며 이는 Mn을 도핑하여도 변하지 않는다 [8,13]. 한편 그림 1에 보듯이 치밀화 속도가 Mn의 첨가량 증가에 따라 증가하는 것은 Al<sup>3+</sup> 자리에 치환된 Mn<sup>2+</sup>(Mn<sub>Al</sub><sup>2+</sup>)을 전하 보상하기 위해 형성될 것이 예상되는 산소 공공(V<sub>O</sub>)의 농도가 증가하여 산소 이온의 입계 확산을 촉진하기 때문인 것으로 추정된다.

그림 2에 1,500°C로 소결한 AM-시편의 XRD 패턴을 나타내었다.

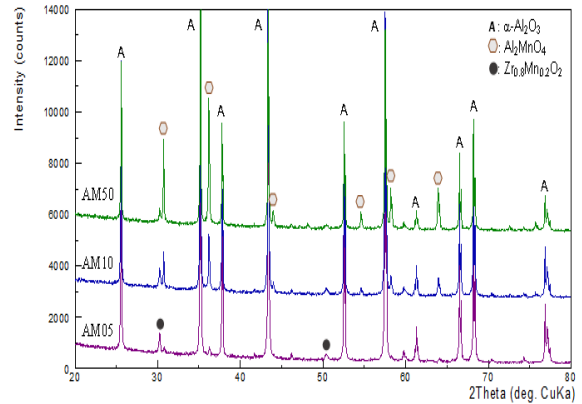


Fig. 2. XRD patterns of Mn-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered at 1,500°C for 2 h in air.

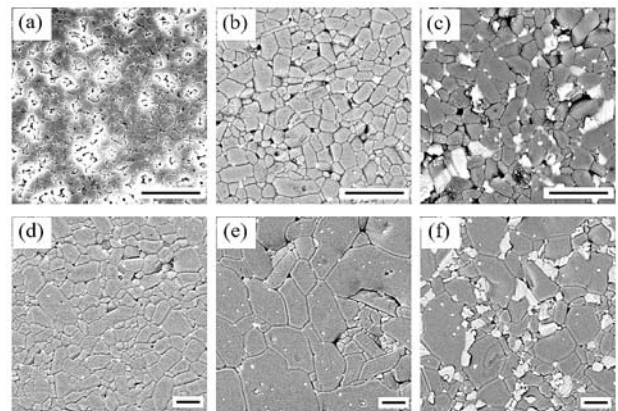
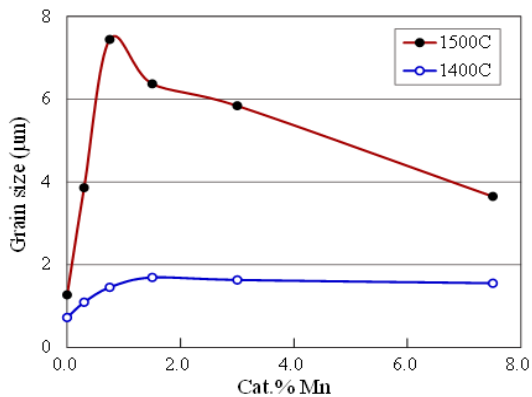


Fig. 3. Microstructures of Mn-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered at (a-c) 1,400°C and (d-f) 1,500°C for 2 h in air. The amounts of Mn added are: (a, d) 0.0; (b, e) 0.75; (c, f) 3.0 cat% (bar=5 μm).

시편에서 확인되는 Zr<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>1.8</sub> (ICDD 01-077-2157)는 원료 혼합 시 불의 마모로 혼입(~0.2 wt%)된 ZrO<sub>2</sub>와 첨가제 Mn 산화물의 화합물로 알루미늄의 소결 및 광학 특성에 유의한 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. Mn의 첨가량 0.75 cat% 이상에서 Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> (galaxite, ICSD 98-015-7282)가 생성됨이 확인되었으며, 그 양은 Mn의 첨가량이 많아질수록 증가하였다. Rietveld 정밀화 처리의 결과 모든 조성에서 모상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 단위정 크기는 오차 범위에서 동일하였다. 산소 8면체 내에서의 Mn<sup>2+</sup>와 Mn<sup>3+</sup>의 이온 반경이 각각 0.83 nm 및 0.69 nm로 Al<sup>3+</sup>의 이온 반경(0.54 nm)보다 크므로 Mn이 Al 자리에 치환 첨가될 경우 단위정



**Fig. 4.** Effects of the sintering temperature and the amount of Mn added on the grain growth of alumina.

크기가 증가할 것이 예상되지만, Mn의 고용 한계가 0.5 cat% 이하로 낮아 그 증가 폭이 오차 범위 내에 포함된 것으로 판단된다 [14].

그림 3에 1,400°C와 1,500°C로 소결한 AMxx 소결체의 미세구조를 나타내었다. 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입계에 분포된 미세한 입자는 원료 혼합 과정에서 볼의 마모에 의해 소량 혼입된 Zr(Mn)O<sub>2</sub>이다. 한편 Mn의 첨가량 0.75 cat% 이상에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입계에 BEI에서 밝게 보이는 2차상이 산재하였다. 이 2차상은 고용 한계 이상으로 첨가된 Mn이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 만든 Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>임을 그림 2의 XRD 분석 결과 확인할 수 있었다. 2차상의 부피 분율은 Mn의 첨가량이 증가할수록 커짐을 볼 수 있다.

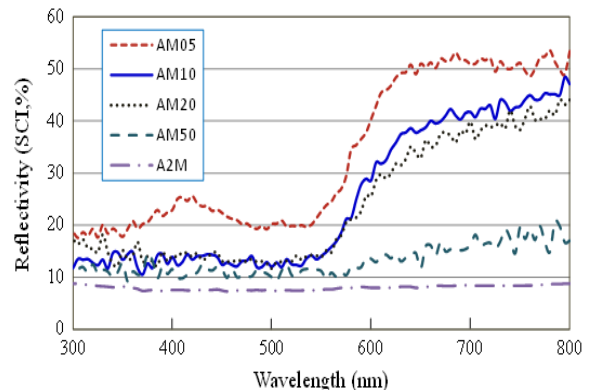
그림 4에 1,400°C 및 1,500°C로 소결한 AMxx 시편의 모상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평균 입자 크기를 나타내었다. 소결 온도 1,400°C에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평균 입자 크기는 Mn의 첨가량 1.5 cat%까지 완만하게 증가한 후 더 이상 첨가하여도 1.6 µm 전후의 크기로 일정한 값을 나타내었다. 이에 반하여 소결 온도 1,500°C의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평균 입자크기는 Mn이 첨가되지 않았을 때의 1.3 µm에서 첨가량 0.75 cat%의 7.4 µm까지 크게 증가한 후 7.5 cat%의 3.7 µm까지 연속적으로 감소하였다.

소결 온도 1,400°C에서의 입성장은 그림 1(b)의 치밀화와 유사한 경향을 보인다. 즉 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 소결 초기단계에서 입성장이 거의 일어나지 않는 데 비해 Mn을 첨가한 시편에서는 치밀화가 촉진되어 소결 중기단계에 들어서고 이때 형성된 입계를 경유한 입계 확산에 의한 입성장과 입자간 포켓에 기공이 자리 잡

는 과정이 동시에 진행된다 [15]. 소결 온도 1,500°C에서는 모든 조성 시편이 소결 후기단계에 접어들어 밀도는 포화되고 입계 이동에 의한 입성장이 진행된다. 이때 Mn의 첨가로 입계에서의 산소 이온의 확산이 촉진되어 첨가량 0.75 cat%까지 현저한 입성장 촉진효과가 일어난다. 그러나 그 이상 Mn을 첨가하면 Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>가 생성되어 입계에 2차상으로 분포하고, 이것이 입계 이동을 방해하는 효과(Zener effect)에 의해 Mn의 첨가량이 증가함에 따라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평균 입자 크기는 연속으로 감소한다 [16].

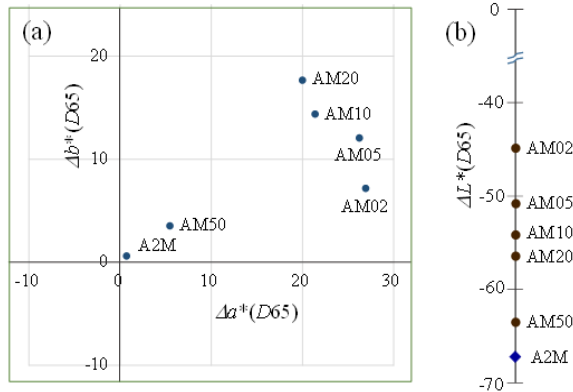
### 3.2 광학적 성질

그림 5에 1,500°C로 소결한 AMxx 시편의 UV-VIS 광 반사율(SCI, %) 스펙트럼을 나타내었다. 비교를 목적으로 순수한 Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>의 1,400°C 소결체의 스펙트럼을 함께 나타내었다.

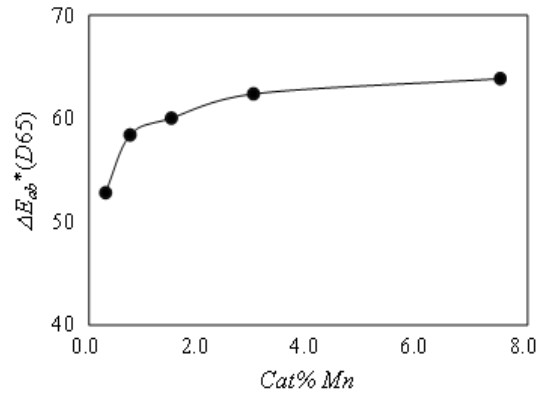


**Fig. 5.** Reflectivity(SCI, %) spectra of Mn-added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered at 1,500°C for 2 h in air (A2M=Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>).

그림에는 나타나지 않았으나 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반사율 스펙트럼은 전 파장 영역에서 SCI 60% 이상의 비교적 평탄한 곡선을 보였다. 한편 Mn을 첨가한 시편의 SCI 스펙트럼은 650 nm(R) 이상에서는 높고 평탄하나 650 nm~550 nm(G)까지 급격히 감소하며 420 nm에서 소폭 상승한 후 300 nm(UV)까지 완만히 감소하는 모양을 보여준다. 420 nm 부근의 스펙트럼의 상승은 Mn의 첨가량 0.75 cat% 이상에서는 일어나지 않아 낮고 평탄한 모양을 나타낸다. 전반적인 반사율의 크기는 Mn의 첨가량이 많을수록 낮아져 500 nm 기준으로 Mn의 첨가량(cat%)-SCI(%)는 0.3-29.5, 0.75-16.4, 1.5-12.1, 3.0-10.4, 7.5-8.3이었다.



**Fig. 6.** CIE color difference  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  of AMxx sintered at 1,500°C for 2 h in air: (a)  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ; (b)  $\Delta L^*$  (A<sub>2</sub>M= Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> sintered at 1,400°C).



**Fig. 7.** The overall CIELAB color difference  $\Delta E_{ab}^*$  of AMxx as a function of the amount of Mn added, sintered at 1,500°C for 2 h in air.

AMxx 시편에 2차상으로 분포하는 Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>의 반사율을 스펙트럼은 측정 파장 범위에서 SCI 7.4~8.4%로 낮고 평탄한 곡선을 형성하였다.

에너지 밴드갭이 ~8.3 eV로 큰 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 UV-VIS 영역에서 투명하여 소결체는 입계 산란에 의해 백색을 띤다. 한편 AlO<sub>6</sub> 팔면체의 중심 자리의 Al<sup>3+</sup> 이온을 천이금속 이온으로 치환하면 코런덤 구조의 결정장 (crystal field)에 의해 천이금속 이온의 3d 전자궤도의 다중 분리가 일어나 전자 천이에 의한 가시광의 흡수가 일어나고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 도핑된 천이원소의 종류와 이온 가수에 따라 특유의 색상을 띠게 된다. 예를 들면 Ti<sup>3+</sup>는 분홍색, Ti<sup>4+</sup>는 유백색, Fe<sup>3+</sup>는 노랑, Fe<sup>2+</sup>는 파랑, Co<sup>2+</sup>는 밝은 분홍색, Co<sup>3+</sup>는 녹색, Mn<sup>3+</sup>는 분홍색을 띤다 [9-12]. 육안으로 관찰한 AMxx 시편은 Mn의 첨가량이 증가함에 따라 분홍색(≤0.75 cat%)→엷은 갈색(3.0 cat%)→암갈색(7.5 cat%)으로 변화하였다. 한편 1,400°C로 소결한 순수한 Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> 소결체는 검은색을 띠었다.

소결 특성 및 XRD 분석 결과를 고려할 때 상온에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 Mn의 고용 한계는 0.75 cat% 이하로 추정되며, 이 첨가량까지의 550 nm~300 nm 영역의 반사율 감소는 주로 Mn의 치환 고용 효과에 의한 것으로 판단된다. 특히 Mn의 고용 한계 내에서 Mn의 고용량 증가에 따라 420 nm(보라색) 부근 반사율이 현저하게 낮아짐을 확인하였다. 한편 고용 한계 이상의 Mn을 첨가한 시편에서의 추가적인 반사율 감소 특히 650 nm 이상에서의 현저한 감소 및 색상의 변화가 일

어남을 볼 수 있는데, 이는 전 가시광 영역에서 낮은 반사율을 나타내는 2차상 Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>의 생성량 증가에 따른 2상 혼합 효과에 기인한 것으로 판단된다.

그림 6에 1,500°C로 소결한 AMxx 시편의 Mn 함량에 따른 색차  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ 의 변화를 비교해 나타내었다.  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ 는 각각 광원 D65에 대한 반사율 99%의 백색 표준 시편(polystyrene)과 시편의 명암차(백색(+)-흑색(-)), 적녹 색차(R(+)-G(-)) 및 황청 색차(Y(+)-B(-))를 좌표 값으로 나타낸 것이다 [17].

Mn의 첨가량이 증가함에 따라  $\Delta a^*$ 는 AM02의 26.9로부터 AM50의 5.5까지 R(+) → 0의 연속적인 이동을 나타내었다. 한편  $\Delta b^*$ 는 AM02의 7.2로부터 AM20의 17.7까지 0 → Y(+)를 향해 이동하나 AM50에서는 3.5로 다시 원점에 근접하였다.  $\Delta b^*$ 의 이와 같은 변화 경향은 참고로 표시한 2차상 Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>의 색 좌표가 (0.72, 0.64)로 원점에 매우 근접한 사실로부터 이해할 수 있다. AM50의 조성 식과 X-선 분석 결과로부터 계산한 2차상 Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>의 부피 백분율은 14.8%로 이것이  $\Delta b^*$ 의 감소의 주요인으로 작용한 것으로 추정된다. 한편 Mn의 추정 고용한계인 0.5 cat%를 넘어 2차상이 형성되는 AM10에서 AM20까지  $\Delta b^*$ 가 지속적으로 증가하는 이유는 분명하지 않으나, Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> 이온 비가 Mn의 함량에 따라 변화하여 색차에 영향을 미쳤을 가능성도 배제할 수 없다. 한편 명암 색차를 나타내는  $\Delta L^*$ 은 Mn의 첨가량이 증가함에 따라 B(-)를 향해 지속적으로 멀어져 색상의 어두움이 짙어지는 경향을 보였다.

그림 7은 아래 식으로 정의된 시편의 총 색차  $\Delta E_{ab}^*$ 를 구해 Mn의 첨가량에 대해 나타낸 것이다 [17].

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2)$$

AMxx의 총 색차는 Mn의 첨가량 증가와 함께 단조 증가하여 보다 어둡고 진한 색상으로 변화함을 보여준다. 또한 이러한 변화에 가장 크게 관여하는 항목이  $\Delta L^*$ 임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

$Al_2O_3$ 에  $Mn_3O_4$ 로 천이원소 Mn을 0.0~7.5 cat% 첨가한 시편의 상 반응, 소결 및 광학 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 알루미늄의 치밀화는 Mn의 첨가에 의해 촉진되나 그 양상은 첨가량에 의존하였다: 치밀화는 Mn의 첨가량이 증가할수록 촉진되어 0.75 cat%에서 최대 증가율을 나타낸 후 그 이상 첨가하면 완만하게 감소하였다.

2) Mn의 첨가량 0.75 cat% 이상인 시편의 XRD 분석에서 2차상  $Al_2MnO_4$ 가 확인되었다. Mn의 첨가량에 따른 치밀화 거동을 고려할 때 1,300°C 이상에서 소결 시에  $Al_2O_3$ 에 대한 Mn의 고용 한계는 0.75 cat%에 근접하고, 상온에서는 그 이하일 것으로 판단된다. 한편 Mn의 고용에 의한 알루미늄의 단위정 크기 변화는 관측되지 않았다.

3) 알루미늄의 입성장 속도는 Mn의 첨가에 의해 촉진되나 그 양상은 첨가량에 의존하였다: Mn의 첨가량 0.75 cat%까지 입성장 속도는 현저하게 증가하여 최대에 달한 후 그 이상 첨가량이 증가하면 완만하게 감소하였다. 전자는 Mn의 치환 고용에 의한 점결함 농도 증가에, 후자는 2차상에 의한 입계 이동도의 감소에 의한 것으로 추론하였다.

4) Mn을 첨가한 알루미늄의 UV-VIS 반사율(SCI) 스펙트럼은 300~550 nm에서 낮고 평탄하며 550~650 nm에 걸쳐 가파르게 증가하는 곡선을 나타내었으며, 기저부의 값은 Mn의 첨가량이 증가할수록 감소하였다.

반사율 99%의 표준 시편(white)에 대한 Mn 첨가 시편의 CIELAB 색차(D65)  $\Delta L^*$ 은 Mn의 첨가량이 증가함에 따라 (-) 값의 증가를 나타내고,  $\Delta a^*$ 는 (+) 값의 감소를 나타내었다. 한편  $\Delta b^*$ 는 Mn의 첨가량 3.0 cat%까지 (+) 값의 증가를 보인 후 7.5 cat%에서 크게 감소하여 원점에 근접하였다. 이러한 변화 양상은 ( $\Delta L^* : \Delta a^* : \Delta b^*$ )=(-67:0.7:0.6)으로 측정된 2차상  $Al_2MnO_4$ 의 혼합 효과에 따른 것으로 판단하였다. 이상의 결과는 백색  $Al_2O_3$  소결체를 다양하게 채색하는 데 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 연구는 산업통상자원부의 광역경제권 선도산업 육성사업(2012-2015) 및 KNU 학술연구비 지원사업(2012, 2013)에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

- [1] E. Dörre and H. Hübner, *Alumina* (Springer-Verlag, New York, 1984) p. 74.  
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-82304-6\\_3](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-82304-6_3)]
- [2] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 2003) p. 276.  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/0470867965>]
- [3] D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2757 (1962).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1732364>]
- [4] G. Lehmann and H. Harder, *Am. Mineral.*, **55**, 98 (1970).
- [5] R. Müller and H. H. Guenthard, *Ibid.*, **44**, 365 (1966).
- [6] G. A. Keig, *J. Cryst. Growth*, **2**, 356 (1968).  
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(68\)90028-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(68)90028-6)]
- [7] R. J. Brook, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 114 (1972).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11229.x>]
- [8] J. R. Keski and I. B. Cutler, *Ibid.*, **48**, 653 (1965).
- [9] J. J. Rasmussen and W. D. Kingery, *Ibid.*, **53**, 436 (1970).
- [10] B. D. Cullity and S. R. Stock, *X-ray Diffraction*, 3rd ed. (Prentice-Hall, New Jersey, 2001) p. 376.
- [11] M. L. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 443 (1969).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x>]
- [12] E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists* (American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1974).

- [13] D. L. Johnson and I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 545 (1963).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb14607.x>]
- [14] R. D. Shannon, *Acta Crystall.*, **A32**, 751 (1975).
- [15] F. F. Range and M. M. Hirlinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 164 (1984).
- [16] R. M. German, *Sintering Theory and Practice* (John Wiley & Sons, New York, 1996) p. 155.
- [17] G. Wyszecski and W. S. Stiles, *Color Science, 2nd ed.* (John Wiley & Sons, New York, 1982) p. 166.