

## 전이원소의 첨가에 따른 Apatite의 색체에 관한 연구

황수환 · 오근호 · 이종근 · 이종민\* · 김대웅\*\*

한양대학교 무기재료공학과

\*국립공업시험원 요업과

\*\*금강중앙연구소

(1985년 12월 15일 접수)

## A Study on Color in Apatite with the Addition of Transition Elements

S. H. Hwang, K. K. Orr, C. K. Lee, C. M. Lee\* and D. W. Kim\*\*

Dept. of Inorganic Materials Eng. Han Yang Univ.

\*National Industry Research Institute

\*\*Keum Kang Center Research Institute

(Received 15 Dec., 1985)

### ABSTRACT

By simple substitutions of divalent cobalt, nickel, copper ion in the calcium-fluorapatite, the ability to produce color was explored.

To determine the solubility limit of cobalt, nickel, copper in the calcium-fluorapatite and the absorption spectrum with the addition of each transition elements, XRD and visible range Spectroscopy were employed.

### 1. 서 론

일반식이  $9\text{AO}\cdot 3\text{X}_2\text{O}_5\cdot \text{AZ}_2$  [여기서  $\text{A}=\text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}$  or  $\text{Pb}$ ;  $\text{X}=\text{P}, \text{As}$  or  $\text{V}$ ;  $\text{Z}=\text{F}, \text{Cl}$  or  $\text{OH}$ ]로 나타내는 Apatite는 인산염 광물의 주종을 이루는 중요한 산업원료로서, 일찍부터 여러종류의 Apatite가 인공적으로 합성된 바 있다. 1947년 Muller<sup>1)</sup>는 Hydroxyapatite에서 Calcium-Lead 고용체의 Solubility에 관해 연구를 했으며 Niaki<sup>2)</sup>는 Aakali-earth fluorapatite와 boron-apatite와의 상관관계 및 격자상수에 관한 연구를 1961년 보고한 바 있다. 1963년 Wondratschek<sup>3)</sup>는 Lead-apatite의 격자상수에 관한 연구를 보고했으며 Grisafe와 Hummel<sup>4)</sup>은 cobalt, nickel 그리고 rare-earth ion을 함유한 Apatite의 결정화학과 색체에 관한 연구를 수행하였다.

본 실험에서는 순수한 calcium-fluorapatite를 인공적으로 합성하였다. Calcium-fluorapatite의 합성

은  $\beta$ -tricalcium phosphate를 우선 합성하고 마지막 단계에 fluorine을 도입하는 방법을 채택하였다.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ion을 각각  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ 의 형태로  $\beta$ -tricalcium phosphate에 점진적으로 첨가하여 고온에서의 안정한 발색 Apatite 화합물을 합성하였다. X-ray 회절분석을 통해 각 전이원소의 첨가물비에 따른 상분석과 함께 격자상수의 변화를 구하여 그 고용한계범위를 알아보았고 가시광선영역에서 각 전이원소의 첨가물비에 따른 흡수 spectrum을 측정하였다. 또한 colorimeter로 측정한 색깔을 C.I.E.(국제조명위원회) 색도계에 따라 규명하였다.

### 2. 실험방법

#### 2-1 순수한 Calcium-fluorapatite의 합성

Calcium-fluorapatite( $9\text{CaO}\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5\cdot \text{CaF}_2$ ) 합성은  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 우선 합성하고 3몰의 중간합성물

에 1 몰의  $\text{CaF}_2$ 를 혼합하는 방법으로 시도했다. 우선  $\beta$ -tricalcium phosphate를 합성하기 위하여 출발 물질로서  $\text{CaCO}_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 사용하였다. 본 실험에 사용한 시약들은 일급시약으로서 Junsei Co. 제품을 사용하였다. 합성반응시 정확한 물비를 유지하기 위해 강열감량을 확인한 시약을 사용하여  $3\text{CaCO}_3$ 와  $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 충분히 혼합한 조합물을 자재 crucible에 담아  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 각각 1회씩 소성, 분쇄, 혼합과정을 되풀이 하였으며 각 온도에서 4시간씩의 유지시간을 둔 다음 자연냉각을 행하였다. 이러한 과정을 되풀이하는 것은 전 반응을 통해 균일한 고상반응을 얻기 위함이었다. 이렇게 준비된 시편은 XRD로  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 임을 확인했다. Fluorapatite 3 몰의  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 와 1 몰의  $\text{CaF}_2$ 를 정확히 혼합한 조합물을 Agate Mortar에서 Aceton과 혼합하여 충분히 mixing한 후 완전건조하여  $1050^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$ 에서 각각 pellet으로 성형, 소성하였다. 반응생성물은 X-ray 회절분석을 통해 순수한 결정상태임을 확인하였고 각 온도에서의 Apatite 결정성장도를 비교, 분석하였다.

2-2  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  Apatite 합성 및 고온체 Calcium-fluorapatite의 중간합성물인  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Table 1. Composition in  $\beta$ - $\text{Ca}_{3-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_2$  with R = Co, Ni

Mole Ratio;

Composition	$\text{CaCO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{CaCO}_3$	NiO	CuO
A-1	2.90	2	0.10		
A-2	2.80	2	0.20		
A-3	2.60	2	0.40		
A-4	2.50	2	0.50		
B-1	2.90	2		0.10	
B-2	2.80	2		0.20	
B-3	2.75	2		0.25	
B-4	2.65	2		0.35	
B-5	2.50	2		0.50	
C-1	2.90	2			0.10
C-2	2.80	2			0.20
C-3	2.70	2			0.30
C-4	2.60	2			0.40
C-5	2.50	2			0.50
C-6	2.40	2			0.60

의 합성과정에서 + 2 가의 전이금속이온 즉  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ion을 일부 치환시켜 전이원소를 포함한 Apatite를 합성하였다. 먼저 Table 1에 나와있는 조성표에 맞추어 정확히 물비를 유지한 조합물을  $\beta$ -tricalcium phosphate의 합성과정과 같은 방법으로 반응시킨 후 3 몰의  $\beta$ - $\text{Ca}_{3-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_2$  [여기서 R = Co, Ni, Cu]와 1 몰의  $\text{CaF}_2$ 를 조합하여 원통형 mold에서  $1.5\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형한 뒤  $1100^\circ\text{C}$ 에서 4시간 유지시켜 로냉하였다.

2-3 물성측정

• XRD

반응생성물은 PW 1710 X-ray diffractometer (Philips社, 40 kV, 25mA, scan speed  $1^\circ/\text{min}$ )를 사용하여  $\text{CuK}\alpha$ 선과 Ni-filter로  $2\theta = 20^\circ \sim 55^\circ$ 의 범위에서 X-ray 회절분석을 통해 상분석을 하였으며 각 전이원소의 첨가물비에 따른 격자상수를 slow scan speed로 구하였다.

• Visible Spectroscopy 및 Colorimeter

X-ray 회절분석과 함께 200 mesh 이하의 powder를 solid cell에 담아 UV-Visible spectrophotometer (Shimadzu社, UV-300)의 reflectance attachment를 이용하여 가시광선영역인  $400 \sim 800\text{nm}$ 의 범위에서 흡수 spectrum을 측정하였으며 각 전이금속이온에 의해 발생하는 색채를 colorimeter (Yasuda S-eiki社, No. 600 UC-IV)로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 Apatite 합성에 관한 상분석

Calcium-fluorapatite를 합성하기에 앞서 중간합성물인  $\beta$ -tricalcium phosphate를 합성하는 이유는  $\text{CaF}_2$ 가 Apatite 합성반응에 참여하는 시간을 줄임으로서 프로오르의 휘발을 가능한한 억제하기 위함이었다.

Kreidler와 Hummel<sup>5)</sup>은 calcium-fluorapatite의 합성온도범위를  $980 \sim 1350^\circ\text{C}$  정도에서 보고했으나 본 실험에서는  $1050^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$ 에서 각각 합성하였다. X-ray 회절분석에 의하면 온도차이에 따른 결정성장도의 뚜렷한 차이는 볼 수 없었으며 본 실험에서는  $\beta$ -tricalcium phosphate의 합성 온도인  $1100^\circ\text{C}$ 에서 합성한 Apatite가 비교적 결정성장도가 좋은 것으로 나타났다. Calcium-fluorapatite 결정구조내의 2가이온이 해당하는  $\text{Ca}^{2+}$  이온

Table 2. Composition in  $Ca_{10-x}R_x(PO_4)_6F_2$  and Results of X-ray Diffraction Pattern.

Composition	Formation Temperature (°C / hrs)	Phases Identified
$Ca_{9.7}Co_{0.3}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite
$Ca_{9.4}Co_{0.6}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite
$Ca_{9.1}Co_{0.9}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite
$Ca_{8.8}Co_{1.2}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite and secondary phase
$Ca_{9.7}Ni_{0.3}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite
$Ca_{9.4}Ni_{0.6}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite
$Ca_{9.25}Ni_{0.75}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite
$Ca_{8.95}Ni_{1.05}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite and secondary phase
$Ca_{8.5}Ni_{1.5}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite and secondary phase
$Ca_{9.7}Cu_{0.3}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite
$Ca_{9.4}Cu_{0.6}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite
$Ca_{9.1}Cu_{0.9}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite
$Ca_{8.8}Cu_{1.2}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite and secondary phase
$Ca_{8.5}Cu_{1.5}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite and secondary phase
$Ca_{8.2}Cu_{1.8}(PO_4)_6F_2$	1100°C / 4hrs	Apatite and secondary phase

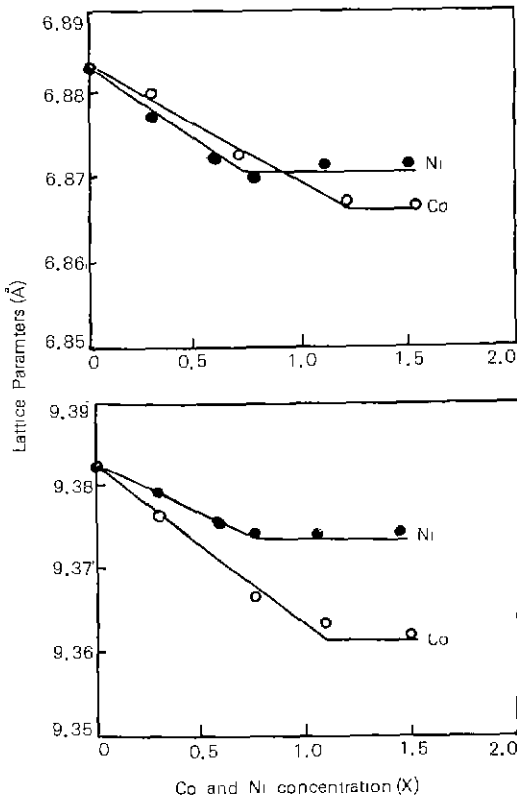


Fig. 1. Lattice parameters as a function of the cobalt and nickel concentration in the  $Ca_{10-x}R_x(PO_4)_6$

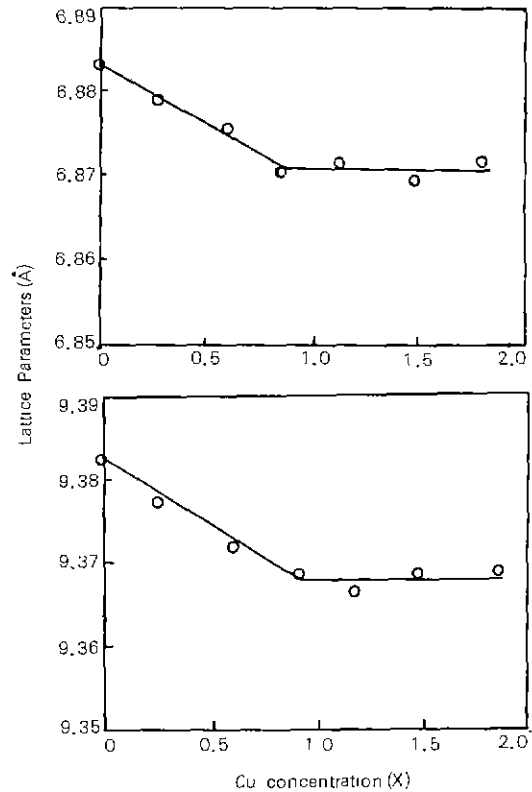


Fig. 2. Lattice parameters as a function of the copper concentration in the  $Ca_{10-x}Cu_x(PO_4)_6$

**Table 3.** Lattice Parameters as a Function of the Cobalt Nickel and Copper Concentration in the  $Ca_{10-x}R_x(PO_4)_6F_2$

Composition	Grisafe & Hummel Ref.(4)		Kreideler & Hummel Ref.(5)		Present study	
	a	c	a	c	a	c
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	9.373	6.870	9.368	6.883	9.382	6.882
$Ca_{9.7}Co_{0.3}(PO_4)_6F_2$	9.367	6.864	-	-	9.376	6.880
$Ca_{9.4}Co_{0.6}(PO_4)_6F_2$	9.362	6.857	-	-	9.366	6.873
$Ca_{9.1}Co_{0.9}(PO_4)_6F_2$	9.354	6.845	-	-	9.363	6.867
$Ca_{8.8}Co_{1.2}(PO_4)_6F_2$	9.349	6.840	-	-	9.362	6.866
$Ca_{9.7}Ni_{0.3}(PO_4)_6F_2$	-	-	9.365	6.879	9.378	6.877
$Ca_{9.4}Ni_{0.6}(PO_4)_6F_2$	-	-	9.363	6.873	9.375	6.873
$Ca_{9.25}Ni_{0.75}(PO_4)_6F_2$	-	-	9.361	6.871	9.372	6.870
$Ca_{9.15}Ni_{0.85}(PO_4)_6F_2$	-	-	9.361	6.871	9.374	6.872
$Ca_{8.9}Ni_{1.1}(PO_4)_6F_2$	-	-	9.362	6.872	9.373	6.871
$Ca_{9.7}Cu_{0.3}(PO_4)_6F_2$	-	-	-	-	9.377	6.879
$Ca_{9.4}Cu_{0.6}(PO_4)_6F_2$	-	-	-	-	9.372	6.875
$Ca_{9.1}Cu_{0.9}(PO_4)_6F_2$	-	-	-	-	9.368	6.870
$Ca_{8.8}Cu_{1.2}(PO_4)_6F_2$	-	-	-	-	9.367	6.871
$Ca_{9.5}Cu_{0.5}(PO_4)_6F_2$	-	-	-	-	9.368	6.869
$Ca_{9.2}Cu_{0.8}(PO_4)_6F_2$	-	-	-	-	9.367	6.871

과 대체될 수 있는 이온의 반경범위는 0.99 Å~1.35 Å 정도이다. 원자주기율표에서 8 족에 해당하는  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  그리고 1b 족에 속하는  $Cu^{2+}$  등은 그 이온반경이 각각 0.74 Å, 0.72 Å, 0.72 Å로  $Ca^{2+}$  이온에 비해 훨씬 작은 이온반경을 가지므로 완전한 치환은 어려울 것으로 예상했으며 일부는 치환이 가능하리라 생각했고<sup>4),5)</sup> 전이원소에 의한 발색효과를 얻을 수 있었다.<sup>5)</sup> Table 2는 각 전이원소의 첨가량에 따른 X-ray 회절분석결과를 나타낸 것이다. Table 2에 나타낸 것과 같이 각 전이원소를 고용한계 이상으로 첨가하였을 때 Apatite와 소량의 secondary phase가 생성된 것을 확인하였다.

### 3-2 격자상수의 변화

Fig. 1과 Fig. 2는 전이원소(Co, Ni, Cu)의 첨가량에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. X-ray 회절분석에서 구한 d 값과 Miller 지수(hkl)를 이용하여 Hexagonal 구조인 Apatite의 격자상수를 구하였다. 본 실험에서 구한 값은 [(222), (312)]면과 같이 인접한 결정면에서 구한 a축, c축의 결정상수값과 다른 쌍의 결정면에서 구한 a축, c축의 결정상수값을 평균으로 취한 것이다. Kreidler와 Hummel<sup>19)</sup>에 의해 순수한 calcium-fluorapatite와 nickel을 포

함한 Apatite의 격자상수가 보고되었다. Table 3에는 이들 보고된 값과 본 실험에서 구한 격자상수값을 비교 수록해 놓았다. CoO를 첨가한 경우 12~14mol%의 범위에서 격자상수가 가장 감소하였으며 NiO를 첨가한 경우 7~9mol% 정도의 범위에서 격자상수가 가장 감소하였다. 또한 CuO를 첨가하였을 때에는 9~11mol%의 범위에서 격자상수가 가장 감소하였다. 따라서 위 범위에서 각 전이원소와 Apatite의 고용한계가 형성이 된 것으로 보인다.

### 3-3 흡수 spectrum

먼저 순수한 calcium-fluorapatite의 흡수 spectrum을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 나타난 것처럼 순수한 Apatite는 650 nm 부근에서 약한 흡수대를 형성할 뿐이다. 따라서 전가시광선파장범위에서 거의 모든 파장의 빛을 반사하여 순수한 Apatite는 흰색에 가까운 색을 나타내었다. Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5는 가시광선 파장범위인 400~800 nm에서 각 전이원소의 첨가량에 따른 흡수 spectrum의 뚜렷한 차이는 볼 수 없었지만 전이원소의 첨가량이 증가함에 따라 조금씩 흡수대가 증가하였다. 그리고 각 전이원소를 고용한계 이상으로 첨가한 Apatite의 spectrum은 peak의 양상으로 보나 흡수대가 훨씬 증

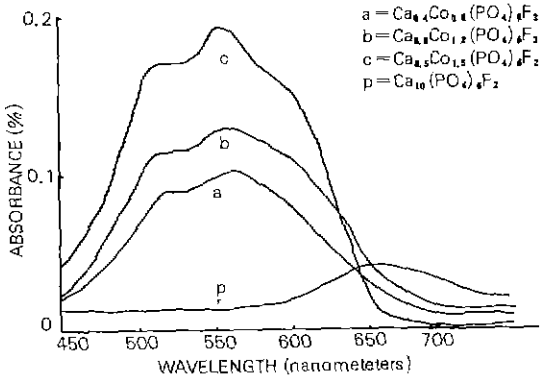


Fig. 3. Reflectance spectra of  $Ca_{10-x}Co_x(PO_4)_6F_2$

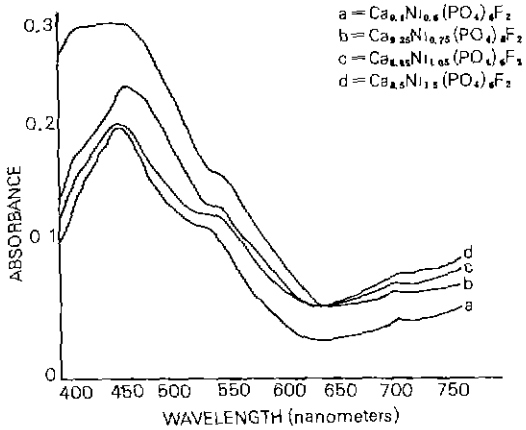


Fig. 4. Reflectance spectra of  $Ca_{10-x}Ni_x(PO_4)_6F_2$

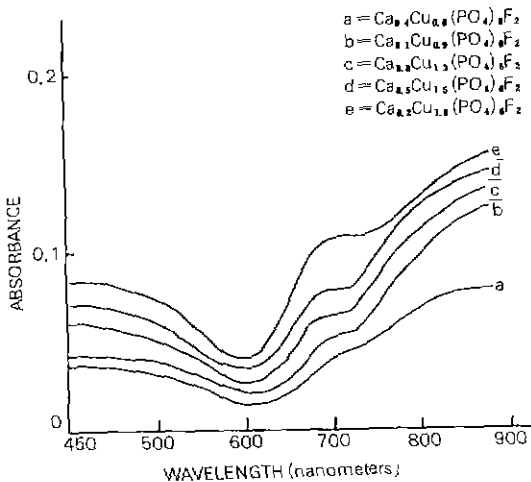


Fig. 5. Reflectance spectra of  $Ca_{10-x}Cu_x(PO_4)_6F_2$

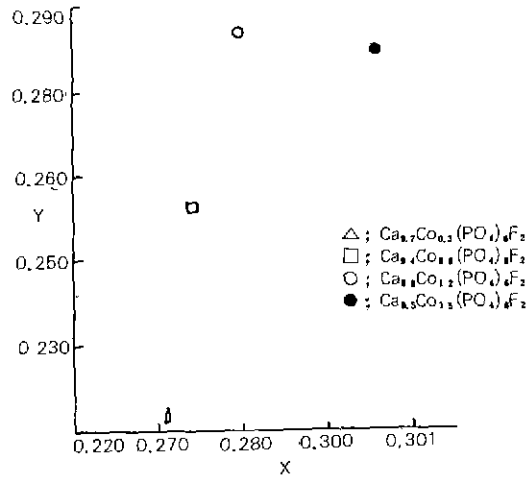


Fig. 6. Chromaticities with Co concentration in  $Ca_{10-x}Co_x(PO_4)_6F_2$

가한 것으로 보아 Apatite와 secondary phase의 absorption band가 혼합되어 나타난 것으로 보인다. 가장 흡수가 많이 일어나는 파장범위는  $Co^{2+}$ 를 첨가한 경우 500~630nm 정도로서  $Co^{2+}$ 이온이 Apatite 구조내에서 갖는 6 배위 구조에 의해 생기는 pink 색의 혼합색인 보라색을 나타내었다. 또한  $Ni^{2+}$ 를 첨가한 경우 흡수가 많이 일어나는 파장범위는 400~550nm 정도로서  $Ni^{2+}$ 가 Apatite 구조내에서 갖는 6 배위구조에 의해 생기는 green-yellow 색을 나타내었으며  $Cu^{2+}$ 를 첨가하였을 때에는 흡수가 일어나는 범위가 450~550nm와 650~850nm로서 4 배위구조에 의해 나타나는 Yellow-Red의 색깔을 나타내었다.

### 3-4 발색도

흡수 spectrum에서 나타난 결과를 확인하고 Apatite에 각 전이원소를 치환시키는데 따른 발색도를 알아보기 위해 Colorimeter로 측정된 결과를 C.I.E 표색법에 따라 나타내었다. C.I.E 표색제에 의한 물체의 색을 모두 Y, x, y의 3개의 기호로 표시할 수 있다. 표색계 Color system의 명도에 대응하는 시각반사율 Y를 %로 표시한다. 여기서 명도란 밝기의 정도를 나타내는 것이며 색상과 명도에 해당하는 「색도」는 x, y로 하여 이를 색도표의 종축과 횡축에 표시한다. 각 전이원소의 첨가량에 따른 변색 방향을 색도좌표에 표시한 것이 Fig. 6, 7, 8에 각각

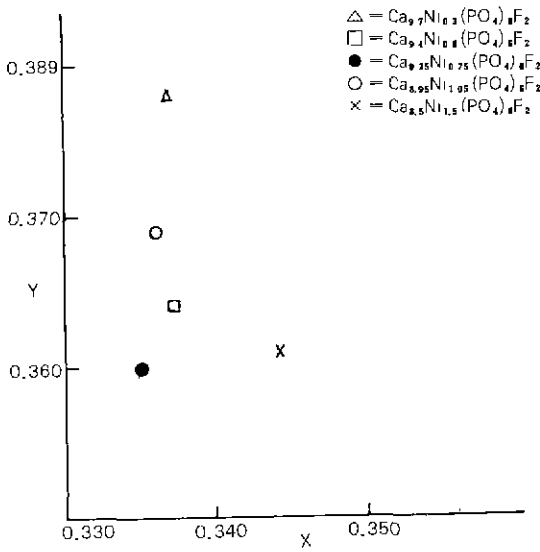


Fig. 7. Chromaticities with Co concentration in  $\text{Ca}_{10-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

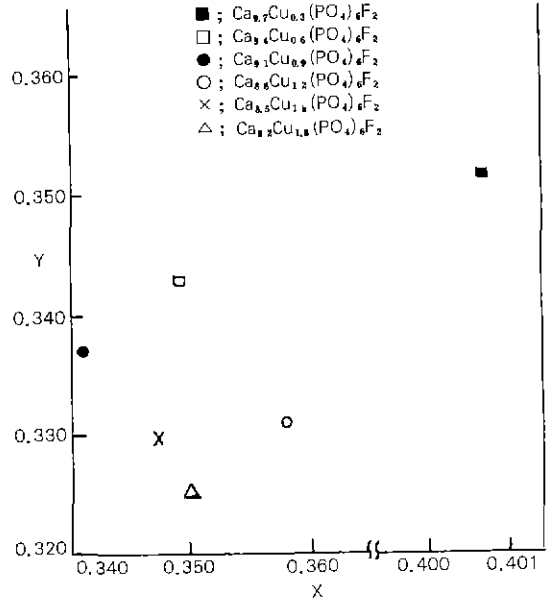


Fig. 8. Chromaticities with Cu concentration in  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

Table 4. Color Representation with C. I. E Color System

Composition	Y (%)	D (nm)	Pe (%)	Color
$\text{Ca}_9\text{Co}_1(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	14.2	-	29.7	2.5 PB
$\text{Ca}_9\text{Co}_0.6(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.48	462.5	18.7	10 PB
$\text{Ca}_8.8\text{Co}_1.2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.28	477.8	15.5	2.5 PB
$\text{Ca}_9\text{Co}_0.5(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	8.53	-	11.8	7.5 P
$\text{Ca}_9\text{Ni}_{10.3}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	61.4	565.7	23.3	5GY
$\text{Ca}_9\text{Ni}_{10.6}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	75.1	570.0	17.9	2.5GY
$\text{Ca}_{9.25}\text{Ni}_{0.75}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	79.0	570.0	17.9	2.5GY
$\text{Ca}_{9.05}\text{Ni}_{0.95}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	73.3	568.3	20.1	2.5GY
$\text{Ca}_8.5\text{Ni}_{1.5}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	68.8	573.8	20.6	5Y
$\text{Ca}_9\text{Cu}_{0.3}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	18.3	591.4	35.3	2.5YR
$\text{Ca}_9\text{Cu}_{0.6}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	16.3	583.2	17.4	10TR
$\text{Ca}_9\text{Cu}_{0.9}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	16.4	583.6	14.5	7.5YR
$\text{Ca}_8.8\text{Cu}_{1.2}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	14.4	594.2	17.4	2.5YR
$\text{Ca}_{8.5}\text{Cu}_{1.5}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9.6	591.7	13.6	2.5YR
$\text{Ca}_{8.2}\text{Cu}_{1.8}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	10.4	597.8	16.4	2.5YR

나와있다. 그리고 Table 4는 각 전이원소의 첨가량에 따른 Apatite의 색상 및 명도[Y(%)], 주파장 [ $\lambda_D$  (nm)], 채도[ $P_e$  (%)]를 나타낸 것이다. Table 4에 나와있는 P, PB, GY, Y, YR 등은 각 전이원소의 첨가에 따른 색상으로 purple, purple blue, green-yellow, yellow, yellow-red를 뜻한다.

#### 4. 결 론

1) 순수한 Calcium-fluorapatite의 격자상수는 a 축의 결정상수가 9.382 Å이었으며 c축의 결정상수는 6.882 Å이었다.

2) Apatite구성원소 중  $\text{Ca}^{2+}$  대신에  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  등을 일부 치환시켜 합성한 Apatite의 격자상수는 각 원소의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며 일정몰비 이상으로 첨가한 경우 더 이상 감소하지 않은 점에서 solubility limit를 측정하였다.

3) 각 원소와 Apatite사이의 고용한계는  $\text{Co}^{2+}$ 의 경우 12~14 mol%의 범위에서 형성이 되었으며  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{Cu}^{2+}$ 의 경우 각각 7~9 mol%와 9~11 mol%의 범위에서 형성되었다.

4) Co를 포함한 Apatite는 500~630nm의 파장범위에서 강한 흡수대를 형성하였으며 Ni를 포함한 Apatite는 400~550nm의 파장범위에서 강한 흡수대를 형성하였다. 그리고 Cu의 경우 450~550 nm와 650~900nm에서 각각 흡수대를 형성하였다.

5) 각 전이원소의 고용한계를 중심으로 색깔의 급격한 변화는 볼 수 없었으며 각 전이원소가 Apatite 구조내에서 갖는 배위구조에 따라 색깔이 영향을 받

는 것을 알 수 있었다. Cobalt를 첨가한 경우 6 배 위구조에 의해 생기는 blue색의 혼합색인 보라색을 나타내었으며 nickel을 첨가한 경우 6 배위구조에 의해 생기는 green-yellow색을 나타내었다. 또한 copper의 경우 4 배위구조에 의해 나타나는 yellow-red의 색깔을 나타내었다.

### 감사의 글

이 작은 논문이 있기까지 언제나 자상한 격려와 지도를 아끼지 않으신 이 종근 박사님과 오 근호 박사님께 머리숙여 감사를 드리며 무기재료과내 여러 교수님들께 감사를 드립니다. 또한 국립공업시험원의 연구생으로 근무하는 동안 많은 배려를 아끼지 않으신 전 병식 원장님과 요업과의 이 종민 박사님께 깊은 감사를 드립니다. 아울러 본 논문이 완성 될 때까지 많은 도움을 주신 인하대학교의 오 재희 박사님과 한양여자전문대학교의 박 철원 박사님, 금강중양연구소의 김 대웅 부장님 이하 여러분께 깊은 감사를 드립니다. 끝으로 지금까지 저를 위하여 헌신적 사랑으로 보살펴주신 부모님께 머리숙여 감사를 드리며 이 작은 논문을 바칩니다.

### REFERENCE

1. Muller, Marcel "The Precipitation and X-ray Examination of the  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2\text{-Pb}_{10}(\text{Pb}_4)_4(\text{OH})_2$  Solid Solutions", *Hev. Chim. Acta.* **30**, 2069 - 2080 (1947).
2. Niaki, Att-Naghi Aknavan "Etude des Substitutions Dans les Apatites", *Ann. Chim. (Paris)* **6**, 51 - 79
3. Wondratschek, Hans "Untersuchungen zur Kristallchemie der Blei-Apatite (Pyromorphite)", *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **99**, 113 - 160.
4. D. A. Grisafe and F. A. Hummel, "Crystal Chemistry and Color in Apatites Containing Cobalt, Nickel and Rare-Earth Ions", *Am. Miner.* **55** 1131 - 1145 (1970).
5. Eric R. Kreidler and F. A. Hummel "The Crystal Chemistry of Apatite", *Am. Miner.* **55**, 170 - 184 (1970).