

블루사파이어와 루비의 고온산소 화염처리에 의한 색향상

송오성*, 김상엽

서울시립대학교 서울주얼리연구소

Color Enhancement by Oxygen Torch in Blue Sapphires

Oh Sung Song*, Sang Yeob Kim

Seoul Jewelry Research Center, University of Seoul, Cheonnong-dong, Tongdaemun,
Seoul 130-743, Korea

(Received 18 March 2005 ; accepted 14 April 2005)

Abstract

We enhanced the color of blue sapphires and rubies successfully by using a oxygen-propane torch flame annealing, which had not been employed so far. We confirmed that about 1 mm-thick de-coloring of the corundum samples were available with 60 minutes flame annealing through eye evaluation, color coordination characterization, and methylene iodide immersion observation. We also suggest that the color centers such as $[Fe_{Al}^{\bullet}]$, $[Cr_{Al}^{\bullet}]$ may transform into transparent $[Fe_{Al}^{\lambda}]$, $[Cr_{Al}^{\lambda}]$ sites with $[V_O^{\bullet}]$ generation at the elevated temperature in oxygen-rich atmosphere by diffusion mechanism. Our results implied that the longer diffusion time and the higher oxygen partial pressure might lead to the better de-coloring enhancement in corundum gem stones.

Keywords : Blue sapphire, Enhancement, Oxygen torch, Heat treatment, Tone

1. 서 론

커런덤은 Al_2O_3 단결정으로, 커런덤에 소량의 Fe, Ti 이온이 불순물로 들어가서 주로 푸른색을 띠는 보석재인 블루사파이어와 Cr 이온이 들어가서 붉은색을 띠는 루비가 값비싼 보석재료로 일반적으로는 불순물의 종류와 양에 따라 다양한 색의 커런덤 변종이 있으나 관습적으로 붉은색의 루비를 제외하고 나머지 커런덤 변종을 총칭하여 사파이어라고 부른다. 따라서 불순물이 없는 무색투명의 사파이어는 칼라리스 사파이어이며 공업적으로 광학 소재 등의 기관으로 활용된다¹⁾.

이러한 커런덤은 천연과 합성으로 제조되며 모두 최근의 패션주얼리 경향에 맞추어 대표적인 유색 보석으로 각광받고 있다. 천연커런덤은 주로 미얀마, 베트남 등의 동남아시아와 호주에서 채굴되어

가공되는데 약 3% 정도만이 보석질의 커런덤이라고 한다²⁾. 따라서 나머지 저급한 보석질을 향상시키기 위한 여러가지 처리 기법이 개발되고 있다. 대표적인 방안으로 열처리와 표면화산, 이온주입과 방사능처리 등이 가능하다.

열처리는 가장 일반적인 방안으로 채굴된 커런덤 대부분 생성 시에 격자왜곡 등에 의한 스트레스 때문에 불투명한 블루이시(bluish)를 가지게 되는데 이러한 결함을 용이하게 온도를 가열하여 투명하게 하는 처리를 하게 되며 최근 생산되는 천연사파이어와 루비의 99% 정도가 열처리를 수반한다고 한다³⁾.

이러한 열처리는 유지온도, 시간, 분위기 등이 공정변수이며 커런덤은 고온에서도 상변태가 없으므로 매우 안정적으로 가능하지만, 이때 천연색임을 나타내는 루틸(TiO_2) 침상조직 또는 플럭스내포물이 고용되어 사라지지 않도록 진행하는 것이 중요하다. 따라서 세부적인 노하우도 매우 중요하며 산지별 미량원소의 특성에 따라 산화되기 쉬운 성분

*Corresponding author. E-mail : songos@uoscc.uos.ac.kr

이 많으면 열처리 시 불투명해지거나 블루색을 잃어버리는 경우가 있으므로 성분에 맞는 열처리 공정개발이 매우 중요하다. 또한 대부분의 커런덤 열처리 온도 범위인 1200~1600°C 범위에서는 20시간이 넘는 열처리에서도 커팅면, 모서리 등의 변화가 없어 열처리를 이용한 사파이어의 향상 공정이 계속 개발되는 추세이다⁴⁾.

상기 설명한 열처리 향상 공정 이외에, 표면 확산처리는 천연 사파이어 외부에서 티타늄산화분말 또는 철산화물 분말을 도포한 후 1700°C 이상의 고온에서 장시간 확산 처리 시켜서 표면부로부터 푸른 발색을 하는 주요 이온 원소인 철이온과 티타늄이온이 확산되어 처리되는 방안으로, 특히 최근에는 BeO 분말을 이용하여 기존의 원자가가 큰 Fe, Ti 이온이 표면부에서 수 μm 정도만이 확산되는데 비해 수 mm까지 목적하는 사파이어 전체에 확산이 가능한 공정이 개발⁵⁾된 바 있다. 그러나 천연보석시장에서는 기존 열처리 외에 새로운 원소를 임의로 확산시키는 향상처리는 매우 부정적으로 인식되고 있으며 따라서 확산 처리유무가 기록되지 않는 한 이러한 첨가방법은 양성화되기 어려운 상황이다.

그 외에 상정할 수 있는 향상법으로, 이온주입 방안은 처리공정이 매우 고가이고 표면부에만 색이 한정된다는 단점과 방사능 조사방안은 보석재에 잔류 방사능의 가능성이 있다는 치명적인 단점 때문에 역시 커런덤 보석재의 주요 향상처리 방안은 열처리가 가장 유망하다.

합성 커런덤은 이미 화염용융법, 초크랄스키성장법, 수열합성법, 플릭스성장법 등을 이용하여 많이 생산되고 있어서 현재 보석용 제품의 대형 소재가 대부분 합성 커런덤이다⁶⁾. 천연에 비해 대형 재료를 활용하여 대형 주얼리 제품을 만드는데 활용될 수 있으면서도 천연과의 내포물을 이용한 감별이 가능하며, 차별화된 대중적인 합성석 시장이 커지고 있는 형편이다.

합성 커런덤은 대부분 경제적인 생산이 가능한 화염용융법으로 제조하지만 국부적인 불균일한 색심 성분 때문에 후속 열처리를 활용한 색향상이 가능하다. 일반적인 색향상은 부족한 발색원소인 Ti, Fe 및 Cr을 산화분말 형태로 처리하는 것이며, BeO 분말을 활용한 표면확산 처리 공정도 가능하다⁷⁾. 그러나 이러한 제3원소의 첨가는 1600°C 이상의 고온과 장시간 확산처리 후 확산공정에 따른 표면 물질이동 때문에 표면 조도가 커져서 재연마가 필수적인 문제점이 있었다. 따라서 비교적 단순한 저온 열처리 공정으로만 처리하여 합성 커런덤의 색을

더욱 향상시키는 방안에 대한 연구가 매우 필요하였다.

본 연구에서는 벌크상태의 천연 또는 합성 커런덤을 상정하여 외부에서 확산이나 주입공정을 채용하지 않고 단지 열처리 시의 분위기만을 조절하여 블루색 사파이어와 루비를 표면부만 탈색시켜 반투명하게 하여 향상 처리하는 방안에 대한 기초연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

2 carat의 라운드 브릴리언트(직경 6.5 mm) 형태로 커팅된 동일한 색상의 합성사파이어와 루비(화염용융법으로 제조된 것은 내부 기포로 확인) 각 3 개씩을 준비하여 육안으로 일반적인 보석감정기준⁸⁾에 따라 채도(saturation), 명도(tone), 색상(hue)이 각각 strong, very dark, blue로 표현됨을 확인하였다.

특히 명도가 very dark하다는 것은 보석재로서 명도가 불투명하므로 반사도가 저하되어 가치가 급락할 수 있음을 의미한다.

이러한 점을 개선시키기 위해서 먼저 블루사파이어를 산소-프로판 토오치 화염을 사용하여 산소가 가능한 많은 상태에서 마그네시아 단열판 위에 사파이어를 위치시키고 30분간 가열시켰다. 이때 토오치의 노즐은 약 직경 2 mm로 10 mm 정도 직경의 화염을 유지시켰고 화염 중간부에 스톤을 위치시켰다. 화염 중간부의 온도는 열전쌍을 이용하여 1000~1100°C임을 확인하였다. 30분간의 처리에서도 사파이어는 크랙이나 커팅각의 변화가 없이 안정하였다. 마찬가지로 방법으로 다른 시편을 60분간 산소 토오치로 처리하여 준비하였다.

각 화염처리 온도에 따라 0분, 30분, 60분의 시편의 처리 전후를 광학현미경을 활용하여 10~40배 비율로 확대하여 디지털카메라로 각각의 투과조명과 두상조명 하에서의 이미지를 각각 기록하였다.

한편 열처리 시간에 따른 각 시편의 색의 정량화를 위해서 색차계 모드가 장착된 UV-VIS-IR 분석기(Shimadzu 3150)를 사용하여 CIE(국제 조명 협회)에서 제안한 Lab 지수와 색차판별을 실시하였다. 이 때 L은 광택도이며 a는 red와 green의 정도차, b는 yellow와 blue의 차이를 나타내며 380~780 nm 범위에서 노이즈를 최대한 억제할 수 있도록 측정 속도를 very slow로 분해능을 높게 하여 색을 분석하였다⁹⁾.

또한 열처리 시간에 따른 시편을 굴절률이 3.5인 MI(methylene-iodide) 용액에 침지시켜 푸른색의 범위를 정량적으로 판정할 수 있도록 광학현미경 사

진을 촬영하였다. 루비의 경우도 동일한 방법으로 진행하였다.

3. 실험결과 및 검토

그림 1에 수평조명에 의한 광학현미경 이미지로 나타낸 바와 같이 처음에 (a)의 strong, very dark, blue 이었던 색이 30분 열처리 진행 후 (b)의 strong dark로, 1시간 열처리 진행 후에는 (c)의 strong, medium으로 주로 색상과 채도에는 변화가 없으나 명도가 very dark(불투명)에서 medium(반투명)으로 변화하였음을 알 수 있었다.

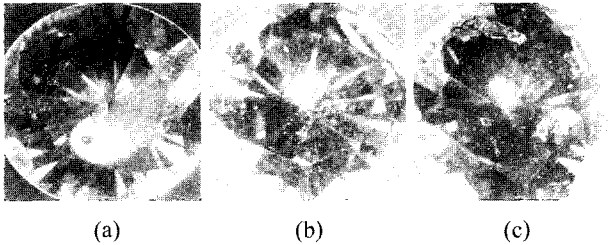


Fig. 1. Optical images of blue sapphires with back light illumination after oxygen torch annealing for (a) 0, (b) 30, (c) 60 minutes.

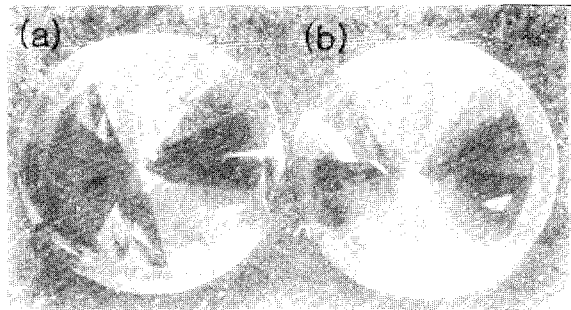


Fig. 2. Optical images of rubies with back light illustration after oxygen torch annealing for (a) 0, (b) 30 minutes.

이러한 명도의 변화는 보석재의 가치 상승으로 이어져 약 100%의 가치 신장이 가능하다. 육안에 의해서 확인한 결과 열처리에 따른 커트의 커팅면의 변화나 삼점 꼭지점의 능선변화 등은 없이 색의 주요 구성 요소 중 특히 명도가 향상됨을 확인할 수 있었다.

루비도 마찬가지로 그림 2(a), (b)에 나타낸 바와 같이 30분간의 열처리 시간 이후에 명도가 very dark에서 medium으로 향상되었다.

그림 3에 블루사파이어시편의 열처리에 따른 가시광선 대에서의 반사도를 나타내었다. (a)에는 사파이어인 경우 열처리 전의 동일시료를 측정 속도 별로 색차계모드의 fast, medium, 그리고 very slow로 측정 속도모드를 변화시켜 추정한 결과를 나타내었다. 측정 속도모드에 따른 흡수밴드의 변화는 확인할 수 없었으나, very slow인 경우가 가장 노이즈 없이 나왔으므로 이후의 측정은 모두 very slow mode로 선택하여 진행하였다. 또한 속도 모드에 의한 색차(color difference)¹⁰⁾를 측정된 결과 표

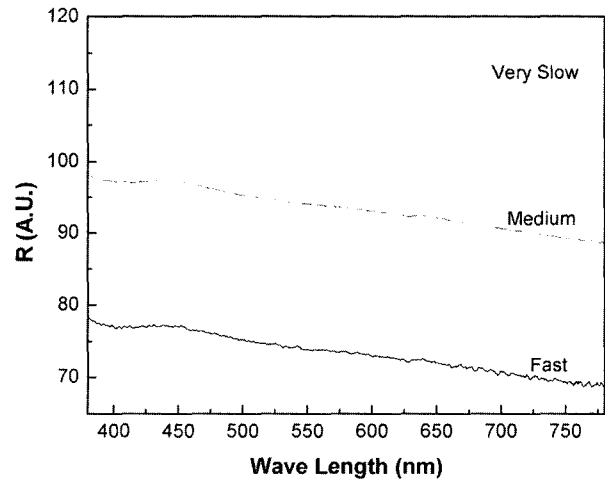


Fig. 3. Reflection with visible light wavelength by varying of fast, medium, and very slow scan speed.

Table 1. Lab index and color difference

	Sample	speed	L	a	b	Color difference
Blue Sapphire	A before heat treat	fast	88.89	-0.10	-2.19	0.112
		medium	88.90	-0.11	-2.23	0.085
		very slow	88.84	-0.12	-2.29	0
Blue Sapphire	B 30 min heat treated	very slow	87.98	0.58	-3.82	1.89
	C 60 min heat treated	very slow	89.32	-0.16	-3.36	1.17
Rubies	A before heat treat	very slow	86.22	6.96	-0.90	0
	B 30 min heat treated	very slow	89.71	3.36	-0.24	5.057

1의 상부에 나타난 바와 같이 노이즈의 유무에 관계없이 동일한 시편의 경우에는 색차가 0.11 이하의 미소한 상태라서 속도 모드에 의한 Lab 지수판별은 큰 변화는 없음을 확인하였다.

그림 4에는 커런덤 시편들의 가시광선 영역에서의 반사도를 very slow mode로 측정된 경우의 스펙트럼들을 나타내었다. (a)에서와 같이 사파이어의 경우에는 열처리 전(A), 열처리 30분(B), 60분(C)의 경우 main peaks의 차이는 크게 변화가 없었으나 표 1에 나타난 바와 같이 CIE Lab 지수의 변화와 색차가 변화가 있었다.

(b)에는 각 열처리 조건별로 루비의 경우를 나타내었으나 (a)의 사파이어와 마찬가지로 열처리 전(A)과 30분 열처리 후(B)의 열처리에 따른 스펙트럼 변화는 없었으나 표 1의 하단부에 나타난 바와 같이 CIE Lab 지수는 색차가 5.0이 넘을 정도로 색변화를 확인할 수 있었다.

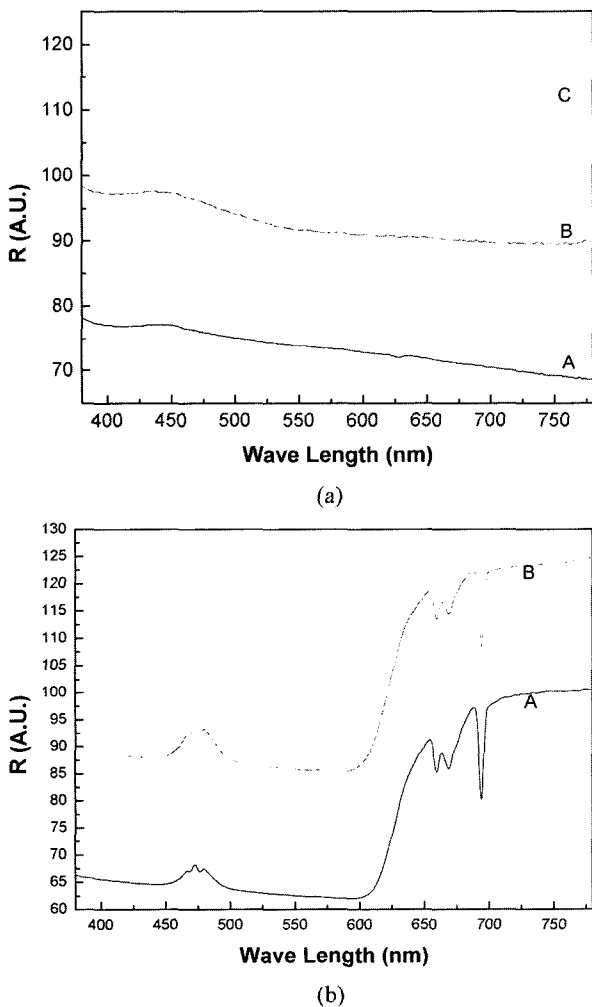


Fig. 4. Reflection with visible light wave length in (a) sapphires, (b) rubies (A : before annealing, B : 30 minutes annealing, C : 60 minutes annealing).

표 1의 상부에 나타난 바와 같이 사파이어의 경우는 열처리 시간의 증가에 따라 특히 a 지수는 -0.12, 0.58, -0.16으로 급격히 변화하며 이때 색차가 기준시료와 비교하여 0.5 이상이 되어 육안으로 판별한 바와 같이 확연한 구분이 가능하였다. 일반적으로 색차가 0.5 이내이면 훈련받은 사람도 육안 구별이 어렵다고 하는데 본 실험에서는 색차의 변화가 확연히 블루 사파이어의 색변화를 확인하고 있다¹⁰⁾.

표 1하단부의 루비의 경우도 30분의 열처리에 의해서 5.057의 큰 색차가 발생하였는데 진술한 육안 변화와 같이 확연한 색변화를 정량화 할 수 있음을 나타낸다.

그림 5에 사파이어와 비슷한 굴절률을 갖는 비중 3.5의 MI 용액에 침지하여 촬영한 이미지를 나타내었다. A의 열처리 전의 시편은 전체 시편에 균일한 블루를 나타내는데 반하여 열처리 시간에 따라 30분 열처리는 거들부가 표면부로부터 1 mm 정도가, 60분 열처리에 1.2 mm 정도로 탈색이 진행되었음을 알 수 있었다. 따라서 육안분석이나 색좌표 분석을 통한 블루색의 변화는 이러한 표면부의 국부적 탈색(블루부위가 투명해진 것)에 따라 반투명으로 진행된 것이 원인임을 알 수 있었다.

그림 6에는 마찬가지로 MI 용액에 침지시킨 루비의 경우를 나타내었는데 D와 E는 각각 열처리 전과 30분 화염처리 후의 이미지이다. 사파이어와 마찬가지로 표면부로부터 확연히 0.5 mm 정도가 탈색이 진행되었음을 알 수 있었다. 사파이어보다 정도의 차이는 적으나 역시 확연한 표면탈색이 진행되었음이 확인되었다.

이상의 관찰에서 산소-프로판 토오치를 활용한 열처리의 경우 결론적으로 표면부의 탈색이 진행되어

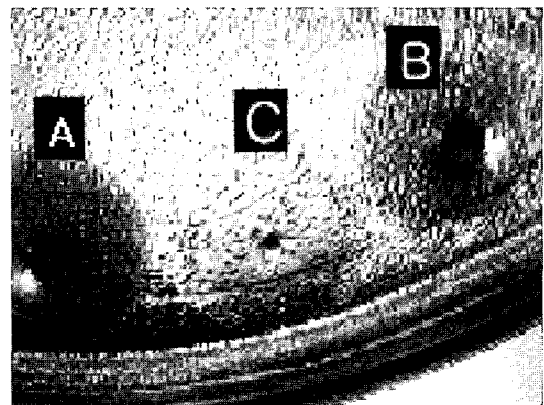


Fig. 5. Optical microscope images ($\times 10$) of synthetic blue sapphires in MI liquid. A, B, C (are sapphires) indicate the oxygen torch annealing for 0, 30, 60 minutes respectively.

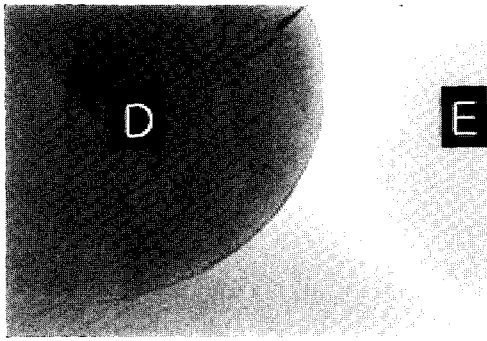
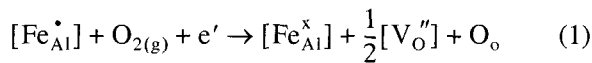


Fig. 6. Optical microscope images ($\times 40$) of rubies D and E are samples of oxygen torch annealed for 0 and 30 minutes, respectively.

궁극적으로 블루색의 명도가 향상처리 되어 보석재로서의 가치가 증가함을 알 수 있었다.

이러한 현상은 기존의 진공고온열처리나 코우크스 발열을 이용하여 CO를 활용하는 환원성 분위기의 전통적인 열처리에서는 나타나지 않았던 현상으로 이철 식 (1, 2)와 같이 사파이어경우 주요 발색 기구인 $[Fe_{Al}^{\bullet}]$ 이나 $[Ti_{Al}^{\bullet}]$ 의 농도가 표면부로부터 대치되어 나타나는 것으로 설명될 수 있다.



$$K = \frac{[V_O^{\prime\prime}]^{\frac{1}{2}}}{P_{O_2}} \quad (2)$$

논의를 간단하기 위해 사파이어의 푸른색을 내는 발색 요인은 $[Fe_{Al}^{\bullet}]$ 로 한정하였다. 식 (1)의 좌변과 같이 상온에서 Al^{3+} 자리에 위치한 Fe^{2+} 는 블루색을 내는 칼라센터로 작용을 하지만 $1000^{\circ}C$ 의 산소가 많은 분위기의 고온에서는 비정량적으로 되어 산소가 많은 부분은 투명한 $[Fe_{Al}^x]$ 가 되고 $[V_O^{\prime\prime}]$ 의 농도가 많아지면서 식 (2)와 같은 평형식을 이룬다. 즉 산소토오치와 같이 산소분압이 증가하는 분위기에서 $[V_O^{\prime\prime}]$ 가 증가하면서 표면부부터 투명한 $[Fe_{Al}^x]$ sites가 많아질 수 있었다¹¹⁾.

마찬가지 기구에 의해서 루비의 Cr도 동일한 효과에 의해 투명한 site로 변화하는 것으로 판단되었다.

따라서 이러한 논의에서 커런덤의 표면부의 투명한 영역의 증가는 산소분압이 높고 온도가 충분히 높은 경우 시료의 표면부로부터 확산기구에 의해 더 빨리, 더 깊이 투명한 부분이 증가하는 것으로 추정되며 커팅 모서리의 연마와 내부 천연 인클루전의 변화를 억제하는 공정 범위내에서 이러한 효과를 긍정적으로 이용하면 궁극적으로 보석재의 색향상을 획기적으로 진행하는 것이 가능하다.

4. 결 론

통상적으로 전기로에서 처리되는 보석용 커런덤의 열처리 향상과는 달리, 산소분압이 높은 분위기가 가능한 산소-프로판 토오치를 써서 커런덤의 표면부를 선택적으로 1 mm 정도까지 탈색시켜 반투명의 명도를 만들어 색을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 즉 천연, 합성 커런덤의 향상 처리에 가능한 방안으로 유색보석재의 주요가치기준인 색을 열처리만으로 조성의 변화 없이 국제적으로 용인되는 방법 내에서 향상시키는 새로운 공정을 제안하였으며 이 공정을 활용한 보석재 커런덤의 가치향상이 기대되었다.

참고문헌

1. Hughes Richard W, Ruby & Sapphire, RWH Publishing, USA, (1997) 48-68.
2. Suwa Yasukazu, Gemstones Quality and Value Volume 1, Sekai Bunka Publishing Inc, Japan, (1999) 70-77.
3. Hughes Richard W, Ruby & Sapphire, RWH Publishing, USA, (1997) 103-135.
4. Muhlmester Sam, Fritsch Emmanuel, Shigley James E., Devouard Bertrand, Laurs Brendan M., Gems & Gemology, 34 (1998) 80-101.
5. Emmett John L., Scarratt Kenneth, McClure Shane F., Moses Thomas, Douthit Troy R., Hughes Richard, Novak Steven, Shigley James E., Wang Wuyi, Bordelon Owen, Kane Robert E., Gems & Gemology, 39 (2003) 84-135.
6. McClure Shane F., Kammerling Robert C., Fritsch Emmanuel, Gems & Gemology, 29 (1993) 16-28.
7. Laurs Brendan M., Fritsch Emmanuel, Hänni Henry A., Scarratt Kenneth, Schmetzer Karl, Shigley James, E., Smith Christopher P., Gems & Gemology, 38 (2002) 86-106.
8. GIA, Colored Dtone Grading 1, The Gemology Institute of America, (1996) 1-11.
9. CIE Publ., Industrial Colour-Difference Evaluation, CIE Central Bureau, Vienna, (1995) 1-30.
10. Song Hee Kang, Lightness-difference Data Set for Evaluation of CIELAB-Based Colour-Difference Formulae, Seoul National University, Research Paper, (2000) 1-8.
11. Chiang Yet Min, Birnie Dunbar P., Kingery W. David, Physical Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., (1997) 170-173.