

高溫擴散法改色低品質藍寶石工藝改善研究

宋晶晶 郭守國 李雪亮

Abstract

A new method of high-temperature diffusion treatment was used in this study to change test sapphires from grayish black to totally black. The aim of this study, was to establish a method of improving the traditionally used diffusion treatment techniques by using a system of dual heat-treatment, whereby the stones are heated twice to achieve the desired colour. EDS spectra and UV-VIS spectra were used to test and analyse samples after treatment, and the effectiveness of high-temperature diffusion treatments was discussed with reference to the results of the experiment. This study was also found to have been a useful means of determining the right temperature and reagent for this treatment as well as identifying an effective flux.

摘要

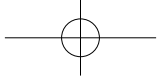
本文採用高溫擴散方法對低品質剛玉進行改色實驗，處理後的成品為深黑色藍寶石。從樣品特性，處理目的及高溫擴散原理出發，本文設計了以二次熱處理為基礎的系統處理工藝及加工流程。運用現代光譜學中X射線能譜分析方法及紫外—可見光吸收光譜的理論對改善後的樣品進行了測試和分析。對高溫擴散理論在藍寶石改善中的應用進行了探討，從理論出發選擇適當的實驗溫度及藥劑處理，添加助熔劑等正確有效的實驗方法，並取得了良好的效果。

關鍵字： 黑色藍寶石，擴散，高溫，一次熱處理，二次熱處理

引言

本實驗研究物件為低品質剛玉，成功處理後在市場上也稱為黑色藍寶石，是近年來市場需求量越來越大的寶石品種，可用於大量製作珠寶首飾，裝飾品及工藝品。黑色藍寶石大都是由不能直接作為寶石銷售的低品質藍寶石改色處理而成。經過改色，這些原本為開採廢料的石頭不僅身價百倍，更將其深埋的內在美展現出來。黑色剛玉以其深沉的顏色，獨特的光澤默默的開闢著珠寶界的另一片天地。

對黑色剛玉的改色研究也開闢了寶石改色的新領域。雖然剛玉類寶石的改色歷史悠久，也普遍被市場接受，但是以往的改色成品要求顏色豔麗且透明度高，研究重點都放在高品質寶石級原料的改色上面。這種改色雖然能大大提高寶石的價值，卻也受到原料來源的極大限制。另外，開採出的大量低品質剛玉級藍寶石，因為無法改善成傳統寶石級原料而造成大量的浪費。目前，對這些低品質原料的再利用也慢慢受到重視，改色後的黑色藍寶石也被市場認同，尤其是受到歐美消費者的喜愛，創造了可觀的經濟價值。針對這類剛玉的改色技術也取得了一定的成果，但是缺乏相應的理論研究，從而進一步的提高生產技術。本實驗就是在剛玉類寶石已有改色技術的基礎上，利用超高溫下擴散的相關理論，專門針對低品質剛玉原料處理成黑色藍寶石進行的研究。並從理論研究出發設計進行了一系列中高溫（1,500℃）對比實驗，找到了最佳實驗方案，且結合X射線能譜儀（EDS）和紫外—可見光吸收光譜（UV-VIS）分析測試，進一步完善了其改色理論及相關技術。



一、實驗流程

1 原料選擇

本實驗原料為天然剛玉晶體，如圖1，灰色、灰黑色，不透明，裂理發育，部分晶形完整，為桶狀，柱狀經傳統熱處理方法無法將其改善為寶石級藍寶石。顆粒往往較大，產量也很高，價格十分便宜，適合批量處理及工業化改色生產，與傳統藍寶石往往針對個體進行處理的方法大為不同。

2 預處理

在實驗前對樣品進行清洗，及藥劑處理。預處理在寶石改色中為很重要的環節，但是在已有的研究文獻中很少被提及或簡單帶過，這有可能與技術保密性相關。本實驗由於採用原料及改色目的的特殊性，預處理的方法也與傳統略為不同。具體方法及原理如下：

(1) 水洗

由於樣品來自開採原石，表面附著大量泥沙等，因此首先進行水洗，去除泥沙乾燥後記錄樣品處理前顏色、透明度等，並按實驗要求將樣品編號。

(2) 酸洗

本實驗採用鹽酸（HCl），濃度10%，浸泡48小時。樣品浸入後有氣泡產生，表明樣品表面附著有金屬，可能為開採器械遺留的Fe。另外，酸洗可以去除樣品表面及表面微裂隙中的鹼金屬氧化物及其他雜質，排除後期研究中的干擾因素。

(3) 藥劑處理

本實驗原理為致色離子由內部向樣品內部擴散。因此，樣品表層的外來離子濃度越低，與實驗助劑中的致色離子濃度差越大，越有利於高溫下外來離子進入樣品內部，可加快擴散速度。本實驗採用特定藥劑對樣品進行處理，藥劑對樣品表面有略微腐蝕，形成無數細小的凹坑，使樣品比表面積大大增加，高溫下反應面積增加，加快反應速率；另外，經過藥劑處理的樣品表面明顯粗糙化，更有利於高溫下助熔劑產生的液相對表面的浸潤，從而促進擴散反應的進行。從動力學上來看，粗糙的表面有大量的突起，而在這些突起的尖角處離子受到周圍勢場的束縛最小，高溫下吸收能量後最容易脫離晶格的束縛形成空位，而空位擴散機制是固體擴散的主要機制，對擴散反應的速率和溫度都有很大的影響。因而，藥劑處理是很重要的環節。雖然藥劑對樣品表面有一定的腐蝕，但由於本實驗針對的物件為原石，且顆粒度較大，高溫改色後再對其進行切割、拋光等工序，因而對得到的黑色藍寶石成品品質並無影響。這也有別於傳統擴散改色藍寶石先切割，後擴散的工藝。

預處理後的樣品乾燥後即可進行高溫實驗。

二、改色實驗及結果

(1) 改色實驗及對比研究

為了反應預處理、處理溫度、處理時間、處理使用的不同高溫助劑及反應環境對改色效果的影響，將樣品分成7組分別在不同條件下進行改色實驗。其處理結果如表1。因擴散係數與溫度的關係最為密切，因此，本課題分別在中高溫（1,500℃）及超高溫（1,800℃）進行實驗，樣品組代號分別為A、B。

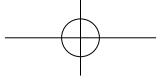


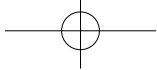
表1 熱處理及其對比實驗結果

Table 1 Heat treatment results and the comparisons

樣品編號	預處理	高溫助劑	溫度(℃)	時間(小時)	環境	結果
A-1	酸洗	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ TiO ₂	1500	24	還原	顏色未見明顯變化， 表面附著少量粉劑
A-2	酸洗	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ TiO ₂ KMnO ₄	1500	24	強氧化	黑色，但碎裂明顯，表面 黏附大量黑色顆粒粉劑， 無光澤
A-3	酸洗	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ TiO ₂	1500	24	弱氧化	顏色略微加深，但不均一， 部分部位仍為灰黑色， 表面光澤弱，透明度降低
A-4	酸洗	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al(OH) ₃	1500	24	弱氧化	黑色，部分碎裂， 透明度降低， 光澤無明顯變化
B-1	酸洗	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ TiO ₂	1800-1900	48	還原	顏色略微加深，光澤 及透明度無明顯變化
B-2	酸洗 藥劑處理	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ TiO ₂	1800-1900	48	弱氧化	黑色，透明度降低， 光澤無明顯變化
B-3	酸洗 藥劑處理	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ TiO ₂ 助熔劑	1800-1900	48	弱氧化	黑色，透明度降低， 光澤明顯增強

從上表可以看出，中高溫（1,500℃）下進行的改色實驗有兩組A-2、A-4表面變黑，說明致色離子擴散入樣品內部，其餘則未見明顯變化。A-2與A-1對比說明促進擴散主因為強氧化環境，但是該環境很難控制，且由於樣品本身裂理發育，因而很容易在高溫氣體衝擊下碎裂。A-4與A-3對比說明Al(OH)₃作

為晶格活化劑的加入對擴散起促進作用，但同樣容易引起樣品碎裂。超高溫下進行的B組實驗說明高溫對擴散有明顯的促進作用，從B-2與B-1對比結果可以看出經藥劑處理的樣品擴散明顯更易進行，切開原石擴散層厚度約為1.5-2mm。B-3在B-2的基礎上加入助熔劑，助熔劑使Fe₂O₃、TiO₂等氧化物在



1,800-1,900 °C 下更容易生產液相，液相與樣品反應更為迅速，並且可以由樣品裂隙浸入樣品內部，使擴散深入。實驗表明，B-3組樣品處理後切開內部也變黑，表面光澤明顯增加。

(2) 二次熱處理

黑色藍寶石成品一般切割成小顆粒出售，而原石顆粒較大，經一次熱處理後內部擴散往往存在不均勻，因而在一次熱處理後需將原石切割成需要尺寸（一般沿原石上很明顯的裂隙切開）後再進行二次熱處理。

表 2 二次熱處理實驗結果

Table 2 Results of the second heat treatment

樣品	助劑	保溫溫度	保溫時間	環境	結果
C-1	Al ₂ O ₃ ，SiO ₂ ， 微量碳粉	1,500 °C	64小時	弱還原	均一黑色，光澤增強

二次熱處理主要目的是使一次熱處理擴散如晶體內部的致色元素在晶體內部再次內擴散，使其分佈均一化。部分微裂隙，尤其使表面微裂隙在二次熱處理過程中癒合，使表面光澤增強。二次熱處理仍採用空氣環境，少量碳粉可產生弱還原環境，使少量Fe³⁺轉化成Fe²⁺，同時需嚴格控制碳粉量，僅僅允許微量表面附著Fe³⁺被還原，還原後的Fe²⁺和Ti⁴⁺共同與剛玉主體反應，等價取代2個Al³⁺，有利於顏色的進一步改善。二次熱處理為致色元素在晶體內部擴散，所需溫度可

比一次熱處理略低，本實驗二次熱處理溫度為1,500 °C。

(3) 批次處理流程

經過以上實驗，可確定批量生產流程如下：

水洗 >> 酸洗 >> 藥劑處理 >> 一次熱處理 >> 切割 >> 二次熱處理 >> 粗磨 >> 拋光 >> 成品

生產過程中一次熱處理，二次熱處理，粗磨及拋光後樣品狀況如圖2

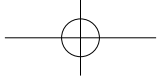


圖1 樣品各工序處理後照片

a, b, c, d分別為一次熱處理，二次熱處理，粗磨及成品照片。

Fig. 1 Pictures of each step after treatments

a: results of the first heat treatment, b: results of the second heat treatment, c: after coarse grinding, d: finished products



三、EDS能譜測試

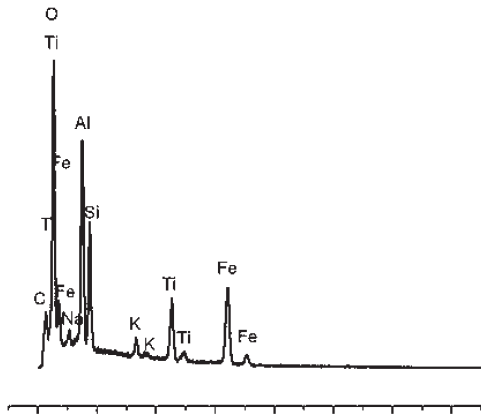


圖2 一次熱處理樣品EDS峰圖

Fig. 2 EDS spectrum of sample after first heat treatment

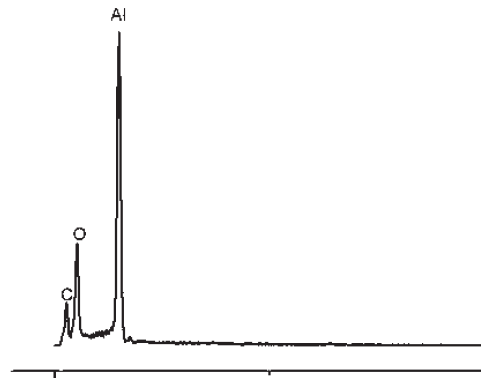


圖3 成品EDS峰圖

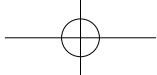
Fig. 3 EDS spectrum of finished products

表3 樣品一次熱處理後及成品各元素含量

Table 3 Element contents of samples after the first heat treatment and as finished products

Element 元素	Wt1%	At1%	K-Ratio	Wt2%	At2%	K-Ratio K-比例
C K	2.76	5.97	0.0060	9.83	16.24	0.0161
O K	31.19	50.62	0.1488	34.61	42.92	0.1438
NaK	1.38	1.56	0.0050	55.55	40.84	0.4657
AlK	13.77	13.25	0.0872			
Si K	8.33	7.71	0.0573			
K K	1.67	1.11	0.0156			
TiK	10.05	5.45	0.0928			
FeK	30.84	14.34	0.2767			
合共	100.00	100.00		100.00		
Kv : 15.0 ; Tilt : 0.0 ; Take-off : 35.0 ; Det Type : SUTW+ ; Res : 137 Amp.T : 50.0						

*Wt1, At1代表一次熱處理後樣品測試資料；Wt2, At2代表成品測試資料
華東理工大學分析測試中心測試



由EDS測試結果可以看出，一次熱處理後樣品Fe、Ti離子的含量很高，遠遠超出一般藍寶石樣品的正常含量，並有Na、K、Si等其他離子附著。Fe離子含量為30.84%，甚至超過Al離子含量13.77%，而其摩爾百分含量幾乎相等，可見引入液相的高溫熱處理對致色離子的擴散有很大的幫助。成品檢測不到Fe、Ti含量，說明成品寶石Fe、Ti含量均低於1%（EDS檢測精度限制），氧化鋁（剛玉）仍為絕對主要成分，成品為剛玉類寶石。成品致色離子含量之所以遠遠低於一次熱處理後測試結果，主要是因為成品經過切割及二次熱處理。一次熱處理過程中由於液相的存在，使樣品表面被液相浸潤，其他離子含量很高。切割後進行二次熱處理時沒有液相，表面致色離子進一步向內部擴散，這種擴散在晶體內部緩慢進行，內部擴散受到晶體內部格子構造及固溶體固溶度的限制而控制在一定範圍內。同時，表面離子也在高溫過程中有一定燒失。二次熱處理後樣品再次經過打磨及拋光，原表層高濃度雜質離子層幾乎完全被消耗，而不至於使成品雜質離子含量過高，僅滿足致色要求即可。這也是工序安排時將粗磨、拋光最後進行的原因，這與傳統的擴散致色寶石加工工序完全不同。

四、討論

1 致黑因素

一直以來，藍寶石的顏色成因得到廣泛而深入的研究，研究的重點一直為藍色產生的原因。但隨著山東藍寶石，澳大利亞藍寶石等偏黑色藍寶石品種的出現，對黑色的成因也有很多報導。李廣慧等研究發現 Fe^{3+} 離子對可見光442nm的吸收是使藍寶石呈黑色的主要原因^[1]；張培強，馬宇對山東藍寶石的研究也發現其 $w(\text{TiO}_2)$ 低， $w(\text{TFeO})$ 高，尤其是 Fe^{3+} 含量高於全鐵含量的90%， TFeO/TiO_2 比值大是山東藍寶石顏色深暗的主要原因^[2]。雖然這些研究是針對消除黑色進行的研究，但是給我們的工作很大的啟

示。對實驗樣品原石切片後進行紫外—可見光—近紅外吸收光譜測試，如圖5所示。樣品在377nm，387nm，450nm，560nm處存在吸收峰。據相關研究報導^[3,4]，377nm，387nm處吸收峰為 Fe^{3+} 離子 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 和 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$ 躍遷產生的晶體場譜，說明樣品中存在 Fe^{3+} ，但由於樣品透明度較差，400nm外的紫外區譜峰有些變形。450nm處吸收峰對應的也是 Fe^{3+} 的晶體場譜， ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1$ ， ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}(\text{G})$ 。560nm附近的寬吸收帶是 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ 的荷移譜。

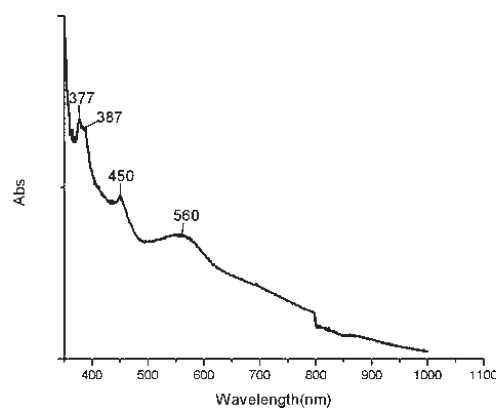
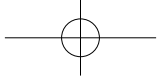


圖4 原石可見—紫外光吸收光譜

Fig. 4 UV-VIS spectrum of rough sapphire

由上面分析可見，實驗原石中同時存在 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 及 Ti^{4+} ，560nm處的寬峰應該是產生藍色的主要原因，但是樣品本身呈灰黑色，切片後呈灰色僅透光可見微弱藍色調，原因應該是 Fe^{2+} 及 Ti^{4+} 離子含量太低所致。另外，由 Fe^{3+} 引起的450nm吸收峰較強，該峰處於藍紫光區域，大大影響了藍光的透過率，因而使 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ 引起的藍色無法顯現出來。從而使藍寶石呈黑色調。因此，本實驗改色的以增加 Fe^{3+} 離子的含量為主，同時也要添加適量的 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} ，從而使彼此產生的吸收相抑制而使寶石整體顯黑色，並有利於擴散的進行。



2 影響擴散的條件

致色元素離子擴散是很多寶石改色的基礎理論。在藍寶石改色中常見的擴散有兩種：一種是寶石內部致色元素分佈不均勻引起的顏色不均勻，在高溫下致色離子在寶石內部由高濃度區域向周邊低濃度區域擴散，從而使寶石的顏色更為均一、純淨，消除色帶或色團，這種擴散方式可稱之為內擴散，所需溫度相對較低，如張剛生^[5]在1,300℃溫度下處理明溪藍寶石，消除藍寶石中原來藍寶石存在的雜色調，使顏色向純藍色方向變化。而另外一種則是寶石本身致色元素含量很低，需要外來元素的引入，在高溫下致色元素經寶石表面進入寶石內部，在寶石淺表面形成顏色區域，從而改善寶石的顏色，可稱之為外擴散。一般來說，外擴散所需的能量比內擴散更高，因而也需要更高的處理溫度。本實驗根據兩種擴散的不同作用設計實驗方案，採用兩次熱處理，一次熱處理即在超高溫（1,800-1,900℃）下進行的外擴散，而二次熱處理則為在中高溫（1,500℃）進行的內擴散。

阿道夫·菲克（Adolf Fick）提出的濃度場下物質擴散的動力學方程——菲克第一和第二定律是研究離子擴散的經典理論。根據菲克第一擴散定律^[6]，單位時間內通過垂直於擴散方向的單位截面積的質點數目（或稱擴散流量密度） J 正比於擴散質點的濃度梯度 $\vec{\Delta C}$ 。

$$\vec{J} = -D \vec{\Delta C} = -D \left(i \frac{\partial C}{\partial x} + j \frac{\partial C}{\partial y} + k \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

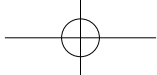
其中： D 為擴散係數（ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ）。 $\vec{\Delta C}$ 為濃度梯度，即濃度差。負號代表逆濃度梯度方向擴散，即粒子從高濃度向低濃度擴散。

由菲克定律可知擴散係數 D 和濃度梯度 $\vec{\Delta C}$ 是影響擴散的兩大因素。根據愛因斯坦對擴散粒子的微觀布朗運動研究，在固體介質中，擴散係數取決於質點的有效躍遷頻率及遷移自由程的乘積。顯然，藍寶石晶體格子構造決定了遷移自由程，其為不可變因素。因而，擴散係數與質點的有效躍遷頻率成正比。在藍寶石熱處理過程中，質點的躍遷能量完全來源於吸收的熱能，因此，溫度是擴散的主要影響因素之一。溫度越高，越有利於擴散的進行。純 Al_2O_3 的熔點為2,050℃，但由於藍寶石中本身身雜有其他粒子，且存在各種缺陷及包體，這些因素都將降低其熔點，並且熱處理絕不能破壞晶體結構，因而，外擴散溫度選擇在1,800℃，而內擴散溫度選擇在1,500℃。

影響擴散的另外一個因素為濃度梯度，本實驗採取了一系列措施增加致色離子的濃度梯度來保證擴散的順利進行，如進行藥劑改色和添加助熔劑。藥劑處理對擴散的促進作用前面已經詳細討論過，這裏就不再重複。本實驗使用的助熔劑則是從新的角度對改色方法的思考，採用的助熔劑要求可以降低 Fe_2O_3 、 TiO_2 等氧化物的熔點，並有較大的溶解度，使產生的液相中含有較高的 Fe^{3+} 及 Ti^{4+} 離子，從而增加濃度梯度，但是又不能對寶石晶體有太大的腐蝕。由於液相的流動行能很好的將致色離子帶到寶石晶體周圍，因而不用考慮固相反應的接觸面積問題，從而可以適當減少 Fe_2O_3 及 TiO_2 的用量，在批量生產中大大降低成本和提高利用率。

五、小結

(1) 低品質藍寶石處理改色成黑色藍寶石是可行的，主要改色機制為高溫擴散機制，影響擴散的主要因素為溫度和致色離子的濃度梯度；



(2) 本實驗考慮到批量生產過程，制定了系統的實驗流程及二次熱處理的實驗方案，可以投入批量生產；

(3) 在對照實驗的過程中發現，一次熱處理中高溫條件下採用強氧化環境或添加晶格活化劑 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 也可達到產生黑色的目的，但環境及活化劑的選擇仍需進一步實驗，可作為以後研究的方向。

本實驗得到了山東省昌樂縣五圖廠鎮的大力支持和配合，為此不勝感激。

參考文獻

- 1 李廣慧 韓麗 何文 山東藍寶石的呈色機制及改色實驗 岩石礦物學雜質 2002年3月第21卷第一期：89
- 2 張培強 馬宇 山東藍寶石的主要致色因素 地址找礦論叢 2006年第21卷第6期：115-119
- 3 孔蓓 鄒進福 藍寶石的吸收光譜及改色機理 桂林工學院學報 1998年10月第18卷第4期：343
- 4 謝意紅 藍寶石的紫外——可見光譜及其致色機理分析 寶石和寶石學雜誌 2004年3月第6卷第1期：10
- 5 張剛生 福建明溪天然藍寶石在氬氣氣氛中的改色實驗研究[J] 礦物學報，1997，17 (2)：149 - 155
- 6 陸佩文等 無機材料科學基礎 武漢理工大學出版社 2003年12月第6版：230-231