Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 16, No. 6 (2006) 240-243

Color enhancement of Australian natural sapphire by the hydrothermal method

Hee-Seung Kim†

Department of Gemological Engineering, Graduate School, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received November 12, 2006)
(Accepted November 22, 2006)

Abstract The significant color enhancement in low quality Australian natural sapphire has been achieved by a hydrothermal method. The optimal conditions for the color enhancement of Australian natural sapphire were as follows; hydrothermal reaction temperature: 320~350°C, duration : 3 days, hydrothermal solvent: 2 M NaOH solution. After the hydrothermal treatment, Australian natural sapphires of transparent colors were obtained, and their grades were found to be improved from commercial to middle/top grade by value chart analysis.

Key words Hydrothermal method, Australian natural sapphire, Color enhancement

수열법에 의한 호주산 천연 사파이어의 색상 개선

김희승†

동신대학교 대학원 보석공학과, 나주, 520-714

(2006년 11월 12일 접수)
(2006년 11월 22일 심사완료)

요 약 본 연구에서는 수열법을 이용하여 저품질의 호주산 천연 사파이어에 대한 색상개선을 행하였다. 호주산 천연 사파이어의 색상 개선에 대한 최적의 수열처리 조건은 다음과 같다. 즉, 수열반응온도: 320~350°C, 반응시간: 3일, 수열용매: 2 M NaOH 수용액이다. 이와 같은 조건하에서 수열 처리한 후에 투명한 색상의 호주산 천연 사파이어가 얻어졌으며 천연 사파이어 가치 차트로 비교한 결과, commercial 등급이 middle~top 등급으로 색상이 개선되었음을 확인하였다.

1. 서 론

천연 사파이어는 커런덤(Al_2O_3)에 불순물로 함유된 철(Fe)과 티타늄(Ti) 성분이 가시광선의 적색 및 오렌지색 부분의 에너지를 흡수함으로써 나타나는 전하 전이 현상($Fe^{2+} + Ti^{4+} <-> Fe^{2+} + Ti^{3+}$)에 의해 청색으로 발색된다[1]. 천연 사파이어의 산지는 크게 현무암 지대와 비현무암 지대로 구분되는데 일반적으로 비현무암 지대에서 산출된 사파이어가 현무함 지대에서 산출된 사파이어보다 좋은 색상과 품질을 가지고 있으며, 그 대표적인 지역은 인도 캐시미르, 미얀마, 스리랑카 등이다[2]. 이들 지역에서는 최상급의 천연 사파이어가 산출되고 있으나 대량 채취로 인하여 현재는 고갈상태에 이르고 있는 실정이다. 한편 현무암 지대에 해당하는 캄보디아, 태국, 호주 등지에서 산출되는 천연 사파이어는 철의 함유량이 많기 때문에 어두운 청색을 띄는 경향이 많다[3, 4]. 특히 저품질의 호주산 천연 사파이어는 매우 어두운 청색으로서 거의 검게 느껴질 정도의 암청색을 띄고 있지만 그 산출량이 매우 많기 때문에 이에 대한 관심이 집중되고 있다. 즉, 저품질의 호주산 천연 사파이어에 대한 색상 개선이 가능하면 새로운 고부가가치를 창출할 수 있다. 일반적으로 사파이어, 루비 등과 같은 유색보석의 대한 색상을 개선시킬 수 있는 대표적인 방법은 산화 분위기에서 열처리 하는 것이며, 이 방법은 유색보석 내부의 내포물을 제거하거나 특수효과를 만드는데 그 효과가 있는 것으로 알려져 오고 있다[5, 6]. 그러나 열처리법은 대부분 1600°C 이상의 고온영역에서 색상개선을 행하기 때문에 에너지 손실이 클 뿐만 아니라 열응력 및 천연 사파이어 내에 존재하는 내포물에 의해 균열이나 파괴되기가 쉽고 또한 투명도를 저하 시키는 문제점이 있다[7]. 따라서 최근에는 저온영역에서 저품질 유색보석의 색상 개선 방법에 대한 관심이 집중되고 있다.

†Corresponding author
Tel: +82-61-330-3241
Fax: +82-61-330-3251
E-mail: 76008467@hanmail.net

본 연구에서는 기존의 열처리법보다 훨씬 낮은 저온영역에서 액상의 반응성과 기상의 침투성을 동시에 활용할 수 있는 수열법을 적용하여 저품질 호주산 천연 사파이어에 대한 색상 개선을 시도하였다. 현재까지 수열법에 의한 인조 사파이어의 결정 성장 및 저품질 천연루비의 색상개선에 관한 연구 보고[8, 9]는 있으나, 저품질 천연 사파이어에 대한 연구 보고는 아직 없다. 따라서, 본 연구에서는 수열법을 이용하여 저품질 호주산 천연 사파이어에 대한 색상개선을 행하고 이에 따른 결과를 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 commercial 등급에 해당되는 저품질 호주산 천연 사파이어를 시료로 사용하였으며, 색상개선을 위한 방법으로는 수열법을 이용하였다. 시료는 금(Au)으로 제작한 튜브에 넣은 뒤 여기에 수열용매를 충진 시키고 밀봉하였다. 그리고 금 튜브를 밀폐가 가능한 cone-in-cone의 밀폐방식을 채택한 반응용기 내에 넣고 실험하였다. 수열장치는 반응용기의 상부와 하부의 온도차를 형성시킴에 따라 대류현상이 잘 일어날 수 있는 수직형을 선택하여 실험하였다. 그리고 최적의 수열처리 조건을 찾기 위해서 반응온도 300~400°C, 반응시간 1~9일의 범위에서 탐색실험을 행하였으며, 수열용매는 사파이어, 루비와 같은 유색보석을 분해하지 않고 또 용해성을 나타내는 알칼리성 수용액을 사용하였다. 실험을 행한 후 호주산 천연 사파이어는 육안 또는 광학현미경을 이용하여 색상, 표면상태 등을 관찰하였으며, 색상 변화의 정도는 사파이어 가치 차트를 이용하여 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수열처리조건

Table 1에서와 같이 저품질 호주산 천연 사파이어의 색상개선에 최적인 알칼리성 수용액을 찾기 위해서 반응용기의 충진율을 50%로 하여 400°C에서 3일간 탐색실험을 각각 행하였다. 이 결과로부터 가장 효과적인 수열용매는 KOH 및 NaOH 수용액으로 확인되었다. 이들 용액보다 알칼리성이 낮은 Na_2CO_3 수용액은 효과가 다소 뒤떨어지는 경향을 보였다. 본 연구에서는 KOH보다 가격이 저렴하면서 또한 입수가 용이한 NaOH를 저품질 호주산 천연 사파이어의 색상개선에 사용하는 최적의 수열용매로 선택하였다.

Table 2에 저품질 호주산 천연 사파이어의 색상개선에 최적인 반응온도를 찾기 위해서 2 M NaOH 수용액 중에서 3일간 탐색실험을 각각 행한 결과를 나타내었다. 호주산 천연 사파이어는 300°C 이하에서는 용해도가 작기 때문에 색상개선의 효과는 거의 없었던 반면에, 반응용기의 하부온도 350°C, 상부온도 320°C, 온도차 30°C의 실험조건 하에서 가장 만족할 수 있는 색상 개선이 이루어졌다.

Table 1
The results of research for hydrothermal solvent

Solution	Temperature (°C)	Duration (day)	Degree of enhancement
2 M KOH	400	3	●
3 M KOH	400	3	●
2 M NaOH	400	3	●
3 M NaOH	400	3	●
2 M Na_2CO_3	400	3	▲
3 M Na_2CO_3	400	3	▲

● : good ▲ : poor

Table 2
The results for temperature of hydrothermal reaction

Temperature (°C)	Hydrothermal solvent	Duration (day)	Degree of enhancement
250	2 M NaOH	3	×
300	2 M NaOH	3	▲
350	2 M NaOH	3	●
400	2 M NaOH	3	●

● : good ▲ : poor × : changeless

Table 3
The results for duration of hydrothermal reaction

Duration (day)	Temperature (°C)	Hydrothermal solvent	Degree of enhancement
1	350	2 M NaOH	×
3	350	2 M NaOH	●
5	350	2 M NaOH	●
7	350	2 M NaOH	●
9	350	2 M NaOH	▲

● : good ▲ : poor × : changeless

Table 3에는 저품질 호주산 천연 사파이어의 색상개선에 최적인 반응시간을 찾기 위해서 반응용기의 하부온도 350°C, 상부온도 320°C, 온도차 30°C의 반응온도 하에서 2 M NaOH 수용액을 사용하여 탐색실험을 각각 행한 결과를 나타내었다. 이 결과로부터 호주산 천연 사파이어의 용해도는 3일 이상이 되었을 때 평형상태에 도달한다는 것을 알았다. 그러나 7일 이상 장시간 유지하였을 경우에는 투명도가 낮아지는 경향이 있었다. 이와 같은 이유는 기상 상태에 있는 수열용매중의 Na^+, OH^- 이온 등이 호주산 천연 사파이어에 과잉 침투하였기 때

Table 4
The optimal condition for the color enhancement of low quality Australian natural sapphire

Hydrothermal solvent	2 M NaOH or 2 M KOH
Filling	50 %
Temperature	320~350°C
Δt	30°C
Duration	3 days

문인 것으로 사료된다. 따라서 저품질 호주산 천연 사파이어의 색상개선에 대한 최적의 반응시간은 3~7일의 범위임을 알았다.

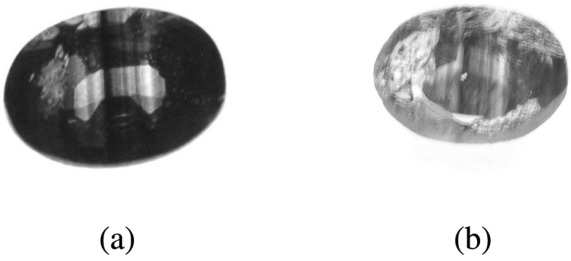
이상의 결과로부터 확립한 저품질 호주산 천연 사파이어의 색상개선에 대한 최적의 수열처리조건은 Table 4에 나타낸바와 같다.

3.2. 색상 개선

Fig. 1(a)와 같은 저품질 호주산 천연 사파이어에 대한 색상 개선의 결과를 Fig. 1(b)에 나타내었다. 본 실험은 반응용기의 하부온도 350°C, 상부온도 320°C, 온도차 30°C의 조건하에서 2 M NaOH 수용액 중에서 3일간 수열처리를 행한 결과이다. 이 결과로부터 어두운 청색이 밝은 청색으로 투명도가 향상되었음을 알 수 있다. 한편 천연 사파이어 가치 차트로 비교한 결과, commercial 등급인 것이 middle~top 등급으로 색상 개선되었음을

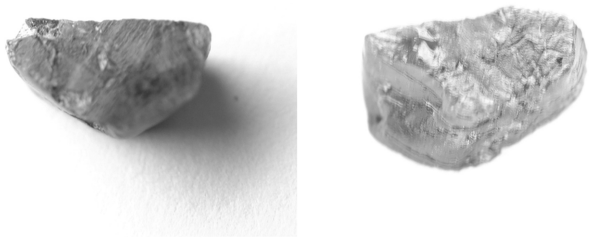
(a) (b)

Fig. 1. Photographs of Australian natural sapphire (a) non-treated and (b) hydrothermally treated at 350°C for 3 days in 2 M NaOH solution.



(a) (b)

Fig. 2. Photographs of Australian natural sapphire (a) non-treated and (b) hydrothermally treated at 350°C for 3 days in 2 M KOH solution.



(a) (b)

Fig. 3. Photographs of Australian natural sapphire (a) non-treated and (b) hydrothermally treated at 350°C for 3 days in 2 M Na_2CO_3 solution.

확인 하였다. Fig. 2에는 수열용매가 2 M KOH 수용액인 것 이외는 상기의 실험조건과 동일하다. 여기서의 결과는 2 M NaOH 수용액의 경우와 거의 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 Fig. 3에서와 같이 2 M Na_2CO_3 수용액의 경우에는 색상개선의 효과가 뒤떨어지는 경향이 있었다. 이와 같은 이유는 기상상태에 있는 수열용매 중의 CO_2^- 이온이 호주산 천연 사파이어의 용해도를 저하시키는 작용을 하기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 저품질 호주산 천연 사파이어에 대한 색상개선의 방법에 있어서 수열법이 매우 유효하며 2 M NaOH 또는 2 M KOH 수용액, 충진율: 50 %, 반응온도: 320~350°C, 온도차: 30°C, 반응시간: 3일과 같은 최적의 수열처리조건을 확립하였다. 이와 같은 수열처리조건 하에서, commercial 등급의 저품질 호주산 천연 사파이어는 투명도가 향상되었으며 또한 middle~top 등급으로 색상 개선되었다. 본 연구의 결과는 향후 천연 사파이어 시장의 활성화뿐만 아니라 보석산업의 발전에도 크게 기여할 것으로 본다.

참 고 문 헌

[1] K. Nassau, “Gemstone enhancement” (Butterworths London, 1984) pp. 36-37.
[2] R.V. Gains, “The sapphire mines of Kashmir”, Himalayan Journal 13 (1946) 73.
[3] GIA, “Colored stones Blue Sapphire” (Gemological Institute of America, Carlsbad, 2002) pp. 5-6.
[4] Anna M. Miller and John Sinkankas, “Standard catalog of Gem Values” (Geoscience Press Inc, Tucson, 1944) pp. 151-152.
[5] Joel E. Arem, “Color encyclopedia of Gemstones” (Chapman & Hall, New York, 1987) pp. 71-74.
[6] GIA, “Gem Reference Guide” (Gemological Institute of America, USA, 1995) p.74.

[7] S.F. Mcclure and C.P. Smith, “Gemstone enhancement and detection in the 1990s”, Gems & Gemology 36 (2000) 336.
[8] C. Song, Y. Hang, C. Xia, C. Zhang, J. Xu and W. Zhou, “Growth of composite sapphire/Ti: sapphire by the hydrothermal method”, Journal of Crystal Growth 277 (2005) 200.
[9] C.W. Park and P.C. Kim, “The color enhancement of natural Zambian amethyst by the hydrothermal treatment”, J. Korean Crystal Growth and Crystal Tech. 14 (2004) 75.

KCI