

## The color enhancement of natural ruby produced from Mong Hsu

Chun-Won Park<sup>†</sup> and Pan-Chae Kim

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

(Received November 3, 2004)

(Accepted December 3, 2004)

**Abstract** The color enhancement of natural ruby produced from Mong Hsu were carried out by the heat treatment using gas diffusion. The natural ruby in this paper has a colored patch of which the color ranges from blue to a color close to black. The most favorable heat treatment conditions were as follows; range of temperature 1400~1600°C, duration 12 hrs, O<sub>2</sub> atmosphere. The color tone of ruby obtained under the optimum conditions was overall clear red by partial removal of colored patch. From EPMA results, part of blue or black colored patch within ruby were found to occur by charge transfer between Fe<sup>2+</sup> and Ti<sup>4+</sup>. These results are consistent with the XRF that contents of Fe(Fe<sup>2+</sup> or Fe<sup>3+</sup>) and Ti<sup>4+</sup> ion to cause a blue or black colored patch after heat treatment became slightly less than with non-treated ruby. The silk formed on the surface of ruby heat treated for 12 hrs at 1700°C were found to be generated by re-crystallization of rutile TiO<sub>2</sub> by XPS analysis.

**Key words** Mong Hsu, Natural ruby, Colored patch, Color enhancement, Silk

## Mong Hsu산 천연루비의 색상 개선

박춘원<sup>†</sup>, 김판채

동신대학교 대학원 보석공학과, 나주, 520-714

(2004년 11월 3일 접수)

(2004년 12월 3일 심사완료)

**요약** 가열과 가스 확산을 동시에 이용한 열처리에 의해 어두운 청색에서 거의 검은색에 가까운 colored patch를 가지고 있는 Mong Hsu산 천연루비의 색상개선을 행하였다. 열처리 조건은 산화분위기하 1400~1600°C의 온도 범위에서 12시간이었다. 이와 같은 조건에서 Mong Hsu산 천연루비의 colored patch는 제거되었으며, 그 결과 선명한 적색을 나타내었다. EPMA 결과로부터 청색에서 거의 검은색에 가까운 colored patch를 나타내는 부분은 Fe<sup>2+</sup>와 Ti<sup>4+</sup>의 전하 이동에 의해 나타나는 것을 알았다. 이 결과는 열처리 후 청색 또는 검은색의 colored patch를 유발시키는 Fe(Fe<sup>2+</sup> 또는 Fe<sup>3+</sup>)와 Ti<sup>4+</sup> 이온의 함량이 처리전과 비교해 감소한 XRF 결과와 일치한다. XPS 분석결과로부터 루비를 1700°C 이상의 고온에서 처리하면 Mong Hsu산 천연루비의 표면에 생성되는 실크는 루틸 상의 TiO<sub>2</sub> 재결정화에 의한 것임을 알 수 있었다.

### 1. 서론

커런덤(corundum)은 산소 이온들이 육방구조로 밀집되어 중앙에 위치하고 그 사이에 알루미늄 이온이 팔면 배위 다면체(octahedral coordination)의 2/3를 차지하고 있는 상태를 기본격자 구조로 하고 있는 광물로서, 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분일 때는 무색을 나타내지만 결정화 과정 동안에 Al<sup>3+</sup> 이온(0.57Å)과 크기가 흡사한 3d 전이 이온이 치환하게 되면, 그 종류와 함량에 따라 적색, 황색, 녹색, 청색 등의 다양한 색을 나타낸다. 예를 들면, 커런

덤에서 Al<sup>3+</sup>를 Fe<sup>2+</sup>가 치환하게 되면 녹색을, Fe<sup>3+</sup>가 치환하게 되면 황색을 나타내며, Fe<sup>2+</sup>와 Ti<sup>4+</sup> 사이의 전하 이동(charge transfer)에 의해 청색을 나타낸다[1, 2]. 이와 같이 커런덤은 3d 전이원소의 전하상태에 의해 색상이 변하는데 보석학적 용어로 적색의 커런덤을 루비(ruby), 이외의 모든 색의 커런덤을 총칭하여 사파이어(sapphire)라고 부르고 있다.

루비는 커런덤 중에서 매우 고가일 뿐만 아니라 인지도가 높은 보석이며, 불순물로서 함유되어 있는 Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>의 농도 및 전하상태 등에 의해 보라색, 갈색, 청색 등과 같은 다양한 보조색을 나타낸다. 주된 산지로서는 태국을 비롯한 버마, 스리랑카 등의 동남아시아와 탄자니아, 마다카스카르 등과 같은 아프리카 등이 있다. 그러나 고품질의 천연산 루비는 산출에 어려움

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-61-330-3241

Fax: +82-61-330-3251

E-mail: cw9007@hanmail.net

이 있을 뿐만 아니라, 근년에 이르러 오랜 기간 동안의 채광활동의 후유증으로 인한 고갈현상이 심화되고 있는 실정이다. 따라서, 천연루비 보석의 고갈현상에 대응 하기 위하여 Verneuil, Czochralski, Flux법 등의 인공합성법을 이용한 합성 연구가 지난 수십 년 동안 지속적으로 행하여져 왔다. 그 결과 Kashan, Chatham, Douros flux ruby[3], Inamori Czochralski ruby, Flame fusion ruby 등과 같은 합성 루비가 출현[4, 5]하게 되었으며, 이중 일부는 천연산 루비의 보석용 대용품으로 사용이 되고 있다. 그러나 보석으로서의 가치가 합성루비에 비해 천연석이 월등히 우수하다는 가치성의 한계로 인하여 폭넓게 사용되고 있지는 않다. 이와 같은 관점에서, 색상이 우수하지 못한 천연산 루비를 균일하고 선명한 적색을 나타내는 루비로 색상을 개선시킬 수 있는 방법에 대한 관심이 집중되고 있는 실정이다. 이에 본 연구에서는 가열과 가스의 확산을 동시에 활용하여 3d 전이 원소의 전하상태를 변화시킬 수 있는 열처리법을 이용하여 청색에서 거의 검은색에 가까운 colored patch를 가지고 있어 보석으로서의 가치가 현저히 떨어지는 Mong Hsu산 천연 루비에 대한 색상과 투명도를 향상시킬 수 있는 최적의 조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

일반적으로 천연산 루비의 색조는 비둘기혈색(pigeon blood)이라 하여 선홍색이 강한 붉은색을 나타내는 색이 가장 이상적인 색으로 알려져 있다. 본 연구에서는 적색이 선명하지 않을 뿐만 아니라 청색에서 거의 검은색에 가까운 colored patch를 가지고 있는 Mong Hsu산 천연 루비(Fig. 1)를 출발원료로 사용하여 환원 및 산화분위기

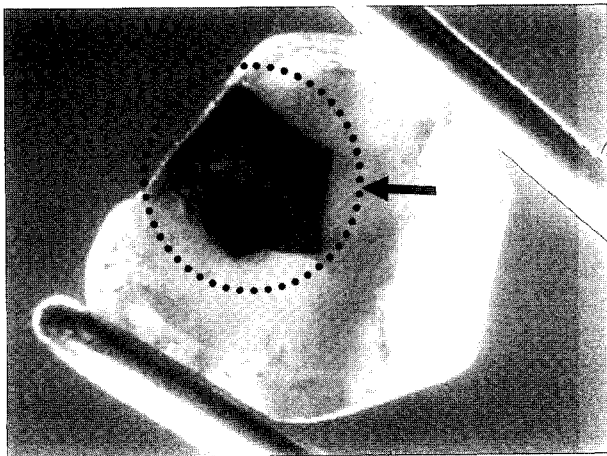


Fig. 1. A distinctive feature of natural ruby produced from Mong Hsu used as a starting material. Arrow indicates the colored patch.

하에서의 열처리 효과에 대해 검토하였다. 열처리의 장치는 elevator type의 수직형 전기로(Max. 1900°C, 900 × 1450 mm<sup>2</sup>)를 사용하였으며, 전기로 내부의 분위기 형성을 위해서 N<sub>2</sub>(Shinil gas, 99.9%), O<sub>2</sub>(Shinil gas, 99.9%), H<sub>2</sub>(Shinil gas, 99.9%) 가스를 사용하였다. 여기서, 산화분위기의 경우에는 O<sub>2</sub> 가스(500~1000 sccm)를 환원분위기는 1/9의 비율로 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스를 전기로 하부에서 도입하여 상부로 배기하면서 제어하였다. 열처리의 순서는 먼저, Mong Hsu산 천연 루비의 표면에 부착된 불순물을 제거하기 위해 불산(5 mol%) 수용액에 5~6 시간 동안 표면세척을 행한 후, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 함께 알루미늄이나 도가니에 넣고 행하였다. 또한 열처리의 온도 및 시간에 대한 탐색은 각각 1200~1700°C, 6~12시간의 범위 내에서 검토하였으며, 반응관 내부의 압력은 대기압 상태로 유지하였다. 승온 및 냉각속도는 천연루비 내부에 존재하고 있는 다양한 형태의 내포물이 급격한 온도 변화로 인하여 부피가 팽창하여 균열과 열충격 등을 일으킬 수 있기 때문에 3°C/min로 일정하게 유지 되도록 조절하였다. 그리고 열처리하여 얻어진 Mong Hsu산 천연루비는 분광측색계 (Spectrophotometer; MINOLTA CM3600d)를 이용하여 색상변화의 정도를 관찰하였으며, 광학특성은 자외-가시선 분광광도계(UV-VIS Spectrophotometer; HITACHI U-3501) 및 광발광 분광분석기(Photoluminescence Spectrometer; SPEX 1404P)를 이용하여 조사하였다. 또한 열처리에 의해 얻어진 Mong Hsu산 천연 루비의 내부에 존재하는 미량원소의 분석은 전자미세현미 분석기(Electron Probe Micro Analyzer; SEOL JXA-8900R), X-선 형광분광기(X-ray Fluorescence Spectrometer; PHILIPS PW2400) 그리고 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectrometer; VG Scientifics ESCALAB 250)를 이용하여 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열처리에 따른 Mong Hsu산 천연루비의 색상변화

열처리에 의한 천연루비의 색상개선은 처리 후 고가의 천연보석과 동일한 상품적 가치를 지닐 수 있다는 특수성으로 인하여 거의 모든 것이 know-how로 되어 있기 때문에 국내에서의 연구사례는 물론 국외에서의 결과 보고 또한 거의 전무한 실정이다. 본 연구에서는 열처리를 이용하여 청색에서 거의 검은색에 가까운 colored patch를 가지고 있는 Mong Hsu산 천연루비에 대한 색상개선을 행하였다. Table 1에는 Mong Hsu산 천연루비의 색상변화에 영향을 미치는 열 처리의 결과를 나타내었다. 여기서 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 분위기하에서 열처리를 행하였을 경우,

Table 1  
The effect of heat treatment on the degree of color enhancement for natural ruby produced from Mong Hsu

Gas (atmosphere)	Temperature (°C)	Duration (hrs)	Gas flow rate (sccm)	Degree of color enhancement
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1300	6	1000	No
	1300	12	1000	No
	1500	12	1000	No
	1700	12	1000	No
N <sub>2</sub>	1200	6	1000	No
	1300	12	1000	No
	1500	12	1000	No
	1700	12	1000	No
O <sub>2</sub>	1200	6	1000	No
	1200	12	1000	Slight
	1400	12	1000	Good
	1600	12	1000	Good
	1700	12	1000	No

No : changeless, Slight : overcasted red, Good : clear red.

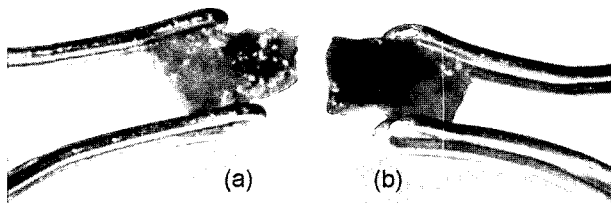


Fig. 2. Photographs of natural ruby produced from Mong Hsu; (a) non-treated and (b) treated at 1500°C for 12 hrs in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas.

처리온도 및 시간에 관계없이 Mong Hsu산 천연루비의 색상개선에는 영향을 미치지 않았으며, 처리하기 전의 상태와 비교하여 color patch 부분의 색이 더 진해졌다. 그리고 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 전체적으로 루비의 색상이 보라색으로 변하였다. 그러나 Fig. 3에 나타낸 광학현미경 관찰결과에서 알 수 있는 바와 같이 O<sub>2</sub> 분위기하에서 열처리를 행한 경우에는 기존의 결과와는 달리 선명한 적색을 나타내는 루비가 얻어졌으며 특히, Mong Hsu산 천연루비의 가장 두드러진 특징 가운데 하나인 청색에서 거의 검은색에 가까운 colored patch가 산화분위기하 1500°C, 12시간의 열처리조건에서 완전히 제거됨을 알 수 있었다. Fig. 4에는 O<sub>2</sub> 분위기하에서 1200°C의 열처리에 의해 얻어진 Mong Hsu산 천연 루비의 사진을 나타내었다. 이 사진에서 알 수 있는 바와 같이 일부의 colored patch는 제거 되었으나, 대부분 원 석상태 그대로 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한, O<sub>2</sub>

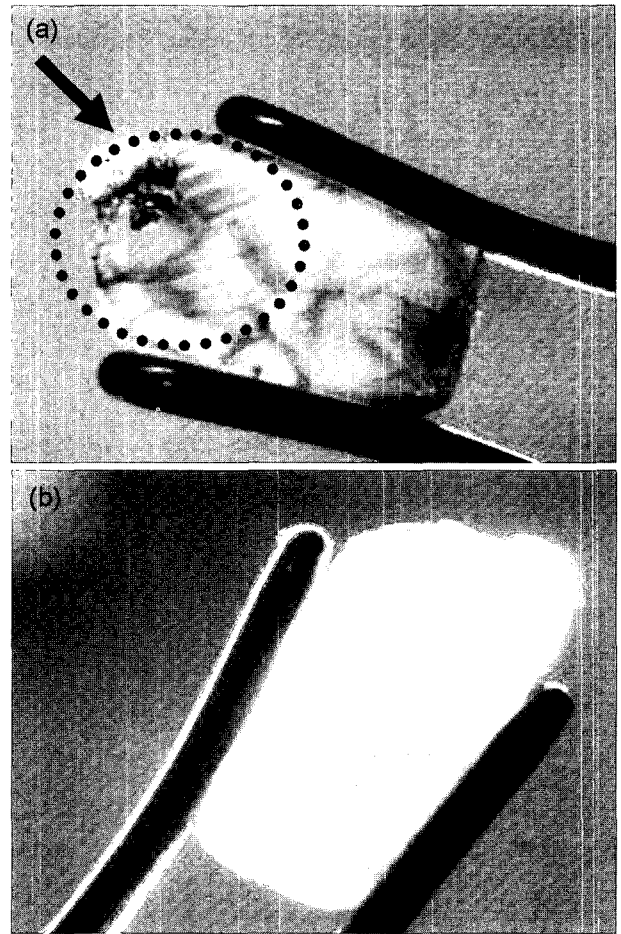


Fig. 3. The optical microscopic observation results of natural ruby produced from Mong Hsu; (a) non-treated and (b) treated at 1500°C for 12 hrs in O<sub>2</sub> gas. Arrow indicates the colored patch.

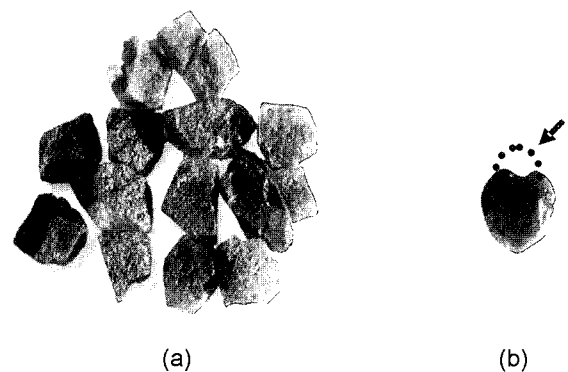


Fig. 4. Photographs of natural ruby produced from Mong Hsu; (a) non-treated ruby and (b) treated at 1200°C for 12 hrs in O<sub>2</sub> gas. Arrow indicates the colored patch.

분위기하에서 1700°C 이상의 고온열처리를 행할 경우는 분홍색의 농담이 진해지고, 루비 표면부분에 흰색의 실크(silk)가 생성되어 투명도를 저하시키는 역효과를 가져왔다(Fig. 5).

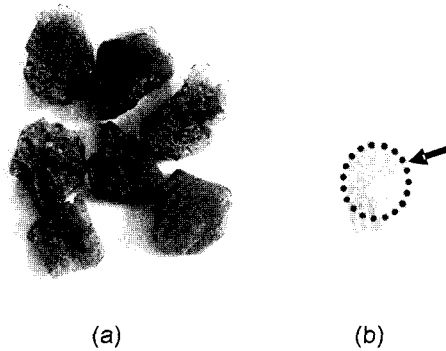


Fig. 5. Photographs of natural ruby produced from Mong Hsu; (a) non-treated and (b) treated at 1700°C for 12 hrs in O<sub>2</sub> gas. Arrow indicates the silk.

이상과 같이 열처리의 분위기 및 온도에 의해서 색상 변화 정도가 다른 것은 열처리에 따른 전이원소의 전하이동(charge transfer) 메커니즘과 깊은 관계가 있을 것으로 생각된다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주성분으로 이루어진 루비는 일반적으로 산지에 따라 차이는 있지만 적색을 발현시키는 발색원소인 Cr<sup>3+</sup> 이외에 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup> 등이 불순물로서 미량 함유되어 있으며, 이 불순물 이온들이 Al<sup>3+</sup>의 자리에 치환하거나 침입하여 고용체를 형성하기 때문에 적색뿐만 아니라 청색, 보라색, 갈색과 같은 다양한 보조색을 나타내는 것으로 보고[6]되고 있다. 예를 들면, blue사파이어와 같은 청색은 Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup>의 전하이동에 의해 색이 발현되며, 산화분위기에서 열처리를 행하면 (1)식과 같은 반응에 의해 청색이 줄어드는 것으로 보고[7, 8]가 되고 있다.



또한, 불순물이 Fe<sup>2+</sup>(FeO) 상태로 존재할 경우에는 어두운 색상의 루비를 나타내는 것으로 알려지고 있다. 본 연구에서 출발원료로 사용한 Mong Hsu산 천연 루비에 대한 EPMA 분석결과, 적색부분에는 주성분인 Al<sup>3+</sup>와 발색원소인 Cr<sup>3+</sup>만이 검출되었지만, 청색에서 검은색에 가까운 colored patch 부분에는 Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 이외에도 Fe<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> 등의 불순물이 미량 존재한다는 것을 알았다. 즉, 산화분위기하 1500°C, 12시간의 조건에서 적색 부분이 선명하게 개선된 것은 처리 전 루비 내에 FeO 상태로 존재하는 일부의 Fe<sup>2+</sup>가 가열에 의한 발열과 O<sub>2</sub> 가스의 확산 작용으로 인하여 Fe<sup>3+</sup>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 전하이동이 발생되었기 때문에 적색부분이 선명해진 것으로 판단된다. 또한 청색에서 검은색에 가까운 colored patch 부분은 EPMA 분석결과 blue 사파이어의 발색원소와 동일한 성분임이 판명되었기 때문에 열처리에 의해 상기의 (1)식과 동일한 메커니즘을 통해서 Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> → Ti<sup>3+</sup>

로 각각 전하이동이 발생한 것으로 판단된다. 그 결과 colored patch 부분이 일부 제거 또는 감소되어 전체적으로 선명한 적색의 루비가 얻어진 것으로 판단된다.

한편, N<sub>2</sub> 분위기하에서 열처리를 행할 경우에는 열처리의 온도와 상관없이 색상개선은 이루어지지 않았으며, 처리 전의 원석보다 어두운 색상으로 변화하는 경향이 있었다. 이상과 같은 Mong Hsu산 천연루비에 대한 열처리의 결과로부터 색상개선에는 분위기, 온도 그리고 반응시간이 큰 영향을 미친다는 것을 알았다.

### 3.2. 색상변화의 분석

Fig. 6에는 산화분위기하 1500°C의 가열온도에서 12시간 반응시켜 얻어진 Mong Hsu산 천연루비에 대한 색상변화 정도를 보다 체계적으로 관찰하기 위해서 정반사광을 수광하는 SCI(specular component included) 방식의 분광측색계로 측정된 결과를 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 열처리전의 Mong Hsu산 천연루비는 400~500 nm 부근의 보라색과 청색 영역에서 처리 후와 비교할 때 상대적으로 높은 반사율을 나타내었으며, 610 nm 부근의 적색 파장대에서는 반사율이 감소한 것을 알 수 있다. 그러나 1500°C에서 열처리하여 색상이 개선된 루비의 경우 보라색과 청색 등의 영역에서는 반사율이 열처리 전에 비해 작지만 적색파장 영역에서는 반사율이 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 처리전의 루비에는 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup> 등의 불순물이 다양함유 되어 있어 보라색과 청색 영역의 색상이 강하지만 열처리에 의해 이들의 불순물성분이 제거 또는 전하이동이 발생하여 적색의 선명도가 크게 증가한 것으로 판단된다. Fig. 7에는 산화분위기하 1500°C에서 12시간 동안 열처리하여 얻어진 Mong Hsu산 천연 루비의 색차계 분석결과를 나타내었다. 처리전과 비교하여 명도

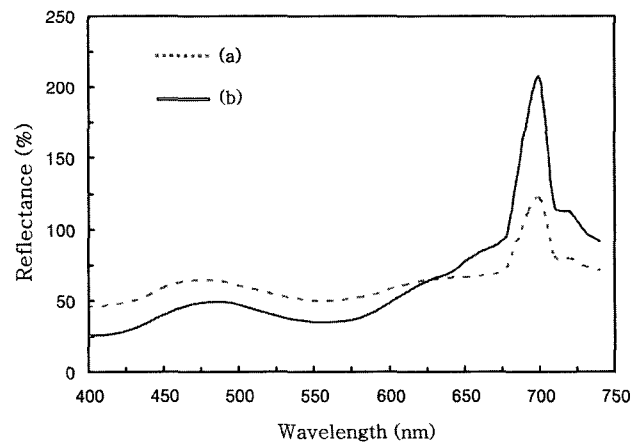


Fig. 6. The results of spectrophotometer for natural ruby produced from Mong Hsu; (a) non-treated and (b) treated at 1500°C for 12 hrs in O<sub>2</sub> gas.

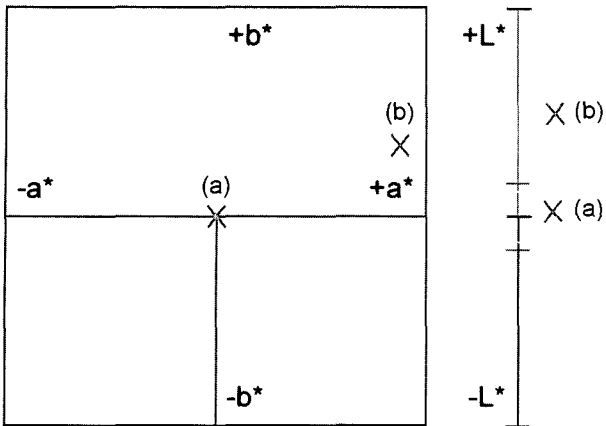


Fig. 7. The results of colorimeter for natural ruby produced from Mong Hsu; (a) non-treated and (b) treated at 1500°C for 12 hrs in O<sub>2</sub> gas.

를 나타내는 L 값과 적색을 나타내는 a 값이 증가한 반면에 청색을 나타내는 b 값의 수치가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 분광측색계 분석 결과와 일치하는 것으로서 처리된 Mong Hsu산 천연루비에서 나타나는 보라색과 청색 등의 보조색들이 열처리로 인하여 줄어들었

며, 이로 인해 적색의 선명도가 크게 향상되었기 때문에 판단된다.

3.3. 화학적 특성

Fig. 8에는 출발원료로 사용한 Mong Hsu산 천연루비 (Fig. 1)의 적색부분과 colored patch 부분에 대해서 각각 EPMA 성분분석을 행한 결과를 나타내었다. EPMA 분석결과에서 알 수 있는 바와 같이 colored patch 부분은 루비의 적색을 발현시키는 발색원소 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외에 미량의 불순물로서 FeO, SiO<sub>2</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 등이 함유되어 있으며, 이들에 의해 color patch를 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은 Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup>의 전하이동에 의해 청색이 발현되는 사파이어의 경우와 같은 것으로서 Mong Hsu산 천연 루비에서 나타나는 colored patch의 발색 요인 또한 blue 사파이어의 경우와 동일한 메커니즘에 의해 생성되는 것으로 판단된다. 한편, 적색 부분에 대한 성분분석 결과는 주성분인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외에 발색원소인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만이 검출되었다.

한편, Fig. 5에서 기술한 바와 같이 1700°C에서 열처

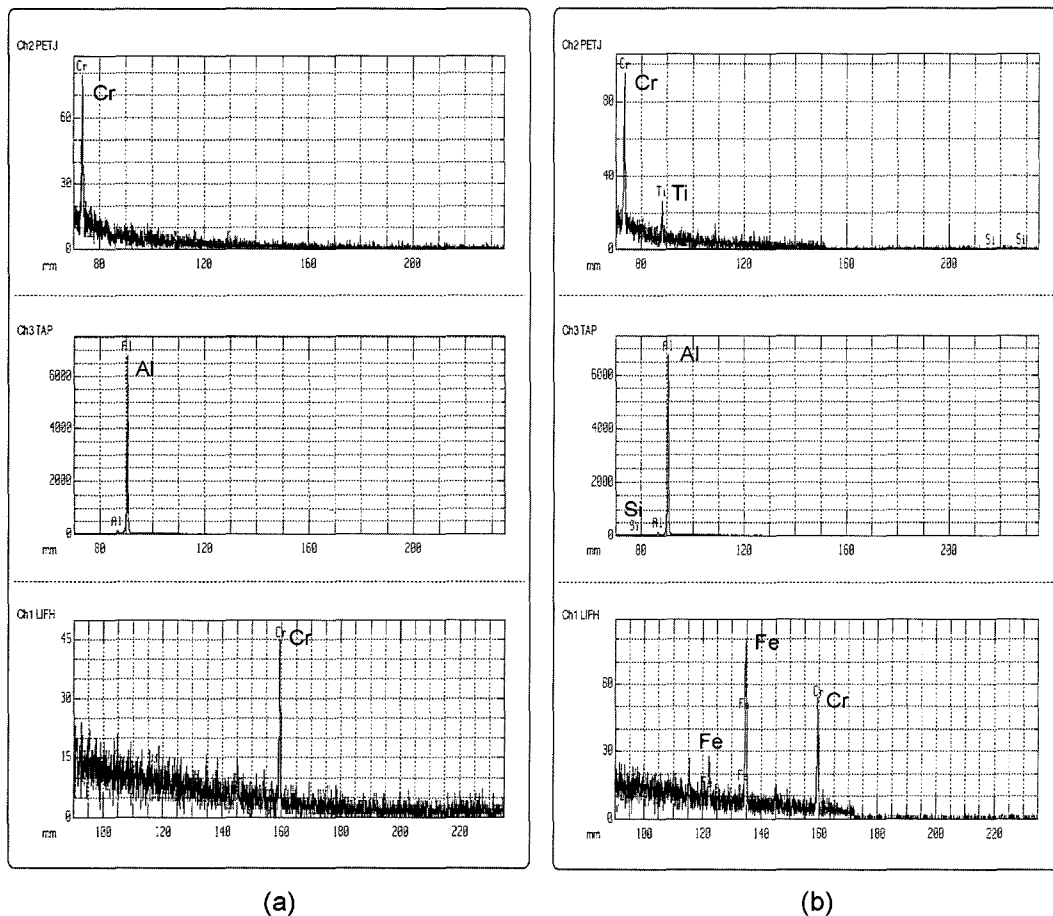


Fig. 8. EPMA results of natural ruby produced from Mong Hsu; (a) red part and (b) blue colored patch part.

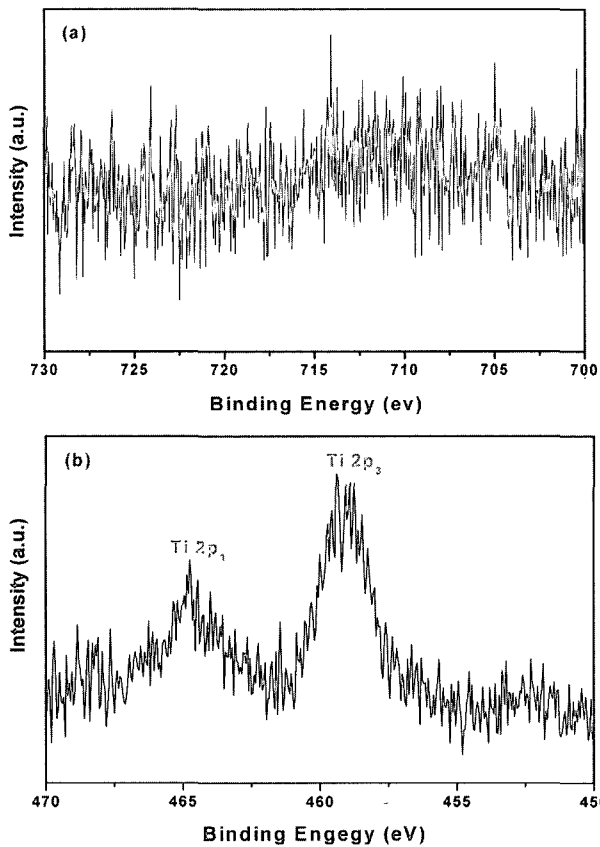


Fig. 9. XPS spectra of natural ruby produced from Mong Hsu treated at 1700°C for 12 hrs in O<sub>2</sub> gas; (a) Fe 2p energy region and (b) Ti 2p energy region.

리를 행하면, Mong Hsu산 천연루비 표면에 흰색의 실크가 생성되는데, 이 부분에 대한 XPS 성분분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 먼저 wide scan spectrum의 XPS 분석 결과 실크가 생성된 Mong Hsu산 천연 루비는 Al 2p (72.7 eV)와 O 1s(531 eV)의 결합에너지(binding energy)를 가지는 전형적인 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 스펙트럼이 관찰 되었다. 그리고 Fig. 9(a)와 (b)의 각 해당 원소에 대한 XPS 결과에서 알 수 있는 바와 같이 Fe 2p 전자의 결합에너지 범위에서는 FeO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 해당하는 XPS peak가 검출되지 않았지만 TiO<sub>2</sub>의 XPS peak(458.5 eV)가 450~470 eV의 범위에서 나타나는 것을 알 수 있었다. 따라서 열처리 후 Mong Hsu산 천연 루비의 표면에 나타나는 흰색의 실크는 Al<sup>3+</sup> 자리를 치환한 TiO<sub>2</sub> 성분이 용점 (1667°C)에 가까운 1700°C의 가열온도로 인하여 일부 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 용융되어 고용체를 형성하였다가 냉각과정에서 용융된 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 루빌 상의 TiO<sub>2</sub>로 재결정화가 이루어지면서 발생한 것으로 판단된다.

### 3.4. 광학특성

일반적으로, 루비의 자외선-가시광선 분광 특성은 Cr<sup>3+</sup>

에 의하여 보라색과 청색 영역인 405~410 nm, 녹색영역의 554 nm 그리고 적색 영역에 해당하는 690 nm 부근에서 흡수스펙트럼을 나타낸다. Fig. 10는 열처리 전과 후의 Mong Hsu산 천연루비에 있어서 자외-가시선 분광광도계를 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. 이 결과로부터, 산화분위기하 1500°C에서 12시간 열처리하여 얻어진 Mong Hsu산 천연 루비는 전 영역에 걸쳐 흡수스펙트럼이 낮아 졌으며, 특히, 열처리 전과 비교하였을 때 570~610 nm 부근에서의 흡수 peak가 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 열처리 후 Mong Hsu산 천연루비의 적색이 선명해짐과 동시에 투과율이 향상되었기 때문으로 판단된다. 그리고 Fe<sup>2+</sup>와 Ti<sup>4+</sup>의 상호작용에 의해 나타나는 것으로 알려진 570 nm 부근에서의 넓은 흡수 band는 Mong Hsu산 천연루비 내에

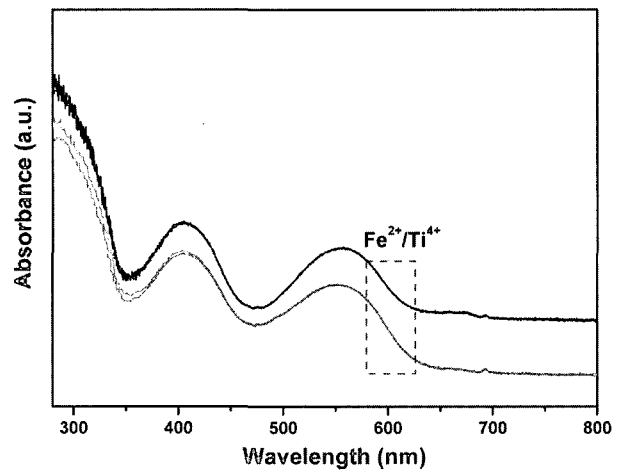


Fig. 10. UV-VIS spectra of natural ruby produced from Mong Hsu; (a) non-treated and (b) treated at 1500°C for 12 hrs in O<sub>2</sub> gas.

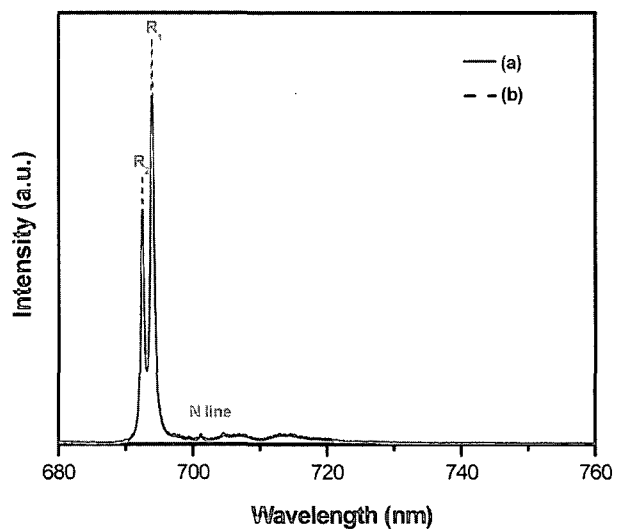


Fig. 11. PL spectra of natural ruby produced from Mong Hsu; (a) non-treated and (b) treated at 1500°C for 12 hrs in O<sub>2</sub> gas.

존재하는 청색에서 거의 검은색에 가까운 colored patch의 존재로 인하여 나타나는 것으로 판단되며, 이 colored patch는 Fig. 3의 광학현미경 관찰결과에서 알 수 있는 바와 같이 열처리 후 제거가 되었기 때문에 570 nm 부근에서부터 흡수 band가 열처리 전에 비해 낮게 형성되는 것으로 생각된다.

한편, 루비의 형광에 대한 대부분의 정보는 690~710 nm의 스펙트럼에서 관찰되며, 적색 영역의 흡수 peak는 형광선으로 전환될 수 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 11은 열처리해서 얻어진 Mong Hsu산 천연루비의 발광현상을 측정 한 결과를 나타내었다. 이 결과로부터 Cr<sup>3+</sup>의 전자 전이에 의해 발생된 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, N line [9]이 694.3, 692.9, 704 nm에서 각각 나타나는 것을 관찰 할 수 있었으며, 열처리 후에 얻어진 루비는 열처리하지 않은 루

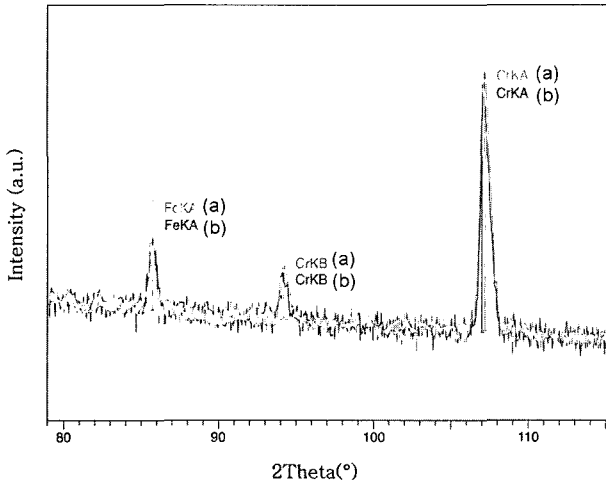


Fig. 12. XRF spectra of Fe and Cr element for natural ruby produced from Mong Hsu; (a) non-treated and (b) treated at 1500°C for 12 hrs in O<sub>2</sub> gas (KA : Kα, KB : Kβ).

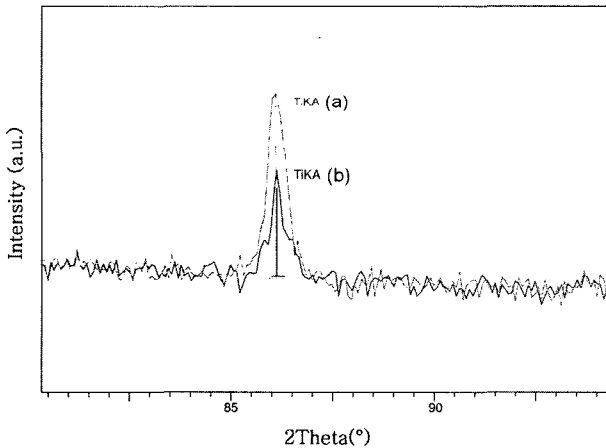


Fig. 13. XRF spectra of Ti element for natural ruby produced from Mong Hsu; (a) non-treated and (b) treated at 1500°C for 12 hrs in O<sub>2</sub> gas (KA : Kα, KB : Kβ).

비와 비교해 볼 때, 발광강도가 향상된 것을 알 수 있었다. 이것은 Fig. 12와 13에 나타낸 XRF 분석결과와 잘 일치하는 경우로서, 루비의 형광특성을 저하시키는 Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> 성분이 열처리에 의해 감량이 발생하여, 열처리 후 함량변화가 거의 없는 순수한 Cr<sup>3+</sup> 성분에 의해서만 형광특성이 나타났기 때문에 발광 강도가 향상 된 것으로 판단된다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 청색에서 거의 검은색에 가까운 colored patch를 가지고 있어 보석용 루비로서의 가치가 현저히 떨어지는 Mong Hsu산 천연루비의 색상개선에 대한 연구를 행하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) Mong Hsu산 천연루비의 색상개선과 colored patch의 제거에는 열처리 방법이 최적이었으며, 그 조건은 산화분위기하에서 반응온도 1400~1600°C, 반응시간 12시간 이었다.

2) 상기의 열처리조건하에서 색상을 개선시킨 Mong Hsu산 천연루비에 대한 특성평가를 행한 결과, EPMA 분석결과로부터 청색에서 거의 검은색에 가까운 colored patch는 Fe<sup>2+</sup>와 Ti<sup>4+</sup> 성분에 의해 생성됨을 알 수 있었다. 그리고 자외-가시선 분광광도계 분석결과로부터 colored patch는 Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> → Fe<sup>3+</sup>-Ti<sup>3+</sup>과 같은 전하이동에 의해 제거됨을 알 수 있었으며, 이로 인하여 Mong Hsu산 천연루비가 선명한 적색을 나타내는 것을 분광측색계 분석 결과로부터 알 수 있었다.

3) Mong Hsu산 천연루비의 색상변화는 불순물로서 내부에 존재하고 있는 원소 가운데 Fe(Fe<sup>2+</sup> 또는 Fe<sup>3+</sup>)와 Ti<sup>4+</sup> 이온의 함량에 크게 의존함을 XRF와 PL 분석결과로부터 알 수 있었다.

4) Mong Hsu산 천연루비의 투명도를 저하시키는 실 크는 루틸 상의 TiO<sub>2</sub> 성분의 용융과 재결정화에 의해 생성되는 것을 XPS 분석결과로부터 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

[ 1 ] R. Hughes, "Ruby & sapphire" (RWH Publishing Boulder, Colorado, 1997) 103.  
 [ 2 ] P. Winotai, S. Saiseng and T. Sudyoadusk, "Optimization of heat treatments of African green sapphires", Mod. Phys. Lett. B15 (2001) 873.  
 [ 3 ] R.C. Linares, "Properties and growth of flux ruby", J. Phys. Chem. 26 (1965) 1817.  
 [ 4 ] S. Muhlmeister, E. Fritsch and J. E. Shigley, "Separating natural and synthetic rubies on the basis of trade-element chemistry", Gems & Gemology 34 (1998) 80.

- [ 5 ] K. Nassau, "Synthetic gem materials in the 1980s", *Gems & Gemology* 26 (1990) 64.
- [ 6 ] K. Nassau, "Heat treating ruby and sapphire", *Gems & Gemology* 12 (1981) 121.
- [ 7 ] K. Nassau, "Gemstone enhancement" (Butterworths, London, 1984) 28.
- [ 8 ] J. Ferguson and P.E. Fielding, "The origin of the colors of yellow, green and blue sapphires", *Chem. Phys. Lett.* 10 (1971) 262.
- [ 9 ] P.M. Bhardwaj, D.C. Jain and R.P. Gupta, "Photoluminescence and atom force microscopic studies on pre-and post-irradiated ruby with Ni<sup>6+</sup> ion", *Nucl. Instr. and Meth. B222* (2004) 533.