

## Comparison of flux and natural sapphire after heat-treatment

Ki-In Kim, Yong-Kil Ahn, Jin-Gyo Seo\* and Jong-Wan Park\*<sup>†</sup>

Department of Materials & Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received May 12, 2009)

(Accepted May 29, 2009)

**Abstract** Various fabrication methods have been used to synthesize sapphire which has qualities of jewelry well beyond the industrial class. Among them, the flux sapphire of Chatham Company which has as high value as jewelry was selected in order to compare natural and synthetic sapphire. First, the WD-XRF (Wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometer) was used to analyze the chemical composition of natural and synthetic sapphire. Although natural sapphire had very diverse chemical compositions, flux sapphire had small quantities of Mo, Pt and Pb elements in addition to the similar chemical ingredients to natural one. Pt is decisive proof of flux sapphire. Next, by investigating spectroscopic characteristics using UV-VIS Spectrophotometer after heat treatment at high temperatures of 1300°C and 1500°C, the variation of 690 nm absorbance related to Cr<sup>3+</sup> was detected in the natural sapphire while those of the 690 nm absorbance (related to Cr<sup>3+</sup>) as well as absorbance of 376 nm and 388 nm (Fe<sup>3+</sup>) were seen in the flux sapphire. It was found that the difference in the absorbance variation of flux sapphire is greater than that of natural sapphire after heat treatment. The chemical composition and spectrum analysis were utilized to compare the natural sapphire and the flux synthetic sapphire.

**Key words** Flux sapphire, Heat treatment, Natural sapphire, UV-VIS Spectrophotometer

## 열처리 후 플럭스 사파이어와 천연 사파이어의 비교 분석

김기인, 안용길, 서진교\*, 박종완\*<sup>†</sup>

한양대학교 공학대학원 보석학과, 서울, 133-791

\*한양대학교 공과대학 신소재공학과, 서울, 133-791

(2009년 5월 12일 접수)

(2009년 5월 29일 심사완료)

**요약** 산업용 뿐만 아니라 보석용으로 가치가 있는 사파이어는 매우 다양한 방법으로 합성 사파이어를 만들어 왔다. 그 중 천연 사파이어와 매우 유사하며 보석용으로 가치가 높은 Chatham사의 플럭스 사파이어를 사용하여 천연 사파이어와 비교하였다. 먼저 WD-XRF(Wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometer)를 사용하여 천연과 합성의 화학 조성을 비교하였다. 천연 사파이어는 화학 조성이 매우 다양하였으나 플럭스 사파이어는 천연과 유사한 화학 성분과 특히 Mo, Pt, Pb 미량원소가 검출되었다. Pt는 플럭스 사파이어라는 결정적인 증거가 된다. 다음으로 1300°C와 1500°C의 고온에서 열처리를 한 후 자외선-가시광선 분광광도계(UV-VIS Spectrophotometer)를 사용하여 분광학적 특성을 조사함으로써 천연 사파이어는 Cr<sup>3+</sup>와 관련된 약 690 nm의 형광과 관련된 흡수 피크의 변화를 관찰할 수 있었고 플럭스 사파이어는 Cr<sup>3+</sup>와 관련된 약 690 nm의 피크와 376 nm, 388 nm의 Fe<sup>3+</sup>의 흡수 피크가 변화함을 볼 수 있었다. 고온 열처리에 의해 플럭스 사파이어의 흡수 피크의 변화가 천연 사파이어의 흡수 피크의 변화보다 더 큰 것을 알 수 있었다. 화학조성 및 분광분석 실험을 통하여 천연 사파이어와 flux 합성 사파이어의 특성을 비교 분석하였다.

### 1. 서론

Corundum은 육방정계에 속하는 광물로서 예로부터 귀보석으로 사용해 왔다. 근래에도 corundum은 경제성

이 높은 보석으로 이용되며 학술적인 연구 대상으로도 중요 시 되고 있다. 또한 구조적인 특징으로  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 내열성, 내화학성, 절연성, 투광성 등을 가지고 있다[1]. 이러한 특성들로 인하여 합성보석으로 사용하기도 하며 기판 재료[2], 고급 시계의 창 등에 이용되고 있다. 또한 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 백색이지만 Cr<sup>3+</sup>이나 Ti<sup>4+</sup>를 doping시켜 Red색이나 Blue, Green색의 laser 광원을 만드는 부품으로 사용되고 있다[3, 4]. 이처럼 전이원소와 같

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0386

Fax: +82-2-2298-2850

E-mail: jwpark@hanyang.ac.kr

은 불순물의 첨가에 의해 색을 나타내는 것을 타색이라 부르고, 순수할 때는 일반적으로 무색이지만 화학구조를 이루는 기본 성분이 아닌 원소가 첨가되어 어떠한 색을 발색하는 광물을 타색광물이라 한다. 결정화 과정 동안에 0.57 Å의 이온 반경을 가진  $Al^{3+}$  이온과 크기가 흡사한  $Cr^{3+}$ (0.63 Å),  $Fe^{2+}$ (0.85 Å),  $Fe^{3+}$ (0.64 Å),  $Ti^{4+}$ (0.68 Å) 등과 같은 3d 전이금속이 Al과 치환되면, corundum은 그 종류와 함량에 따라 적색, 황색, 청색 등의 다양한 색상을 나타낸다[2-4].

이러한 고부가가치의 광물을 합성할 수 있도록 많은 과학자들이 노력한 결과 1902년 프랑스의 화학자 Verneuil에 의해서 synthetic ruby의 합성을 시작으로 다양한 합성법이 발견되었다. 현재 synthetic corundum의 합성법은 화염용융법, 수열합성법, Flux를 사용한 용제법 등이 있다. 초기 합성법으로 Verneuil법이 사용 되었지만 성장한 결정내의 열적인 strain이 남아있어 광학적 전자용 부품으로 사용되기에 부적합하고 보석용으로 사용하기에 저가품으로 사용되고 있다. 때문에 천연과 내포물, 화학적인 특성이 유사한 수열합성법, 용제법이 주로 이용되고 있다. Flux 용제법은 백금도가니에 flux 원료,  $Al_2O_3$  분말과 Cr, Fe 등 전이원소를 첨가하여 제조한다. 이러한 이유로 flux sapphire의 미량원소 분석 시 Pt가 검출된다.

본 연구에서는 천연 사파이어와 현재 천연과 유사하고 보석용 품질로 우수한 Chatham사의 synthetic corundum을 사용하여 화학적인 구성 성분을 분석하고 광학현미경을 통해 inclusion 분석 및 분광학적 분석을 하고자 한다. 또한 1300°C에서 열처리하는 A군과 1500°C에서 열처리하는 B군으로 나누어 inclusion의 변화를 조사하고 분광학적 분석을 통해 특성을 비교 분석하고자 한다. 이 연구 결과는 Chatham사의 flux sapphire를 열처리하여 분광학적 특성을 조사함으로써 해 flux sapphire와 관련하여 중요한 자료가 될 것이다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 사파이어 시편은 NNCS(Natural non-color sapphire)군의 천연 무색 sapphire 6pcs, NPCS(Natural pink-color sapphire)의 천연 핑크 sapphire 6pcs이며, SFNCS(Synthetic flux non-color sapphire)군의 무색 synthetic sapphire는 11Cts의 Chatham flux 무색 sapphire를 연마하여 6pcs로 만들었다. SFPCS(Synthetic flux pink-color sapphire)군의 핑크 synthetic sapphire는 10Cts의 Chatham flux pink sapphire를 연마하여 6pcs로 만들었다. 총 4개의 실험군으로 각각 6개의 시료이며 총 24개의 시료를 사용하였다. 시편은 0.330~

0.732ct, 지름 5.35~6.05 mm, 높이 1.12~1.23 mm인 Chatham사의 synthetic corundum과 0.210~0.553ct, 지름 3.65~7.65 mm, 높이 1.16~1.84 mm 마다가스카르의 corundum을 사용하였다. 각 실험군의 시편은 1300°C에서 열처리하는 A군과 1500°C에서 열처리하는 B군으로 나누어 비교 분석하였다[5]. A군과 B군은 각각 3개씩 시편으로 분류하였다.

Chatham사의 flux sapphire와 natural sapphire의 굴절률, 화학조성, inclusion, 분광학적 특성을 연구하고 또한 1300°C와 1500°C에서 열처리를 통하여 inclusion 및 분광학적 특성 변화를 관찰하였다. 첫째로 Chatham사의 flux sapphire와 natural sapphire의 WD-XRF(Wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometer)를 이용하여 flux sapphire와 natural sapphire의 화학조성을 비교하며 Fe, Cr, Ti 등의 중요 color center와 관련이 있는 화학조성을 중점적으로 확인하였다. 배율이 100배인 광학 현미경을 이용하여 inclusion 검사를 실시하였다. 광학적 특성분석을 위해 자외선-가시광선 분광광도계(UV-VIS spectrophotometer)을 이용하여 Chatham사의 flux sapphire와 natural sapphire의 특성을 분석하였다. 그리고 분석된 시편을 고온 전기로를 사용하여 산화 환경에서 시간당 180°C씩 온도를 높여 A군은 각 실험군에서 시편 3개씩을 사용하여 1300°C에서 2시간, B군은 각 실험군에서 나머지 시편 3개씩을 사용하여 1500°C에서 2시간 동안 두었다[5]. 그리고 자연상태로 상온에 이르게 하여 시료를 회수하였다. 시료는 서로 섞이지 않게 순서를 정하여 알루미늄 도가니에 배열하였다. 첨가제나 화학적인 반응을 일으킬 수 있는 분말성분을 사용하지 않았다. 열처리 후 시료의 파괴 혹은 변형은 없었다. 열처리 후 inclusion의 변화를 확인하고 분광학적 특성을 비교 분석하는 과정으로 실험을 실시하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. Flux sapphire와 천연 sapphire의 inclusion 분석

100배 배율의 광학현미경과 디지털 카메라의 광학 확대 기능을 사용하여 3000 K의 광원으로 투과조명과 반사조명 조건 하에서 시료를 관찰하였으며, Chatham사의 flux sapphire와 natural sapphire의 표면 상태와 내부에 존재하는 inclusion을 관찰하였다. 본 연구에서 사용된 Chatham사의 flux sapphire와 natural sapphire의 시편은 모두 inclusion이 관찰되었다. 먼저 Chatham사의 flux sapphire에서는 Fig. 1(a), (b)에서 볼 수 있는 것과 같이 flux fingerprint, flux inclusion, metal inclusion이 관찰되었다. Flux fingerprint는 천연과 매우 유사한 모양을

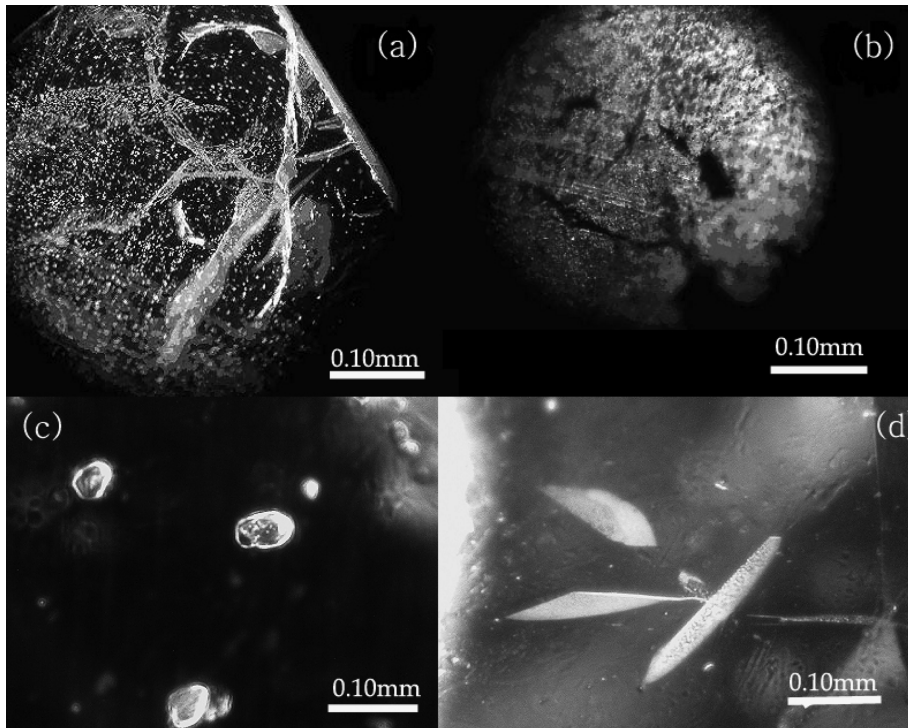


Fig. 1. (a) Flux fingerprint inclusion (SFNCS 3), (b) Flux inclusion and metal inclusion (SFPCS 6). (c) Crystal inclusion in the natural sapphire (NNCS 1), (d) Feather inclusion in the natural sapphire (NNCS 6) ( $\times 100$ ).

하고 있기 때문에 여러 복합적인 감별 포인트를 고려해야 한다. Natural sapphire의 inclusion 역시 매우 다양하였다. Fig. 1(c), (d)에서 볼 수 있는 것과 같이 fingerprint, feather, crystal inclusion을 볼 수 있었다. 특징적인 것은 flux sapphire에서는 crystal inclusion을 볼 수 없었다. Inclusion 관찰 시 투과조명에서 fingerprint를 관찰하고 반사조명 조건에서는 metal inclusion, flux inclusion을 관찰하기에 좋은 환경을 제공하였다.

### 3.2. WD-XRF를 이용한 화학성분 분석

본 연구에서 사용한 장비는 Rigaku사의 ZSX Primus II 기기이며 샘플의 정확한 분석을 위하여 수냉식 냉각기를 이용하여 저온상태를 만들어 주었으며 Rh target를 이용 50 kV, 70 mA의 조건에서 측정을 실시하였다. 특히 Chatham사의 flux sapphire는 Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ga, V, Mo 성분이 함유되어 있다[6]. 이 때 열처리를 시행했을 때의 색이 미치는 영향을 알기 위해서 미량성분을 조사해야 한다. 그 이유는 열처리를 통해 미량성분 Cr, Fe의 이온가가 달라지면 격자에서 빛을 받았을 때 흡수하는 파장의 값이 달라지고 보석에서 가장 중요시하는 색이 완전히 달라지기 때문이다. 색 향상을 목적으로도 열처리를 하기 때문에 미량성분 분석의 목적은 매우 중요하다고 볼 수 있다.

Chatham사의 flux sapphire는 공통적으로 Al, Ca, Fe,

Ni, Mo이 발견되었다. SFPCS군의 핑크 synthetic sapphire에서는 추가적으로 Cr, Ga, Pt, Pb의 미량원소가 발견되었다. Pt는 flux 합성법의 강력한 증거로 Pt 도가니의 사용을 증명한다[6].

천연 sapphire에서 공통적으로 Al, Si, P, Ca, Cr, Fe가 검출되었다. 공통적인 미량원소외의 화학성분으로는 NPCS1 시료에서 W가 검출되었다. NPCS2-NPCS3-NPCS4 시료에서는 Ga가 검출되었고 NPCS2-NPCS3 시료에서 Zr가 검출되었다. NNCS2-NNCS6 시료에서는 Mg가 검출되었다. 시료의 미량원소 Wt%는 Table 1~3에서 볼 수 있다. 표준시편이 구비되어 있지 않아 Semi정량분석을 실시하였다. Table 3은 flux sapphire를 연마하기 전 합성원석을 분석한 값이다.

Corundum의 색의 범위는 매우 다양하다. 주성분인  $Al_2O_3$ 로 이루어진 순수한 corundum은 무색이다. 하지만  $Al^{3+}$ 를 치환한 미량원소에 의해서 모든 색이 나타난다. 이러한 미량원소는 직접 색의 원인이 되기도 하며 다른 원소와 반응하여 색을 만들기도 한다. 천연에서 산출되는 사파이어는 황색을 나타내는  $Fe^{3+}(Fe_2O_3)$ 외에 청색의 보조색상을 생성시키는  $Fe^{2+}(FeO)$ 와  $Ti^{4+}(TiO_2)$ , 적색을 나타내는  $Cr^{3+}(Cr_2O_3)$  등과 같은 다양한 형태의 전이원소를 포함하고 있어 순수한 하나의 색을 나타내는 경우가 드문 것으로 알려져 있다. Chatham사의 flux sapphire 역시 천연에서 산출되는 사파이어와 비슷한 전이원소를 포함하고 있으며 전체적인 색의 분포가 일정하지 않은

Table 1  
Chemical composition of NNCS group (Wt%)

Sample Element	NNCS 1	NNCS 2	NNCS 3	NNCS 4	NNCS 5	NNCS 6
Mg	n.d.*	0.020	n.d.	n.d.	n.d.	0.021
Al	98.1	98.6	98.5	98.5	97.9	97.2
Si	0.468	0.042	0.315	0.236	0.382	0.937
P	0.394	0.230	0.750	0.608	0.596	0.675
Ca	0.052	n.d.	0.021	0.033	0.569	0.661
Ti	n.d.	0.061	0.073	n.d.	0.075	n.d.
V	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0.040	0.064	0.053	0.095	0.057	0.081
Fe	0.883	0.512	0.223	0.460	0.230	0.371
Ni	0.148	0.023	n.d.	0.014	0.010	0.026
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ga	0.032	0.039	0.058	0.038	0.047	0.030
Zr	0.027	0.034	0.053	0.006	0.007	n.d.
Mo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
W	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

\*n.d.: not detected

Table 2  
Chemical composition of NPCS group (Wt%)

Sample Element	NPCS 1	NPCS 2	NPCS 3	NPCS 4	NPCS 5	NPCS 6
Mg	n.d.*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al	97.8	98.8	98.4	98.9	98.9	98.8
Si	0.206	0.180	0.322	0.474	0.479	0.502
P	0.472	0.360	0.484	0.056	0.203	0.062
Ca	0.029	0.030	0.043	0.031	0.040	0.054
Ti	0.082	n.d.	n.d.	n.d.	0.048	0.053
V	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.032
Cr	0.251	0.064	0.182	0.414	0.206	0.395
Fe	0.968	0.456	0.483	0.536	0.016	0.060
Ni	0.023	n.d.	0.017	n.d.	0.010	0.009
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.036
Ga	0.038	0.017	0.036	n.d.	n.d.	0.005
Zr	n.d.	0.071	0.038	n.d.	n.d.	n.d.
Mo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
W	0.092	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	0.037	n.d.	0.055	0.036

\*n.d.: not detected

경우도 있다. 때문에 시료의 미량성분을 조사하는 것은 color의 발색원인을 확인하는데 매우 중요한 역할을 한다.

### 3.3. 열처리 후 UV-Vis을 통한 흡수 peak 분석

천연의 sapphire의 경우 대부분 열처리를 하고 있으며 이유는 색 향상(Color Enhancement)이 목적이다. 열처리는 보석의 상태에 따라서 산화환경 또는 환원환경에서 처리 하고 있다. 예를 들어 blue sapphire의 경우, 짙은

blue색의 sapphire는 산화환경을 통해 옅은 blue색으로 만들어 주고 옅은 blue색의 sapphire는 환원환경을 통해 짙은 blue색으로 만들어준다. 이는  $Fe^{2+}$ 는 4가 이온 즉  $Ti^{4+}$ 와 원자가간 전하이동(Intervalence Charge Transfer; IVCT)에 의한 흡수를 통해 설명된다[7].  $Fe^{2+}$ - $Ti^{4+}$ 쌍은 580과 700 nm에서 강한 흡수가 나타나고 이것으로 인하여 강한 blue를 띤다. 즉 짙은 blue색의 sapphire는  $Fe^{2+}$ - $Ti^{4+}$ 쌍의 흡수를 산화환경을 통해 약하게 만들어 선명한 blue sapphire를 얻을 수 있고, 옅은 blue색의 sapphire

Table 3  
Chemical composition of SFNCS and SFPCS group (Wt%)

Element	Sample	SFNCS group	SFPCS group
Mg		n.d.*	n.d.
Al		99.1	99.3
Si		0.486	0.472
P		n.d.	n.d.
Ca		0.017	0.037
Ti		n.d.	n.d.
V		n.d.	n.d.
Cr		0.197	n.d.
Fe		0.009	0.058
Ni		0.006	0.008
Cu		n.d.	n.d.
Ga		0.009	n.d.
Zr		n.d.	n.d.
Mo		0.025	0.020
W		n.d.	n.d.
Pt		0.084	0.075
Pb		0.008	n.d.

\*n.d.: not detected

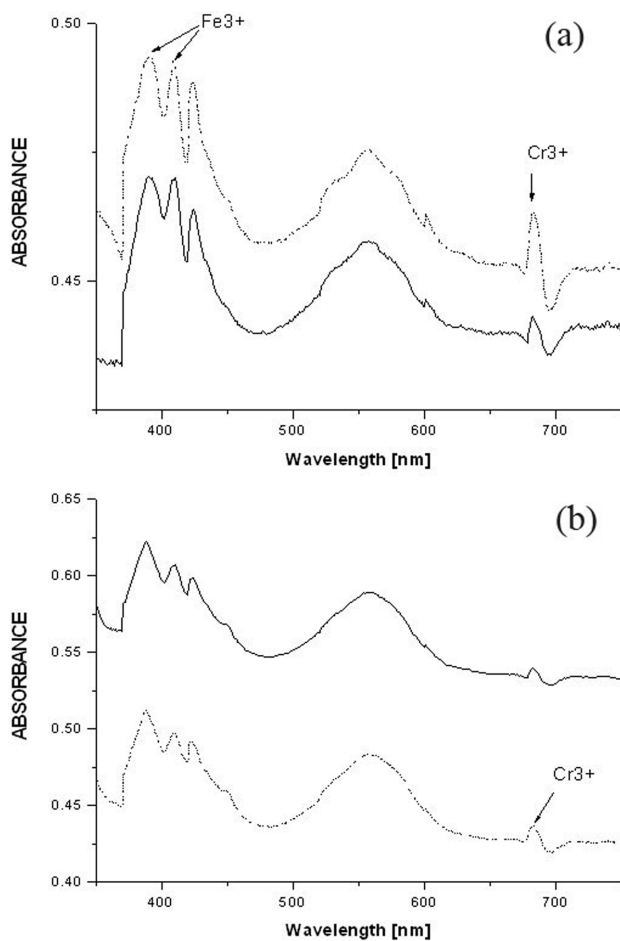


Fig. 2. The UV-VIS absorption spectrum of (a) NNCS3, (b) NPCS2.

는 환원환경을 통해  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ 쌍의 흡수를 강하게 만들어 강한 blue색을 띠도록 만들 수 있는 것이다.

1300°C에서 열처리를 한 후, NNCS군의 UV-VIS peak는 Fig. 2(a)를 보면 376 nm, 388 nm의  $\text{Fe}^{3+}$ 의 흡수 피크와  $\text{Cr}^{3+}$ 와 관련된 약 690 nm의 흡수피크가 달라지는 것을 볼 수 있다[8]. NPCS군의 UV-Vis peak는 Fig. 2(b)을 보면  $\text{Cr}^{3+}$ 와 관련된 약 690 nm의 흡수 피크가 달라졌다. SFNCS군의 UV-Vis peak는 Fig. 3(a)을 보면  $\text{Cr}^{3+}$ 와 관련된 약 690 nm의 흡수 피크와 376 nm, 388 nm의  $\text{Fe}^{3+}$ 의 흡수 피크가 달라지는데 천연과 비교해서 흡수 피크의 변화가 큰 것을 유의해 볼 수 있다. SFPCS군은 천연과 마찬가지로  $\text{Cr}^{3+}$ 와 관련된 약 690 nm의 흡수 피크가 달라졌다(Fig. 3(b)).

1500°C에서 열처리를 한 후에는 흡수의 변화가 더욱 차이가 나며, 690 nm의 흡수 피크의 차이는 더 확연하다. 특히 synthetic의 흡수 피크가 두드러지게 나타났다. Fig. 4(a)의 SFNCS4 시료의 absorbance는 376 nm, 388 nm, 690 nm에서 크게 달라졌다. Fig. 4(b)에서의 SFPCS5 시료 역시 376 nm, 388 nm, 690 nm에서 흡수 피크가

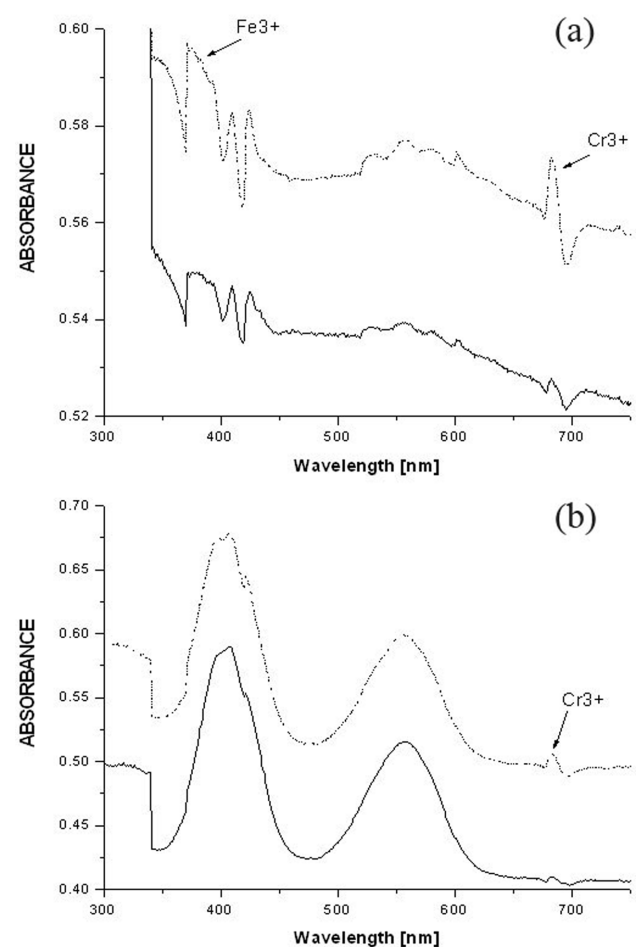


Fig. 3. The UV-VIS absorption spectrum of (a) SFNCS1, (b) SFPCS1.

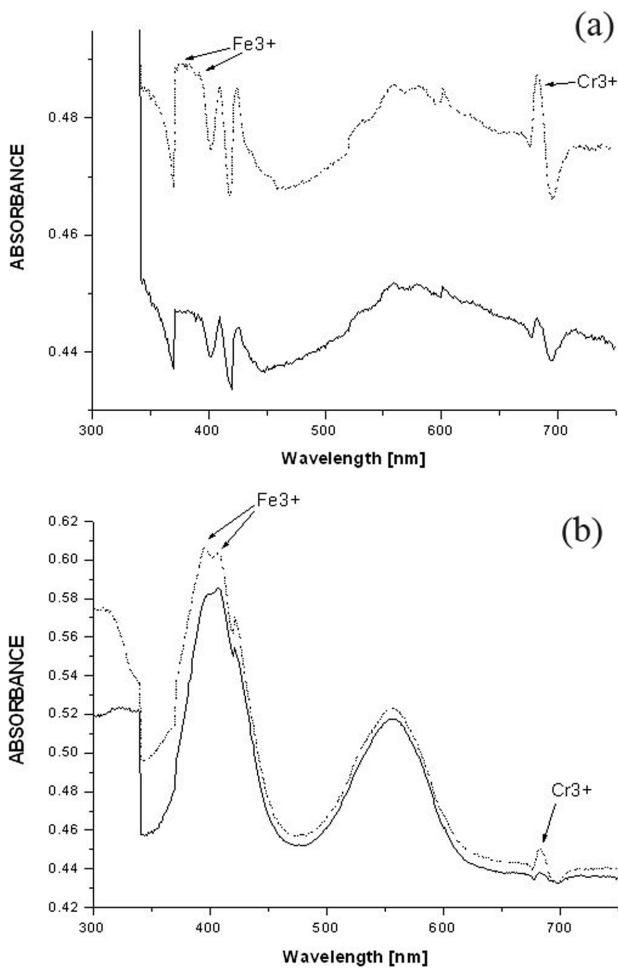


Fig. 4. The UV-VIS absorption spectrum of (a) SFNCS4, (b) SFPCS5.

1300°C에서 열처리를 한 실험군보다 달라졌다[8]. 이러한 변화는 산화환경을 통한 고온의 열처리가  $Fe^{2+}$ - $Ti^{4+}$ 쌍의 흡수를 약하게 만들어 투명도가 좋아지고 색이 더 선명해지게 만드는 결과를 얻기도 한다[9].

열처리는 sapphire 내부의 화학성분들의 이온 상태를 변화시킨다. 결과적으로 색이 변하게 된다. 색이 변하게 되면 가치가 변하게 된다. Sapphire의 가치를 정하기 위해 가장 중요시 생각되는 것이 바로 색이다. UV-Vis은 비 파괴적이며 빠른 시간 안에 sapphire 내부의 화학성분들의 이온 상태를 알 수 있는 방법이라고 생각된다.

#### 3.4 열처리 후 Flux sapphire와 천연 sapphire의 inclusion의 변화

3.1과 동일한 조건인 100배 배율의 광학현미경과 디지털 카메라의 광학 확대 기능을 사용하여 3000 K의 광원으로 투과조명과 반사조명 조건 하에서 시료를 관찰하였다. 일반적으로 sapphire를 열처리를 하면 내부 inclusion

이 팽창하여 stress fracture가 만들어지게 된다. Fig. 5(a), (b)에서는 flux sapphire의 stress fracture를 볼 수 있다. 천연의 sapphire에서도 stress fracture를 볼 수 있다. Fig. 5(c), (d)에서는 천연 sapphire 내부의 crystal inclusion 주위에 고온으로 인한 stress로 fracture가 발생했음을 알 수 있다. Sapphire의 녹는점은 약 2040°C이기 때문에 외형적인 변화는 볼 수 없었지만 내부의 inclusion의 물리적, 화학적인 성질이 다른 inclusion은 영향을 받을 수 있다. 열처리 시, 보석의 가치가 저하되지 않도록 열처리에 유의해야 한다.

## 4. 결론

천연 sapphire와 Chatham사의 flux sapphire를 사용하여 주요한 화학적 성분 또는 보석학적 분류 직업, 보석 inclusion 분석 및 분광학적 분석을 통해 특성을 파악하고, 무색과 pink 색조 띄는 시편을 고온의 열처리 실험을 통하여 사파이어 내부에 존재하는 전이원소의 원자를 변화 시켜 줌으로써 시편의 특성을 변화 시키고자 하는 실험을 하였으며 결과는 다음과 같다.

화학분석을 통하여 천연 sapphire 내에 Al, Si, P, Ca, Cr, Fe과 몇몇 시료에서는 W, Ga, Zr, Mg의 성분들이 함유 되어 있는 것을 확인 하였으며, flux sapphire 내에는 Al, Ca, Fe, Ni, Mo과 Cr, Ga, Pt, Pb의 미량원소 성분들이 내부에 존재 하고 있는 것을 확인 하였다. 그리고 고온의 열처리 실험 이후 화학성분 분석에서 전과 후의 결과가 동일한 결과를 나타내었다. 천연 sapphire와 flux sapphire의 차이점은 Ni, Mo, Pt, Pb의 미량 성분이며 Pt는 강력한 flux sapphire의 증거가 된다[6].

본 연구에서 확인 하고자 했던 천연과 합성을 구분해 낼 수 있는 중요한 결과를 나타내는 inclusion 분석을 하였으며, 그 결과 flux sapphire에서는 flux fingerprint, flux inclusion, metal inclusion 존재를 확인 하였으며, 천연 sapphire에서는 fingerprint, feather, crystal inclusion 존재를 확인 하였다. 열처리 후 inclusion의 변화가 있었으며 stress로 fracture가 발생했음을 알 수 있다. UV-Vis 실험 결과에서 사파이어 내에 철은  $Fe^{2+}$ 과  $Fe^{3+}$ 로 존재할 수 있으며  $Cr^{3+}$ 와 관련된 약 690 nm의 흡수 피크를 확인함으로써  $Cr^{3+}$ 의 존재를 확인할 수 있었다[10].

고온의 열처리 실험을 통하여  $Fe^{2+}$ 로 존재하던 철 성분들이  $Fe^{2+}$ 에서  $Fe^{3+}$ 로 원자가 변화를 가져 왔으며  $Fe^{3+}$  흡수율이 모든 사파이어 시편에서 증가하는 것을 확인할 수 있다[11]. 또한  $Cr^{3+}$ 와 관련된 약 690 nm의 흡수 피크가 모든 시편에서 증가하는 것을 확인하였다. 특히 flux sapphire의 absorbance 변화가 천연의 sapphire보다 크다는 점은 유의해볼 수 있다. 이러한 결과 고온의 열

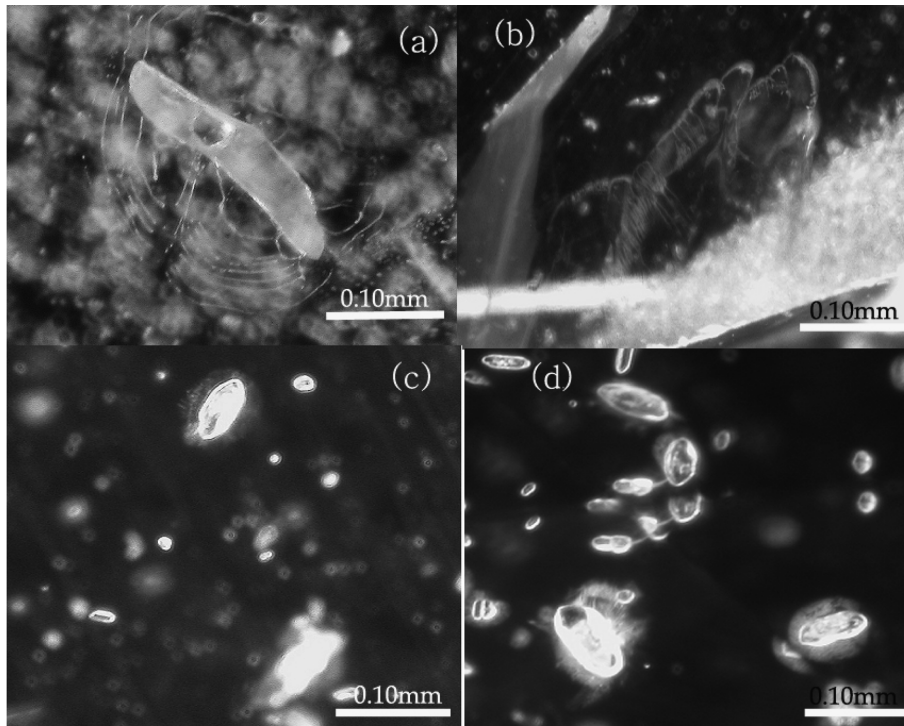


Fig. 5. (a) Stress fracture inclusion of flux sapphire (SFNCS 3), (b) Stress fracture in clusion of flux sapphire (SFNCS 4), (c) Stress fracture inclusion of natural sapphire (NNCS 2), (d) Stress fracture inclusion of natural sapphire (NPCCS 2) ( $\times 100$ ).

처리 실험은 보석의 투명도를 향상 시켜주고 시편 내부에 존재하고 있는 Fe, Cr과 같은 전이원소의 원자기를 변화 시켜 줌으로써 색의 변화 및 투명도를 향상시켜 줄 수 있는 처리 방법이다. 특히 합성 flux sapphire는 색의 변화를 더욱 뚜렷하게 볼 수 있음을 알 수 있다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] G.S. Yoo, Y.S. Kim and S.J. Kim, *Ceramics Material Science* (1997) 51.
- [ 2 ] John L. Emmett, Kenneth Scarratt and Shane F, "*Gems & Gemology*", Summer (2003) 84.
- [ 3 ] Kurt Nassau, "*American mineralogist*", 63 (1978) 219.
- [ 4 ] S.J. Kim, "*Science of Material*" (1996) 294.
- [ 5 ] U Hla Kyi, P. Buchholz and D. wolf, "Heat treatment of milky sapphires from the Mogok stone tract, Myanmar", *J. Gemm.* (1998) 313.
- [ 6 ] Sam Muhlmeister, Emmanuel Fritsch, James E. Shingley, Bertrand Devouard and Brendan M. Laurs, "Separating natural and synthetic rubies on the basis of trace-element chemistry", *Gem & Gemology Summer* (1998) 81.
- [ 7 ] C. Karr, "Infrared and raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals", *Academic Press* (1987) 39.
- [ 8 ] Karl Schmetzer and Dietmar Schwarz, "The causes of colour in untreated, heat treated and diffusion treated orange and pinkish-orange sapphires", *J. Gemm* (2004) 149.
- [ 9 ] Takele Seda1 and G.R. Hearne, "*Phys: Condens*", *Matter* 16 (2004) 2707.
- [ 10 ] E. Fritsch and M. Mercer, "Blue color in sapphire caused by  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  intervalence charge transfer", *Gem & Gemology* (1993) 229.
- [ 11 ] John L. Emmett, Kenneth Scarratt, Shane F. McClure, Thomas Moses, Wuyi Wang and Robert E. Kane, "Beryllium diffusion of ruby and sapphire", *Gem & Gemology* (2003) 91.