

蓝宝石热处理的现状及前景

振华

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002)

摘要 本文根据蓝宝石的致色机理,总结了蓝宝石热处理的模式及影响因素,给出了现行蓝宝石热处理的实例,结合国内经济发展状况对蓝宝石热处理的发展前景作了展望,并根据相关学科的发展提出了一些建议及设想。

关键词 蓝宝石 热处理 改色

作者简介 振华 男 1966年生 硕士 副研究员 从事矿物学和环境地球化学研究

八十年代以来在我国南起海南岛北至黑龙江的东部地区的火山岩中都发现了蓝宝石矿床(点),其中以山东蓝宝石为代表。蓝宝石个大,无裂隙,但色深发黑、透明度差,档次较低。为提高其品质,许多单位都投入人力物力,进行有关致色机理、成矿条件、改色实验研究,取得了一定进展,但也有许多问题有待解决。作为一种人工改色方法,热处理具有简单经济,无不良作用而受到广泛重视。本文根据蓝宝石的致色机理,总结了现行蓝宝石热处理的方法,并对其前景作一展望,以供同行参考。

1 蓝宝石的呈色机理

蓝宝石泛指除红色以外的刚玉类宝石,其化学成分为 $a-Al_2O_3$,一般都含有 Fe、Ti、Mn 等杂质离子,这些过渡元素离子往往也是蓝宝石的致色离子,它们可以类质同象形式进入晶格,也可以包体或机械混入物形式存在。它们的存在直接影响了蓝宝石的品质。

许多学者都对蓝宝石的致色机理作过深入研究^[1,4],综合的结果见表 1。此外,蓝宝石的具体颜色取决于吸收峰的强弱及相对强弱,而它们则与相应离子的含量及相对含量,尤其是 Fe^{2+}/Fe^{3+} , Fe^{2+}/Ti^{4+} 有关^[4]。

通过控制热处理过程中的氧化还原条件,可以改变蓝宝石中致色离子的价态、含量和相对含量(如包裹体中的 Fe 可以在加热过程中进入晶格^[3]),达到改色的目的。有时还加入含致色元素的氧化物,通过扩散作用达到改色或产生星光的

目的。

表 1 蓝宝石的致色机理
Table 1. Origin of sapphires' color

颜色	呈色机理	附注
蓝色(blue)	$Fe^{2+}-Ti^{4+}$, $Fe^{2+}-Fe^{3+}$	1, 2
绿色(green)	$Fe^{2+}-Ti^{4+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+}	1
黄色(yellow)	$O^{2-}-Fe^{3+}$	1, 2
	Fe^{3+} , Ti^{3+}	1
橙色~棕色 (orange~brown)	一种未知结构的色心	1
	$Fe^{3+}-Fe^{3+}$	1
橙粉色 (orange pink)	Fe^{3+} , Cr^{3+} 和色心	1
	$O^{2-}-Fe^{3+}$, $Fe^{2+}-Fe^{3+}$	2
	Cr^{3+} 和色心	1
	$Cr^{4+}(Cr^{4+}+Mg^{2+}-Al^{3+}+Al^{3+})$	1

注: Fe、Cr 均为八面体配位的离子,其中 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Cr^{4+} 均指晶体场分裂。

蓝宝石的致色机理和杂质扩散原理构成了热处理的理论基础,而现代技术的进步则提供了热处理的技术基础。

2 蓝宝石热处理方法的现状

人类利用热处理来提高宝石的颜色已有两千多年的历史,但具有商业目的的试验只有几十年^[4]。蓝宝石热处理的目的主要是改变颜色,提高颜色品质和透明度。

2.1 热处理的几种模式

目的不同,热处理的方法也不同。1981年 Crowning Shield 和 Nassau^[5,6] 将蓝宝石的热处理方法归纳为几种模式(表 2),并作了详尽的解释。但事实往往是几种过程同时发生,具体加热的时间、温度、药品的加入与否取决于所要达到的目

1999年3月11日收稿,3月24日改回。

的和样品, 另外还有一些例外的情况出现。G. A. Tombs (1982)^[7] 指出: 在还原条件下加热澳大利亚的蓝宝石, 结果样品的颜色变浅, 这同表 2 中的

过程是相反的。这也说明蓝宝石的致色机理比较复杂, 并不是单一机理致色的。

表 2 常用的蓝宝石热处理过程^{5,6}
Table 2. Modes of heat treating of sapphire

热处理过程	结果	机理
A. 单纯加热		
1. 中温 1300 °C	形成潜在星光	$Ti_2O_3 + O_2 \rightarrow TiO_2$
2. 高温 1600 °C 快速冷却 (30 °C/m)	移去蓝色或加深	$TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 + O_2$
3. 还原加热 1600 °C	形成蓝色或加深	$Fe_2O_3 + (H_2, CO) \rightarrow FeO$
4. 氧化加热 1600 °C	去除蓝色	$FeO + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$
5. 超高温加热 1800 °C	去除 Verneuil 带和应变	
B. 未知条件加热		
6. ?	形成星光	
C. 加入杂质, 超高温加热 (1800 °C) 并使之扩散		
7. 加入 TiO_2	产生星光	
8. 加入 TiO_2 和/或 Fe_2O_3	产生蓝色	
9. 加入 Cr_2O_3 、 NiO 等	产生其它颜色	

2.2 几个主要的因素

尽管几种处理过程不同, 但都存在以下几个主要因素:

- 1) 时间、温度: 包括升温速度、最高温度和持续时间、降温速度、不同阶段的温度等。
- 2) 氧化还原条件。
- 3) 有无化学试剂的加入。如助熔剂, 致色物质等。

要获得完全准确的试验条件十分困难。一是大多数处理过程严格保密; 二是不同产地的蓝宝石在物理化学性质上有一定的差异。如澳大利亚蓝宝石中就存在两种形式的 Al_2O_3 : $\alpha-Al_2O_3$ 和 $\beta-Al_2O_3$ ^[7]。

2.3 试验的准备

蓝宝石热处理试验的准备包括所用工具、化学试剂和样品的预处理。工具主要由加热炉、坩埚、燃料, 有时还要鼓风机、镊子、填隙物等, 加热炉的温度要能够达到 1000~1800 °C。坩埚以高铝坩埚为好。药品主要有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 TiO_2 、 NiO 、 Cr_2O_3 等和用作助溶剂的硼砂。

样品的预处理包括: (1) 修整样品, 将裂隙和包体多的部分切除, 以免宝石在加热过程中受损。(2) 清洗样品并除锈。(3) 将待处理的样品在硼砂溶液中浸泡, 然后放入坩埚, 并视要求而决定是否加入化学药品。硼砂起助溶剂的作用。(4) 按需决定是否加入填隙物(石英砂或石墨粉)和密封。

2.4 几个实例

2.4.1 澳大利亚“丝光”蓝宝石的处理^[8]

澳大利亚蓝宝石的产量和产值在世界上占有相当大的比重, 但其质量较差。由于存在丝光, 切磨后的宝石灰暗沉闷。丝光是由较小的针状包体定向排列造成的, 需将其除去。

将经过预处理的样品放入小坩埚的适当部位后密封, 再把盛有样品的小坩埚放入大坩埚中加以密封, 然后放入加热炉的适当部位进行加热, 温度约为 1600~1700 °C, 加热过程中用鼓风机吹风。加热一段时间后, 关掉鼓风机。密封整个炉子(加热炉为传统的以焦炭为燃料的炉子), 自然冷却后, 取出坩埚, 得到样品。整个过程都是在还原条件下进行的。这样的处理对蓝宝石的体色有轻微的影响。近年来, 这种方法有所改进, 用电炉来加热, 但样品的成功率不到 50%。

2.4.2 金黄色蓝宝石的处理^[9,10]

这种方法主要是将透明度较好的褐色、无色、橙黄色或浅黄色的蓝宝石变为金黄色。处理的蓝宝石一般为斯里兰卡的无色、浅黄色宝石。处理过程比较简单。将样品预处理, 放入坩埚中敞开加热, 以保持氧化环境, 经过 12 小时左右的 1000~1700 °C 加热, 颜色开始变化, 一部分变为金黄色, 一部分保持不变。有时样品会出现局部熔融的现象。

2.4.3 热扩散处理^[11]

热扩散处理的蓝宝石在八十年代末出现在世界宝石市场(Kane 等, 1990), 近年来在我国出现, 但并未引起众多检测

机构的关注。利用扩散原理在热处理时加入化学药品,使蓝宝石表层颜色发生变化。这一方法也同样适用于红宝石。这种处理过程有时要分为几个阶段,每个阶段都要经过几十个小时。简述如下:

将经过预处理的无色或浅色刚玉(多经过切磨)置于盛有特殊粉末的坩埚中。这种粉末由大量的 Al_2O_3 、少量的 TiO_2 和铁的氧化物或 Cr_2O_3 组成。把坩埚放在高温炉上加热2到200个小时不等,温度在 $1600 \sim 1800^\circ C$ 。 $1600^\circ C$ 以下扩散作用进行得十分缓慢,但温度过高又会使样品受损失。事实上样品表面经常出现麻点和熔蚀现象,需再经过轻微的抛光。

热扩散处理形成的彩色层厚度决定于加热时间的长短、加热次数和所保持的温度,通常最厚处约为 0.1mm ,最薄处约为 0.01mm 。

随着国内宝石市场的发展及研究的深入,一些新的方法纷纷建立。沈才卿(1993)^[12]提出利用助溶剂使蓝宝石熔融,并使其中多余的致色离子扩散(抽滤)到助溶剂中。而王传福等^[13]则提出在较高的温度压力下,把高压釜中的水溶液作为低浓度区,蓝宝石作为高浓度区,在高温高压下实现平衡,使高浓度区(蓝宝石)中的金属离子向水溶液中扩散,以达到减少蓝宝石中致色离子的目的。这两种方法实质上属于扩散处理的范畴。但突破了人们的常规思维,在实践中也是完全可能的。

3 热处理的发展前景

据有关资料报道国际市场上出售的彩色宝石,有75%的红宝石和90%的蓝宝石是经过人工处理的。从六十年代成功处理丝光蓝宝石以来,澳大利亚的新英格兰和阿纳基蓝宝石的产值从1965年的100万澳元猛增到1977年的5000万澳元。

我国经济持续高速发展,人民的生活水平不断提高,对饰用宝石的需求扩大。我国蓝宝石矿点多,如能经过适当处理,提高颜色品质,则可获得很高的经济效益。在处理过程中笔者发现,热处理虽能改变蓝宝石色深的缺点,但很容易产生灰色调。另外,透明度差的样品,基本上不具有改色的价值。随着技术的发展,热处理的理论和方法必将得到进一步的发展和完善。目前看来应注意以下几个方面:

(1) 量化:加热温度、时间、药品加入量的准确确定。

(2) 可控化:可随时调控加热的温度、氧化还原条件。

(3) 批量化:尽管蓝宝石热处理的方法得到了长足的发展,但还没有摆脱作坊式生产,一次处理的样品量还不大,成功率也不高。

(4) 系统化:虽然许多单位都进行过工作,但成功的凤毛麟角,且相互保密,重复工作。矿物学、宝石学、工艺学几个方面的工作不能有机地结合起来,造成认识的局限性和实际工作的不稳定性。这是工作组织方面的问题,需要有关部门统筹解决。

4 有关热处理的设想

蓝宝石的热处理方法也同其它事物一样,它的形成和发展也受到其它领域的技术方法发展的影响。八十年代材料科学最重要的成就之一就是常压下金刚石薄膜的合成。迄今为止,化学气相沉积(PVC)合成金刚石薄膜所采用的热源已有很多种,如等离子体、热频丝加热等方法^[14]①。根据蓝宝石的特点,可以设想用类似的设备来改进蓝宝石的热处理。PVC所用的热源完全可以满足蓝宝石热处理所需的温度要求,并可以实现温度的控制与调节。而PVC法的气体流量控制装置,可用来控制热处理过程中的氧化还原条件,同时透过高温玻璃装置,可以随时观察蓝宝石的颜色变化。尽管目前PVC法所用的腔体很小,还远不能满足蓝宝石热处理批量化生产的需要,但可通过扩大腔体容积得到解决。通过改进,完全有可能找到解决办法:用等离子体或高频加热作为热源,通过功率控制调节温度,用别的大腔体装置(如高铝陶瓷腔体)代替原来的玻璃装置,该装置具有进气口和出气口,且与气体流量控制仪相连来控制热处理过程中的氧化还原条件。当然,这一想法需要通过实验来检验和完善。

以上是本人的点滴之见,难免失之偏颇,但在抛砖引玉,为我国低档蓝宝石的加工处理寻找成功之路。本文得到陈丰研究员和邓梦祥高级工程师的大力帮助,在此一并致谢!

① 高克林,金刚石薄膜的制备及其等离子体参数的研究,中国科学技术大学博士论文,1990。

参 考 文 献

- [1] Fritsch E. and Rossman G. R. An up-data on color in gems part II: Colors involving multiple atoms and color centers. *Gems & Gemology*, 1988, 24 (1): 3~15.
- [2] 丁振华, 山东蓝宝石的呈色机制. *矿物学报*, 1993, 13 (1): 46~51.
- [3] Harder H. and Schneider A., Solid solution of iron and titanium for explaining the blue color of rutile and spinel-containing silk conundrum after heat treatment. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*. 1986 (5): 209~218.
- [4] Nassau K., The early history of Gemstones treatments. *Gems and Gemology*, 1984, 20: 22~33.
- [5] Crowningshield R. and Nassau K., The heat and diffusion treatment of nature and synthetic sapphires. *J. Gemology*, 1981 17 (8): 529~541.
- [6] Nassau K., Heat treating ruby and sapphires; technique aspects. *Gems and Gemology*, 1981, 17: 121~131.
- [7] Tombs G. A., Heat treating conundrum: 4000°C too high Australia sapphires distinct. *Gems and Gemology*, 1982, 18: 43.
- [8] Goldham T., Sapphires from Australia. *Gems and Gemology*, 1985, 21: 130~146.
- [9] Keller P. C., The Chanthabri-Trat gem field, Thailand. *Gems and Gemology*, 1982, 18: 186~196.
- [10] Guaratne H. S., "Geuda sapphires"-their color elements and their reaction to heat. *J. Gemology*, 1981, 17(5): 292~301.
- [11] Kane R. E., Kammerling R. C., Koivula J. L., et al. The identification of blue diffusion-treated sapphires. *Gems and Gemology*, 1990, 26: 115~133.
- [12] 沈才卿, 山东蓝宝石颜色成因解说及改色方法探讨. *中国宝玉石*, 1993, (2): 12~13.
- [13] 王传福、李国勋、杨森标, 一种新型的蓝宝石改色方法及机理. *中国宝玉石*, 1992, (3): 12~13.
- [14] Celli F. G., Diamond chemical vapor deposition. *Annual Reviews of Physics and Chemistry*. 1991, 42: 643~684.

ADVANCE AND PROSPECT ON HEAT TREATMENT OF SAPPHITE

Ding Zhenhua

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract

Based on the mechanism of coloration of sapphire, this paper summarizes the modes and affected factors of heat treating of sapphire, and gives several examples. Combining with the development of Chinese economy, this paper prospects the progress in heat treatment of sapphire and proposes some ideas about it.

Key words: sapphire; heat treatment