

천연루비의 열처리에 의한 향상 처리 연구

송오성[†] · 김상엽

서울시립대학교 신소재공학과

Color Enhancement of Natural Rubies by Annealing

Ohsung Song[†] and Sangyeob Kim

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Cheonnong-dong,
Tongdaemun, Seoul 130-743, Korea

(2005년 3월 16일 받음, 2005년 4월 13일 최종수정본 받음)

Abstract We removed the bluish of the natural ruby successfully by vacuum annealing, and measured the color evolution with annealing time and temperature. We varied the anneal temperature and time 800~1500°C and 3~26 hrs, respectively. The color evolution of rubies with annealing condition was recorded by a digital camera and a color coordination visible spectrometer. We determined the optimum bluish eliminating annealing condition was 1500°C-3 hr, which conserving the natural inclusions. We suggest the bluish shrink with diffusion coefficient of $D=(5 \times 10^{-3}) \exp(-200.000/RT)[\text{cm}^2/\text{s}]$. We propose the color of ruby may be determined as the identical red color if the color difference between two samples are less than 1.0, and the color difference may be an auxiliary standard to evaluate the color of rubies.

Key word ruby, heat treatment, color enhancement, corundum, color difference

1. 서 론

루비는 Cr 성분에 의해 빨간색의 커런덤 변종으로 다이아몬드와 진주 다음으로 시장이 큰 중요한 유색보석으로 특히 천연루비는 예로부터 제국의 번영을 상징할 정도로 귀한 보석이다.

이러한 루비는 비교적 최근의 기술개발로 합성루비가 대량 출시되어 이미 일반 대중에게도 익숙하지만, 합성루비와 차별화 되어 독특한 형광성의 빨간 색깔을 가진 천연루비는 아직도 희소성과 아름다움으로 인하여 귀한 보석으로 대접받고 있다.¹⁾

일반 대중에게 친숙한 값이 싼 합성루비의 일반적인 제조법은 수소소토키를 이용한 화염법²⁾과 자연에서 생성되는 천연루비를 모방한 수열법²⁾ 플릭스법²⁾ 이용한 공정이 알려져 있는데, 이중 경제적으로 대량생산이 가능한 화염법에 의한 많은 합성루비가 패션주얼리 시장을 넓히고 있다.

반면 이러한 합성 루비의 등장에도 불구하고 천연루비는 희소성을 바탕으로 고급 보석시장에서 캐러당 가격이 합성에 비해 100배 정도나 비쌌에도 불구하고 각광받고 있다. 천연 루비는 값이 싼 합성루비에 비해 10배 정도의 간단한 확대에 의해서 내부 인클루전의 형성차로 쉽

게 구분이 되는 특징이 있어서 가까운 장래에 합성루비가 천연루비를 대체하는 일은 실현 가능성이 없어 보인다. 또한 천연루비는 기본적인 Cr 발색원소에 부가하여 산지별로 약간씩 다른 Ga, V, Mn 등의 미량 성분에 의한, 단순한 Cr성분의 합성루비와는 차별되는 독특한 발색 효과가 나므로 일반 대중들도 육안을 이용해 합성루비와의 구분이 쉽게 가능하여 앞으로도 합성루비 시장과는 달리 보석재로서의 시장을 계속 창출할 것으로 예상된다.

천연루비의 주산지는 주로 동남아의 미얀마, 베트남, 태국이며 이 중에서 아직도 미얀마에서 산출되는 루비가 진한 빨간색을 가진 고가의 품질로 시장에서 각광받고 있다.

그러나 본 연구에서 향상처리의 목표로 삼은 미얀마산 루비원석은 주로 석회암 지역에서 오랜 시간 열과 압력의 변성작용을 받아 단결정으로 생성되어, 약 400°C 이하에서 변성작용으로 인한 스트레스에 의해 처음 채굴된 대부분의 원석은 Fig. 1과 같은 진한 감색을 띤 블루이시(bluish)를 가져 전혀 보석으로의 가치를 가지지 못하고 약 1% 이하의 원석만이 천연적으로 블루이시 없는 아투명의 보석용 루비로서 사용된다.³⁾

이러한 문제 때문에, 미얀마산을 포함한 대부분의 천연루비 제품은 블루이시가 없는 천연석 자원의 감소에 따라, 최근에는 거의 모든 루비제품은 블루이시를 가진 루비 원석을 열처리하여 블루이시를 제거한 향상처리를 실시한 후 판매하고 있다.

[†]E-Mail : songos@uos.ac.kr

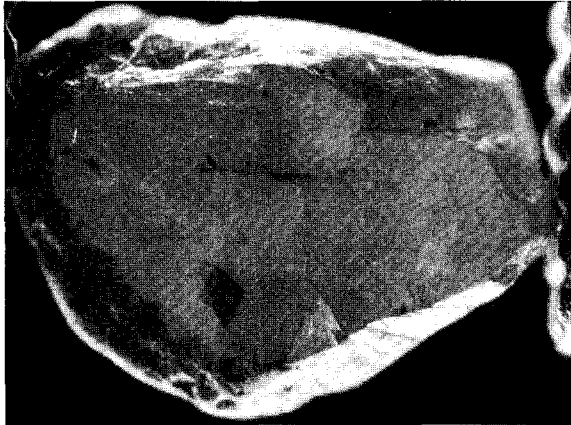


Fig. 1. A ruby rough stone with bluish.

이러한 향상처리를 위한 열처리는 산지 또는 집산지에서 대규모로 시행되는 것으로 알려져 있으나 천연 루비임을 상징하는 TiO_2 (rutile)로 구성된 실크형태의 침상 인클루전 등을 잔존시키면서 적절한 열처리를 시행하기 위해서는 많은 경험이 축적되어야 하며, 공표하지 않는 노하우로 알려지고 있어서 이제까지 정리된 기초 데이터가 없는 등의 문제가 있었다.^{4,8)}

본 연구에서는 미얀마산 보석용 루비원석을 사용하여 진공분위기에서 800~1500°C의 온도에서 3~26시간 정도 범위에서 블루이시를 제거하는 최적 열처리 향상 공정조건을 알아보고 대표적인 유색적인 루비의 가장 중요한 가치기준인 색(color)을 UV-VIS-IR 광 분석기의 색차계 모드를 채용하여 정량적으로 적절한 색 향상 조건을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

0.5 carat 정도의 미얀마산 루비원석을 다수 사용하였다. 측면 조명을 이용하여 관찰한, Fig. 1과 같이 대부분 피상 모양을 하고 있는 미얀마산 원석 내부의 블루이시를 디지털 카메라로 확대하여 촬영한 후 기록을 남겼다. 블루이시는 원석내부의 흑갈색으로 나타나 색의 품질을 저하시키는 내부 인클루전 중의 하나이다.

800°C, 1100°C, 1300°C, 1500°C에서 3시간씩 진공로를 이용하여 열처리를 실시한 후 변화된 블루이시의 크기를 기록 촬영 하였고 이를 육안으로 확인하여 투명도(saturation), 붉은 색상(hue), 명도(tone)를 기준으로 분류하였다.

육안으로 동일하게 확인된 그룹들과 원석 등을 UV-VIS-IR 광분석기(SHIMADZU Co UV3150)를 써서 가시광선대에서의 흡수스펙트럼을 확인하고 국제조명협회가 제시한 CIE Lab으로 색을 정량적으로 색좌표(color coordination)를 써서 알아보았다.

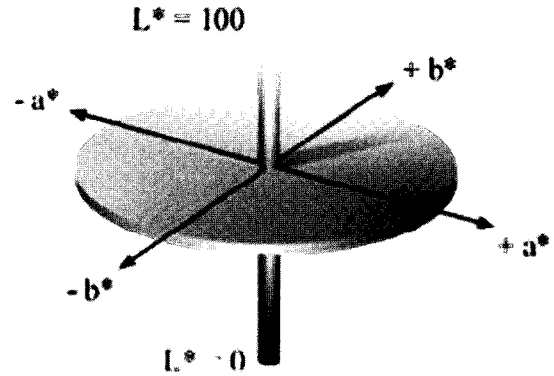


Fig. 2. CIE Lab coordination system.

CIE Lab 색좌표 시스템은 균일한 색공간좌표로 눈과 매우 근소한 차이를 보이며 L, a, b의 3가지 지수로 표현하는 시스템이다.⁹⁾ 여기서 L은 명도(lightness)이고, a는 Red와 Green의 정도차, b는 Yellow와 Blue의 정도차를 나타내고 Fig. 2와 같은 3차원적인 입체좌표로 표현된다. L=100은 흰색으로서 광원의 백색광원과 같고, L=0은 검은색이다. 나머지 HUE는 a와 b값으로 표현되어진다.

특정한 루비기준 시료($L_0^* a_0^* b_0^*$)에 대해 비교시료의 색상차($L_1^* a_1^* b_1^*$)를 디지털로 정량화 하기위해서는 Eq(1)으로 주어지는 색차(ΔE)가 유용하다.

$$\Delta E = [(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$= [\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}]^{\frac{1}{2}}$$

즉 임의시료의 기준시료와의 색차란 Lab 공간좌표계에서의 거리이며 통상적으로 공업적으로도 색차가 $\Delta E = 0.5 \sim 0.8$ 이면 육안으로 동일하게 느끼는 색의 허용치에 들어오게 되는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

스펙트럼 분석시에 색을 판단하기 위한 기준점이 되는 기판으로써는 흰색 테프론을 써서 보정하고, 여기에 직경 5 mm의 홈을 파고 순간접착제로 고정시켜 루비시편을 각 시편의 색을 판별하였다.

본 연구에서는 색상요소가 처음 원석과 여러 가지 열처리 공정에 따라 기준이 되는 우수 품질루비에 대해 색차가 어느 정도 발생하는지 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열처리에 따른 블루이시의 감소

Fig. 3에 열처리 시간이 진행됨에 따라 원석의 블루이시가 감소하는 정도를 나타내었다. 비교적 저온인 800°C에서는 거의 변화가 없으나 1300°C나 1500°C에서부터 급격한 감소현상이 발생하고 있음을 알 수 있다. 그림의 추

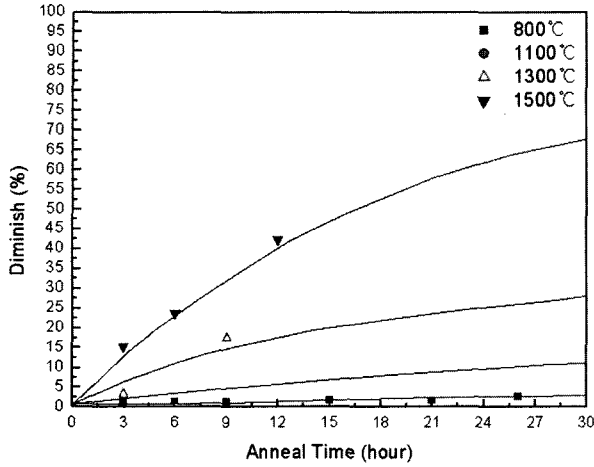


Fig. 3. Bluish shrinking with annealing time.

세션은 감소비율을 \sqrt{t} 에 비례하는 것으로 외삽한 것으로서 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.¹¹⁾

추세선의 특성에 근거하여, 블루이시의 원인이 무엇인지 정확히 알려진바 없으나 변성기간 동안 열수성장을 거치면서 압력과 격자의 왜곡이 일어나 스트레스 필드 때문에 빛의 산란이 일어나 어두운 영역이 생겼다가 열처리에 의해 확산현상에 의한 격자안정화로 투명도가 커지는 현상이 발생하였다고 판단된다.

따라서 블루이시가 제거되는 주된 기구가 왜곡된 격자가 열에너지에 의해 Al^{3+} 이온이 확산에 의해 원래 격자로 돌아가려는 현상이라면, 확산거리의 증가에 따라 블루이시가 감소되는 추세와 일치하는 현상이 발생하고, 특히 이로부터 루비격자내의 블루이시를 일으키는 Al^{3+} 의 치환형 확산계수를 추정하는 것이 가능하였다.

일반적인 온도에 따른 확산계수는 Eq. (2)로 주어진다.

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

여기서 D_0 는 확산계수 [cm^2/s]로 주어지고 Q 는 활성화에너지, R , T 는 각각 기체상수와 온도(K)이다.

일반적인 확산거리(X)는 Eq. (3)로 주어진다.

$$X = 2\sqrt{Dt} \quad (3)$$

여기서 t 는 확산시간(sec)으로 주어진다.

따라서 블루이시가 감소하는 길이를 확산거리라고 가정하면 Eq. (2), (3)를 조합하여 Eq. (4)가 얻어진다.

$$\ln\left(\frac{X^2}{4t}\right) = -\frac{Q}{R} \frac{1}{T} + \ln D_0 \quad (4)$$

따라서 $\ln(X^2/4t^2)$ 를 y축으로 $1/T$ 를 x축으로 고려하여 실험 데이터를 정리하면 x축 절편에서 확산계수 D_0 를, 추

세션의 기울기로부터 활성화에너지 Q 의 정보를 각각 알 수 있다.

Fig. 3에 전술한 바와 같이 실험데이터를 플롯하고 각 온도에서의 데이터를 평균한 후 추세선을 그려서, 이로부터 $D_0=5.0 \times 10^{-3} [cm^2/s]$, $Q=200 [KJ/mol]$ 임을 확인하였다. 이러한 결과는 일반적인 치환형 확산기구에 의해서 스트레스 필드가 제거된다고 고려하여 통상의 세라믹 재료가 보이는 0.5-2 eV/atom 과 비슷한 수준의 확산계수와 활성화에너지임을 보이고 있으며¹²⁾ 간접적으로 천연루비에서 블루이시의 처리가 치환형 확산기구에 의해서 발생함을 뒷받침 하고 있다.

따라서 블루이시의 제거는 고온일수록 급격히 제거되지만 너무 고온이면 천연루비임을 상징하는 내부의 Rutile 실크 인클루전이 확산으로 제거되어 천연루비 고유의 내포물이 제거되므로 본 실험 범위에서는 1500°C에서 3시간 정도 진행하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

3.2. 광분석 색차 결과

Fig. 5에는 색차계를 써서 가시광선대에 반사도를 측정 한 스펙트럼을 본 실험에 쓰인 시편에 대해서 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 표준으로 선정한 통상적으로 가장 우수한 품질로 인정받고 있고 상업적으로 최 우수 색품질을 가진 오벌형 0.5 carat red 루비(Red01)는 일단 660, 670, 690(nm)에서 흡수가 일어나며 500~600 nm에서의 흡수밴드가 있는 특징이 있다. 육안으로 비교하여 같은 커트와 크기의 pink red 루비(Pred01)는 흡수 피크 위치는 동일하나 흡수감도의 차만 있으며 마찬가지로 pink 색의 루비(Pink01)도 동일한 특성을 띠지만 쉽게 색상차이를 육안으로 판별할 수 있다.

특히 라운드 브릴리언트 커트를 가진 화염법으로 제조된 합성루비(synruby)는 천연루비(red, pred, pink01)와 가시광선 대에서 동일한 흡수피크를 보였으나 역시 육안

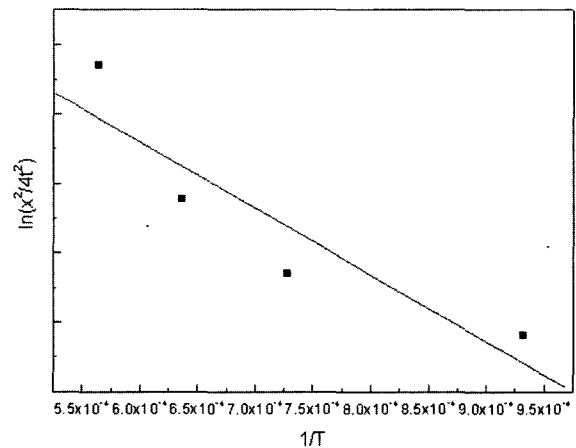


Fig. 4. The plot of $\ln(X^2/4t^2)$ versus $1/T$.

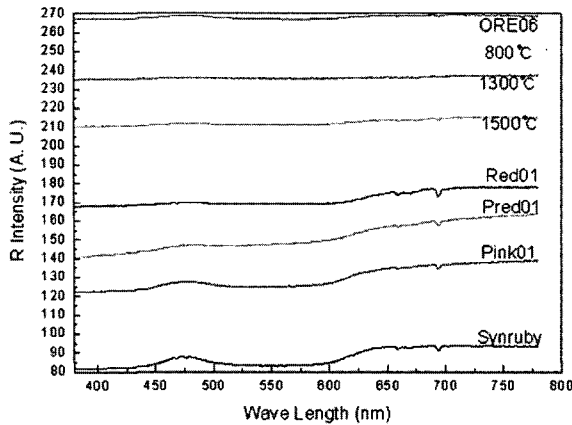


Fig. 5. Reflection spectrum in visible wave length of various rubies with annealing.

으로 색차이의 구분이 가능하였다.

반면 열처리전의 미안마산 원석은(ORE06) 블루이시를 가지고 있어서 우수 색품질을 가진 red ruby를 기준으로 비교하면 690 nm 근처에서 빛의 흡수가 일어나는 특성이 있었으며 그림에서 보듯이 열처리 온도가 높아지고 시간이 진행될수록 red ruby와 비슷하게 흡수스펙트럼을 가지도록 변화함을 알 수 있었다.

따라서 루비원석은 육안상으로는 1300°C 열처리도 색이 향상된 것을 구분할 수 있었지만 루비원석을 우수한 붉은색을 가진 루비로 향상시키기 위해서는 1500°C 정도의 열처리가 필요함을 알 수 있었다.

Table 1에는 상기 스펙트럼으로부터 CIE Lab 방식으로 얻은 색좌표를 나타내었다. Red ruby Standard1를 기준석으로 하여 각 색좌표간의 거리를 나타내어 정리한 결과 육안으로 동일색이라고 판단된 경우는 1500°C에서 열처리한 시편이었고, 동일 기준석으로 색차(Color difference)가 1.0 이내인 특징이 있었다. 한편 색차가 1.3 이상이면 블루이시가 확연히 보일 정도로 색구분이 가능하였다.

이러한 결과는 일반적인 염료나 이차원적인 색을 판별할 때 동일한 색차계를 써서 색차가 0.5 이내에서 육안

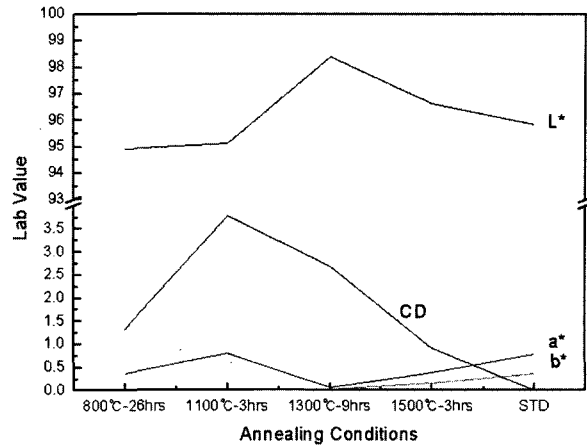


Fig. 6. Lab and color difference (CD) value evolution with heat treatment condition.

구분이 불가능하다는 통상적인 기준과 비교할 때 루비에서의 색차계를 이용한 색의 구분은 보석용 루비가 삼차원적 형상을 가지고 있고 내부의 인클루전을 지닌점을 고려해야 하는 특수한 상황임을 고려하여 일반적인 이차원 CIE Lab 방식의 판별은 무리가 있고 본 실험범위 내에서는 1.0 이하의 색차에서 동일색으로 판단할 수 있다는 기준이 가능하였다.

Fig. 6에는 열처리 온도에 따라 Lab지수 변화를 비교하여 나타내었는데 정성적으로는 열처리가 진행되면서 a, b 지수가 변화하며 궁극적으로 색차(CD)가 줄어드는 현상을 알 수 있었다.

따라서 루비에서 색의 품질지수를 판별하기 위해서는 분석시간(시편당 5분)과 경제성을 고려하여 기존의 육안 분석에 부가하여 보조적인 수단으로만 UV-VIS-IR색차계를 이용한 광분석이 유용할 것으로 예상되었다.

4. 결 론

블루이시를 가진 미안마산 천연 루비 원석을 채용하여 천연내포물을 유지하면서 블루이시를 제거할 수 있는 색

Table 1. CIE Lab and Color difference Values of rubies.

Sample	L	a	b	Color diif.	Eye observation
Rough Ore	94.94	0.38	-0.52	1.327	large bluish
800°C	92.12	0.08	-0.02	3.780	medium bluish
1300°C	98.4	0.07	0.03	2.689	small bluish
1500°C	96.63	0.39	0.17	0.914	no bluish
Red Ruby Standard 1	95.83	0.78	0.38	0	AAA grade
Red Ruby Standard 2	95.29	1.03	0.64	0.649	AAA grade Red
Pink Standard	95.36	1.56	2.56	2.363	AA grade
Pink Standard	94.38	2.11	0.66	2.207	A grade
Syn. Ruby	93.63	2.17	-0.14	2.654	N.A

향상을 위한 진공열처리 시의 적절한 공정구간과 이때의 색변화를 색차계로 정량한 결과 미얀마산 천연루비 원석은 진공열처리를 사용하여 블루이시를 제거하여 투명성과 적색 채도가 향상된 루비로 처리하는 것이 가능하였다. 실험범위 내에서 천연 내포물을 유지시킬 수 있는 한 계온도를 고려한 블루이시 제거를 위한 최적 공정조건은 1500°C-3 hrs 이었고, 이때의 확산계수는 $D=(5 \times 10^{-3}) \exp(-200,000/RT)[\text{cm}^2/\text{s}]$ 로 표현될 수 있었다. 색 향상을 위한 진공 열처리를 부가할수록 기준이 되는 천연루비와 동일한 스펙트럼을 보이면서 변화하였고, 이때의 변화는 육안으로도 차이를 알 수 있었다. 정량적으로 CIE Lab 색차는 기존 염료분석과는 달리 1.0 이내에서 기준시료와 동일색상이라고 분석이 가능하였고 천연루비의 색을 판별하는데 육안분석에 부가하여 보조적인 방안으로 활용이 가능하였다.

참 고 문 헌

1. Hughes Richard W., Ruby and Sapphire, p.29, RWH Publishing, Boulder, Colorado, USA, (1997).
2. Hughes Richard W., Ruby and Sapphire, p.139, RWH Publishing, Boulder, Colorado, USA, (1997).
3. Suwa Yasukazu, Gemstones Quality and Value, Sekai Bunka Publishing Inc, Tokyo, Japan, 70 (1999).
4. Laurs Brendan M., Gem News International, spring, (2002).
5. Emmett John L., Scarratt Kenneth, McClure Shane F., Moses Thomas, Douthit Troy R., Hughes Richard, Novak Steven, Shigley James E., Wang Wuyi, Bordelon Owen, Kane Robert E., Gems & Gemology, 39(2), 84 (2003).
6. Muhlmeister Sam, Fritsch Emmanuel, Shigley James, E., Devouard Bertrand, Laurs Brendan M., Gems & Gemology, 34(2), 80 (1998).
7. Kane Robert E., McClure Shane F., Kammerling Robert C., Khoa Nguyen Dang, Mora Carlo, Repetto Saverio, Khai Nguyen Duc, Koivula John I., Gems & Gemology, 27(3), 136 (1991).
8. Gubelin Eduard J., Koivula John I., Photoatlas of Inclusions in Gemstones, 3th ed., p.324, ABC Edition, Zurich, (1997).
9. CIE Publ., No. 116, Industrial Colour-Difference Evaluation, CIE Central Bureau, Vienna, (1995).
10. Song Hee Kang, Lightness-difference Data Set for Evaluation of CIELab-Based Colour-Difference Formulae, (Seoul National University : Research paper), p.1, (2000).
11. Porter D. A., Easterling K. E., Phase transformations in metals and alloys, p. 60, Chapman & Hall, London, (1992).
12. Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R., Introduction to Ceramics, p.219, John Wiley & Sons, Newyork, (1976).