

УДК 622.372.3:621.78

Э.А. Ахметшин, Т.В. Бгашева

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ ВОЗДЕЙСТВИЯ
РАБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР НА ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ
ЦВЕТНЫХ САПФИРОВ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ**

Семинар № 21

Окраска является самой визуально заметной характеристикой драгоценных камней и во многом предопределяет их стоимость. В настоящее время облагораживание ювелирных камней в целях улучшения их окраски применяется повсеместно: оценивается, что 90 % всех рубинов и сапфиров, используемых в торговле, были обработаны тем или иным способом. В практических целях используется три типа воздействий на окраску ювелирных камней – пропитывание различными веществами, включая окрашивание химическими реагентами, термическое воздействие и облучение. Для облагораживания цветных сапфиров возможно применение термообработки, облучения, диффузионного окрашивания и метода ионной имплантации. Наиболее широко используется термообработка. Облагораживание камня путем термообработки затрагивает весь объем камня, является устойчивым во времени и необратимым в нормальных условиях.

В основе термообработки лежит способность преобразования центров окраски в минералах под действием повышенных температур. Подобные явления происходят непосредственно при формировании самоцветов в природных условиях. В ряде случаев наличие тех или иных окрашенных их разновидностей даже в пределах од-

ного месторождения предопределяется температурным режимом окружающей среды во время, и после образования самоцвета. Как правило, любой природный самоцвет, независимо от проявленной окраски, содержит несколько других типов центров окраски, либо потенциальных, которые могут проявляться при каких-либо физических воздействиях на минерал, либо скрытых уже проявленной более интенсивной окраской. Температурная устойчивость различных центров окраски не одинакова, так же как не одинакова и кинетика их проявления и разрушения. Поэтому, варьируя температурными параметрами отжига, можно разрушать одни и сохранять другие центры окраски.

Главными переменными величинами, доступными для регулирования при проведении термообработки цветных сапфиров (сапфиров фэнси), являются: сила окислительно-восстановительного действия атмосферы термообработки, рабочая температура и время выдержки при этой температуре. Сила окислительно-восстановительного действия атмосферы или, иначе, активность окислительно-восстановительного действия атмосферы среды термообработки, является ключевым параметром, определяющим, какой процесс происходит при облагораживании цветных сапфиров. Так,

в восстановительной атмосфере в железосодержащих сапфирах будет осуществляться процесс восстановления хромофорных примесей $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, а в окислительной атмосфере – обратный процесс $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.

Другим, не менее важным параметром термообработки является рабочая температура процесса. Рабочая температура (температура основного этапа термообработки) не должна превышать температуру плавления корунда (около 2021°C) во избежание порчи и необратимых изменений материала. Как правило, эффективность процесса тем выше, чем выше температура отжига, но при облагораживании цветных сапфиров мы придерживаемся несколько иной позиции. Определенные температурные диапазоны позволяют достичь того или иного результата. Например, в восстановительных средах при 1150-1400 °C отмечается заметное уменьшение желтоватых и коричневатых оттенков в оранжево-красных сапфирах (восстановление примеси трехвалентного железа идет наиболее активно), а увеличение рабочих температур отжига (1450 °C) приводит к увеличению концентрации образующихся хромофорных центров Fe^{2+} - Ti^{4+} и появлению синеватых оттенков в камнях. Таким образом, в зависимости от целей облагораживания выбирается рабочая температура, максимально допустимая в данном интервале температур.

Выбор температурного режима облагораживания является важной методической задачей и основывается на задачах термообработки и экспериментальной базе. В нашем предыдущем исследовании на основании подтвержденных экспериментальных данных рабочим был определен диапазон 1100-1500 °C в восстановительной атмосфере. Таким образом,

при необходимой атмосфере термообработки и оптимальном температурном режиме параметром, доступным для изменения, является время выдержки при рабочей температуре.

Время выдержки при рабочей температуре – это длительность основного этапа термообработки. Обычно, чем дольше воздействие рабочей температуры, тем эффективнее облагораживание, что объясняется:

- «диффузионным» характером процессов, то есть, сначала происходит восстановление элементов в приповерхностных слоях, а затем по всему объему камня,

- необходимостью определенной выдержки при рабочей температуре для того, чтобы могли осуществиться процессы изменения состояния примесей, так как такие процессы не осуществляются мгновенно. Таким образом, существует определенное минимальное время выдержки,

- максимально эффективным временем выдержки можно считать то, после которого увеличение длительности основного этапа термообработки не приводит к улучшению положительных результатов предыдущей обработки. Более длительная термообработка в таком случае не дает новых результатов, а только, вероятно, может привести к порче образцов, и с точки зрения расходования электроэнергии экономически нецелесообразна.

К дополнительным параметрам термообработки можно отнести скорость нагрева до рабочей температуры и скорость охлаждения после завершения основного этапа термообработки. Скорость нагрева определяется свойствами обрабатываемого материала (очень быстрый нагрев может привести к растрескиванию), размерами образцов (более крупный образец следует нагревать медленнее). Для

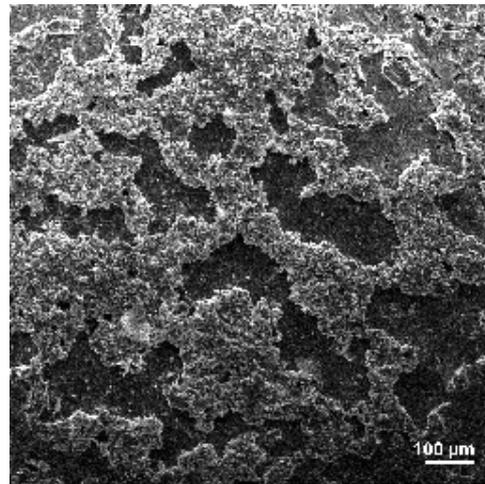
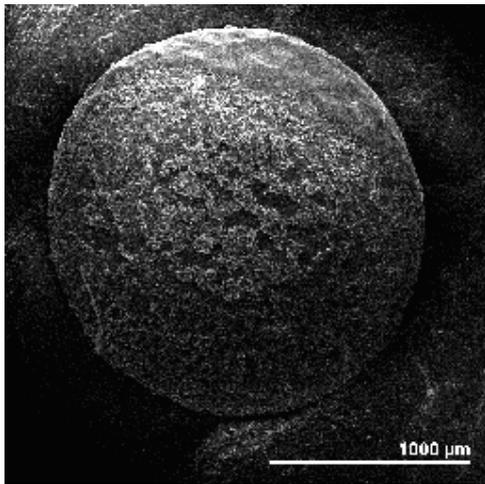


Фото. 1. Поверхность образца после восстановительной термообработки (1800 °С, 60 мин.) при различных увеличениях

цветных сапфиров приемлемым является нагрев 7-15 °С.

Таким образом, температура выдержки является определяющим параметром при данной рабочей температуре и атмосфере термообработки.

В одном из наших экспериментов задавалась температура 1800 °С и время выдержки 60 мин. в сильновосстановительной среде. В результате произошло восстановление не только примесей, но и самого корунда (Al_2O_3) до металлического алюминия (данные рентгеноспектрального анализа). С целью определения характера выделения алюминия была выполнена сканирующая электронная микроскопия. Для образца сделаны снимки при различных увеличениях, представленные на фото 1. Поверхность образца покрыта неравномерно частицами алюминия (порошок), что свидетельствует о диффузионной природе процесса.

Для изучения влияния времени воздействия рабочих температур на облагораживание сапфиров фэнси при термообработке была проведена серия экспериментов с желто-зелеными раз-

новидностями сапфиров (под термином «желто-зеленые» здесь подразумевается вся гамма окрасок цветных сапфиров от желтого до зеленого).

Желто-зеленые сапфиры обязаны своей окраской, главным образом, примесям железа $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$. Совместное влияние полос поглощения ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и пар, ими образуемых ($\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ и др.), окрашивает образец в зависимости от соотношения их интенсивностей в зеленовато-желтые, желто-зеленые, зеленые, голубовато-зеленые и голубые цвета (табл. 1).

Основными полосами поглощения являются 450 нм ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$) и 565 нм ($\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$). Соотношение интенсивностей этих двух полос поглощения определяет преобладающий цвет сапфира. Так, если поглощение при 565 нм ($\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$) больше, чем при 450 нм ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$), то цвет сапфира синий или голубой (рис. 1). Если поглощение при 565 нм ($\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$) сопоставимо с поглощением при 450 нм ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$), то цвет сапфира зеленый (рис. 2). Если поглощение при 565 нм ($\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$) меньше, чем при 450 нм

Таблица 1
Хромофорные центры и приписываемые им полосы поглощения

Хромофорные центры	Длина волны, нм	Особенности поглощения
Fe^{3+}	388	узкая полоса поглощения
$Fe^{3+} - Fe^{3+}$	377	узкая полоса поглощения
	450	
Fe^{3+} и/или $Fe^{3+} - Fe^{3+}$	540	широкая полоса поглощения
	700	
	1050-1060	
$Fe^{2+} - Ti^{4+}$	565-700	полоса поглощения
$Fe^{2+} - Fe^{3+}$	870-890	широкая полоса поглощения, коротковолновый край в области 650-750 нм

($Fe^{3+} - Fe^{3+}$), то цвет сапфира желтый (рис. 3).

Изученные желто-зеленые образцы содержат незначительное количество Cr_2O_3 (0,007-0,044 вес. %), значительное количество Fe_2O_3 (0,886-1,400 вес. %) и TiO_2 (0,015-0,100 вес. %). При восстановительной термообработке примеси трехвалентного железа будут переходить в двухвалентное состояние, примеси титана будут растворяться, переходить в форму Ti^{4+} и образовывать хромофорные центры $Fe^{2+} - Ti^{4+}$, что позво-

лит уменьшить концентрацию Fe^{3+} и тем самым желтую составляющую в окраске сапфиров (полосу поглощения 450 нм) и получить более насыщенную зеленую окраску (зелено-голубую при наличии достаточного количества Ti -центров).

Поскольку, как отмечалось выше, процессы изменения валентного состояния хромофорных примесей не мгновенны и требуют определенного времени, были проведены эксперименты с различными длительностями вы-

держки образцов при рабочей температуре с целью изучения и определения оптимального диапазона времени обработки и зависимости результатов облагораживания от этого параметра.

Образцы представлены двумя группами желто-зеленых сапфиров styG 4/4 и styG 4/3 (обозначения окраски по системе GIA GemSet®), в каждой из которых присутствовал один образец как эталон, а три других образца предназначались для термообработки. Из каждой группы бралось по одному образцу для каждого эксперимента. Серия экспериментов была выполнена в восстановительной атмосфере при рабочей температуре 1200 °С, а длительность основного этапа термообработки составляла 20, 40 или 60 минут.

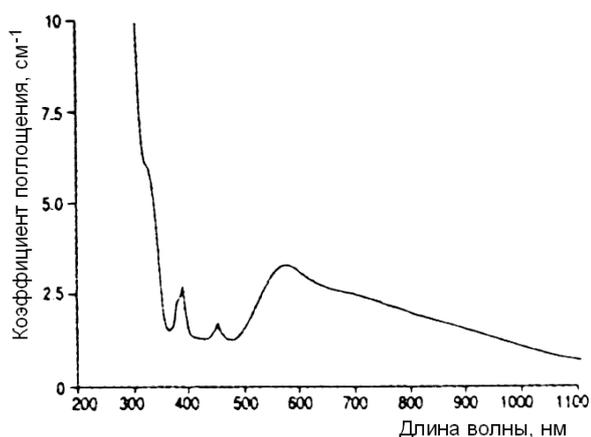


Рис. 1. Спектр поглощения синего сапфира (Австралия) [3]

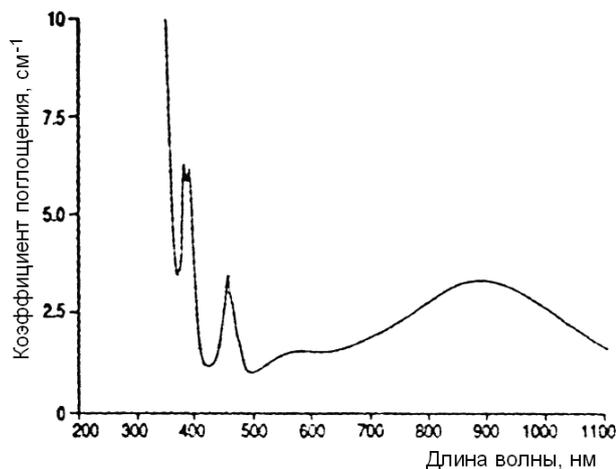


Рис. 2. Спектр поглощения зеленого сапфира (Австралия) [3]

минутной выдержкой изменяет цветовой оттенок уже на 2 ступени – с styG на slyG.

Таким образом, более длительная термообработка позволяет провести процесс восстановления Fe (III) и растворения Ti с последующим образованием пар более полно. Общая тенденция такова – уменьшение желтой составляющей окраски и изменение общего цвета в сторону зеленого.

Эталонные и отожженные сапфиры представлены на фотографии 2. В табл. 2 представлены цветové характеристики сапфиров после термообработки. Эти же данные представлены на рис. 4 для наглядности. И в той, и в другой группе видно изменение окраски сапфиров в сторону зеленого цвета. Термообработка при 20- и 40-минутной выдержке изменила цветовой оттенок на 1 ступень – с styG на yG, значительных отличий в результатах этих экспериментов не отмечается. Термообработка с 60-

минутной выдержкой изменяет цветовой оттенок уже на 2 ступени – с styG на slyG. Таким образом, более длительная термообработка позволяет провести процесс восстановления Fe (III) и растворения Ti с последующим образованием пар более полно. Общая тенденция такова – уменьшение желтой составляющей окраски и изменение общего цвета в сторону зеленого. Если бы в исходных образцах содержалось больше титана (TiO₂), то тогда полученная после термообработки окраска могла бы приобрести выраженный голубой или даже синий оттенок.

Выводы

Основными параметрами термического облагораживания являются атмосфера термообработки, рабочая температура и время выдержки при этой температуре, причем атмосфера термообработки является ключевым фактором, определяющим направление и тип процессов, имеющих место при термообработке.

Сравнивая потенциальные возможности по повышению эффективности процесса облагораживания таких параметров, как рабочая температура и время выдержки при данной атмосфере термообработки,

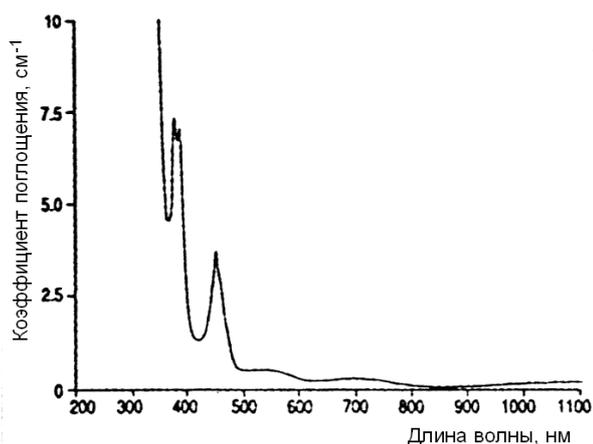


Рис. 3. Спектр поглощения желтого сапфира (Австралия) [3]

Эталон	 styG 4/4	 styG 4/3
Время выдержки при 1200 °С, мин.		
20	 yG 5/3	 yG 5/2
40	 yG 5/3	 yG 6/3
60	 slyG 5/3	 slyG 6/3

Фото 2. Образцы желто-зеленых сапфиров до и после термообработки (x4)

мообработки не приведет к благоприятному результату. Таким образом, эти параметры следует рассматривать совместно.

Восстановительная термообработка желто-зеленых разновидностей сапфиров при 1200 °С и различных длительностях основного этапа позволяет изменить окраску камней в сторону зеленой, причем для изменения цветового оттенка на 1 ступень (styG → yG) достаточно 20-минутной выдержки, а для изменения окраски на 2 ступени (styG → slyG) нужна 60-минутная выдержка при рабочей температуре.

Термообработка желто-зеленых сапфиров позволяет получить более ценную окраску зеленых сапфиров с немного желтым оттенком из материала с заметной желтой составляющей цвета.

Длительность воздействия рабочей температуры является важным параметром с точки зрения полноты протекания процессов изменения валент

следует отметить, что время выдержки является определяющим параметром при данной рабочей температуре, но, с другой стороны, при недостаточной рабочей температуре даже чрезмерно длительный процесс тер-

Таблица 2
Цветовые характеристики сапфиров после термообработки

t _{выд} , мин	Эталон		Обозначения: Y - yellow styG - strongly yellowish green yG - yellowish green slyG - slightly yellowish green G - green
	styG 4/4	styG 4/3	
20	yG 5/3	yG 5/2	
40	yG 5/3	yG 6/3	
60	slyG 5/3	slyG 6/3	

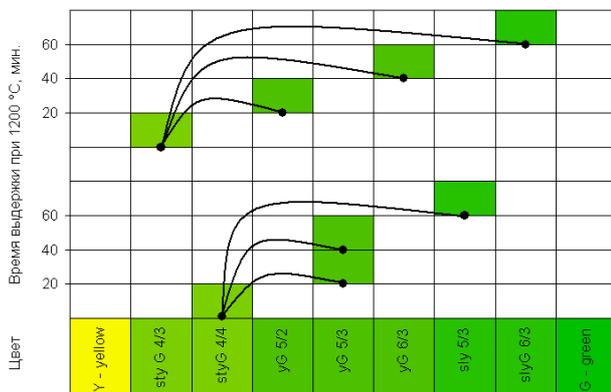


Рис. 4. Цветовые характеристики желто-зеленых сапфира до и после термообработки

ного состояния хромофорных примесей. Регулируя время выдержки можно влиять на степень превращения хромофорных примесей в сапфирах и, тем самым, на получаемую после облагораживания окраску камней при данной среде термообработки и рабочей температуре.

Выявленные особенности процесса термообработки желто-зеленых сапфира полностью применимы для других разновидностей сапфира фантазийных цветов с хромофорными примесями переменных валентностей (в частности, для железосодержащих сапфира) и позволяют получать запланированную окраску после облагораживания при определенных значениях параметров термической обработки, установленных в соответствии с составом обрабатываемого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. - М.: Недра, 1984. - 196 с.
2. John L. Emmett J.L., Douthit T.R. Heat treating the sapphires of Rock Creek, Montana // Gems & Gemology. - 1993. - Vol. 29, N 4. - P. 250-272.
3. Maxwell M. The processing & heat treatment of Subera (Queensland) sapphire rough // Australian Gemmologist. - 2002. - Vol. 21, N 8. - P. 279-286.
4. Peretti A., Gynther, D. The beryllium-treatment of natural fancy sapphires with a new heat-treatment technique (Part A) // Contributions to Gemology. - 2005. - N 4. - P. 1-42.
5. Winotai P., Limsuwan P., Tang I.M., Limsuwan S. Quality enhancement of Vietnamese ruby by heat treatments//Australian Gemmologist.- 2004.-Vol. 22, N2. - P. 72-77.

ГАС

Коротко об авторах

Бгашева Т.В. – аспирант,
Ахметшин Э.А. – ассистент,
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, кафедра химии и технологии кристаллов.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 21 симпозиума «Неделя горняка-2008». Рецензент д-р техн. наук, проф. В.И. Морозов.

