

Color enhancement and characteristics of natural rubies originated in Africa by the hydrothermal treatment method

Chun-Won Park[†]

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

(Received July 4, 2005)

(Accepted August 1, 2005)

Abstract Color enhancement of African rubies with dark red was carried out by the heat treatment and the hydrothermal treatment method respectively. The heat treatment method brought about an adverse effect causing the color to be deteriorated. However, the hydrothermal treatment method enhanced its color and clarity. The hydrothermal treatment conditions for color enhancement of them were as follows: solvent: 0.9 M Na₂CO₃-1 M K₂CO₃, temperature: 450°C, duration: 48 hrs, filling: 30 %, pressure: 375 atm. As the results of characteristics for African rubies obtained under these conditions, it was known that the amount of Cr³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺ was reduced after the hydrothermal treatment from the ICP/MS and XRF analyses. Also, it was found that the red color from the colorimeter analyses was getting lighter. These results were consistent with the PL analysis showing that the intensity of the luminescence peak generated by the electron transition of Cr³⁺ ion became lower after the hydrothermal treatment compared with the non-treated rubies.

Key words African ruby, Color enhancement, Aggregation, Hydrothermal treatment method, Heat treatment method

수열처리에 의한 아프리카산 천연루비의 색상개선 및 특성평가

박춘원[†]

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2005년 7월 4일 접수)

(2005년 8월 1일 심사완료)

요약 어두운 적색을 나타내는 아프리카산 천연루비의 색상개선을 열처리법과 수열처리법을 이용하여 행한 결과, 열처리법은 색상이 떨어지는 역효과가 발생하였다. 그러나 수열처리법의 경우에는 색상과 투명도가 향상되었다. 아프리카산 천연루비의 색상개선에 대한 수열처리 조건은 다음과 같다. 즉, 수열용매: 1 M Na₂CO₃-0.9 M K₂CO₃, 반응온도: 450°C, 반응시간: 48 hrs, 충전율: 30 %, 압력: 375 atm이었다. 이와 같은 조건에서 얻어진 루비의 특성을 평가한 결과, ICP/MS와 XRF 분석결과로부터 수열처리 후 Cr³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺ 등의 함량이 수열처리 전의 루비에 비해 감소됨을 알 수 있었으며, 이로 인하여 적색이 밝아지는 것을 색차계 분석결과로부터 알았다. 이 결과는 수열처리 전과 비교하였을 때 Cr³⁺ 이온의 전자전이에 의해 발생하는 발광피크의 강도가 수열처리 후 감소한 PL 분석결과와 잘 일치하였다.

1. 서론

천연산 루비는 Cr₂O₃와 같은 Cr³⁺에 의해 적색을 나타내며, 결정화 과정 동안에 Fe²⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, V³⁺ 등의 3d 전이원소가 함유되어 산출될 경우에는 청색, 보라색, 갈색 등과 같은 보조색상이 함께 나타나기 때문에 루비로서의 가치를 저하시키는 요인으로 작용하게 된다[1, 2]. 천연산 루비의 산지는 태국을 비롯한 태국, 스리랑카 등

의 동남아 지역이 그 중심이며, 여기에서 산출된 저품질 천연루비의 색상개선은 전이원소의 전하상태를 변화시키기 위하여 고온에서 가스확산을 이용하는 열처리법에 의존하고 있다[3-5]. 예를 들면, Fe²⁺와 Ti⁴⁺의 전하이동에 의해 청색에서 거의 검은색에 가까운 colored patch를 나타내는 몽슈(Mong Hsu)산 루비를 산화분위기하에서 열처리를 행하면 Fe³⁺와 Ti⁴⁺의 상태로 산화되어 전하이동이 억제되기 때문에 청색의 colored patch가 제거되고 선명한 적색을 나타내는 루비가 얻어지지만 이들 지역에서 산출되는 천연루비는 오랜 기간의 과잉채취로 인하여 고갈현상이 심화되고 있는 실정이다.

최근에 들어 Vatumandri, Andilamena, Iiakaka 등과

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3241

Fax: +82-61-330-3251

E-mail: cw9007@hanmail.net

같은 지역에서 대규모의 천연루비 광산이 발견되고부터 아프리카산 천연루비에 대한 관심이 집중되고 있으며, 이들 지역에서 산출되는 어두운 적색의 루비를 밝은 적색을 나타내는 루비로 색상을 개선시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 종래의 색상개선 방법으로 알려진 열처리법을 이용할 경우 전이원소의 응집(aggregation)현상으로 인하여 색상과 투명도가 떨어지는 역효과가 나타나는 문제점이 발생되기 때문에 이에 대한 해결방안이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 소정의 수열조건하에서 불순물 제거, 결정성 향상 등과 같은 정제효과가 우수할 뿐만 아니라 천연루비의 성장 분위기와 가장 근접한 조건을 구현하여 액상의 반응성과 기상의 침투성을 동시에 활용할 수 있는 수열처리법[6]을 이용하여 어두운 적색을 나타내는 저품질 아프리카산 천연루비의 색상개선을 행하였으며, 이에 따른 결과를 보고 하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 색상 및 투명도가 우수하지 못하여 보석용 루비로서의 가치가 현저히 떨어지는 천연루비의 색상개선 실험을 행하기 위하여 어두운 적색을 나타내는 아프리카산 천연루비를 출발원료로 사용하여 수열처리법을 행하였으며, 천연산 루비의 색상개선에 가장 효과적인 방법으로 알려진 열처리법과의 비교분석을 실시하였다. 먼저, 열처리법은 아프리카산 천연루비의 표면에 부착된 불순물을 제거하기 위하여 불산(5 mol%) 수용액에 5~6시간 동안 표면세척을 행한 후 균열과 열충격 등을 방지하기 위하여 승온과 냉각속도를 3°C/min로 조절하여 산화분위기하 1500°C, 12시간의 조건에서 검토하였다.

한편, 수열용매의 탐색은 H₂SO₄, HNO₃, Br₂ 등과 같은 산성용액, NaNO₃, H₂O₂ 등과 같은 중성용액 및 Na₂CO₃, K₂CO₃ 등과 같은 알칼리성 용액에 대해서 검토를 하였다. 여기서 Na₂CO₃와 K₂CO₃는 수열용매로서의 반응성을 향상시키기 위하여 0.9 M의 Na₂CO₃에 1 M의 K₂CO₃를 혼합하여 사용하였으며, Br₂는 H₂O에서 고액분리가 발생하기 때문에 NaBr 수용액에 Br₂를 첨가하였다. 수열처리조건은 반응온도 300~450°C, 반응시간 20~72시간의 범위 내에서 행하였으며, 압력은 충전율로 조정하여 약 150~375 atm이 되도록 하였다. 열처리법과 수열처리법을 행한 후 얻어진 아프리카산 천연루비는 분광측색계(Minolta, CD 3500d)를 이용하여 색상변화의 정도를 관찰하였으며, 광학특성의 변화는 PL(SPEX, 1404P)을 이용하여 분석하였다. 또한, 아프리카산 천연루비의 내부 및 표면에 존재하는 미량원소의 분석에는 ICP/MS(Perkin-Elmer, ELAN 6000), XRF(Philips, PW2400),

XPS(VG Scientifics, ESCALAB 250)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리법에 의한 아프리카산 천연루비의 색상개선

열처리법에 의한 아프리카산 천연루비의 색상개선은 종래의 연구결과에서 효과적인 조건으로 보고된 산화분위기하 1500°C, 12시간의 조건에서 실험을 행하였다[7]. 그러나 Fig. 1에 나타낸 결과에서 알 수 있는 바와 같이 색상개선이 이루어지지 않았으며, 오히려 열처리를 하지 않은 루비에 비해 색상과 투명도가 탁해지는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 아프리카산 천연루비의 이와 같은 현상에 대한 원인이 3d 전이원소의 원자 배열상태에



Fig. 1. A photograph of African rubies (a) non-treated and (b) heat-treated at 1500°C for 12 hrs in O₂ gas.

Table 1
XRF analysis results of a non-treated (a) Mong Hsu ruby and (b) African ruby

Transition elements	Concentration (%)	
	(a)	(b)
Al	98.364	98.271
Si	0.583	<<
Cr	0.721	0.628
Ca	<<	<<
Zr	<<	<<
Ti	0.216	0.484
V	N.D	<<
Ga	<<	N.D
Na	<<	<<
Fe	0.116	0.617
Ni	<<	<<
Total	100	100

<< : exists as extremely a few quantities.
N.D : not detected.

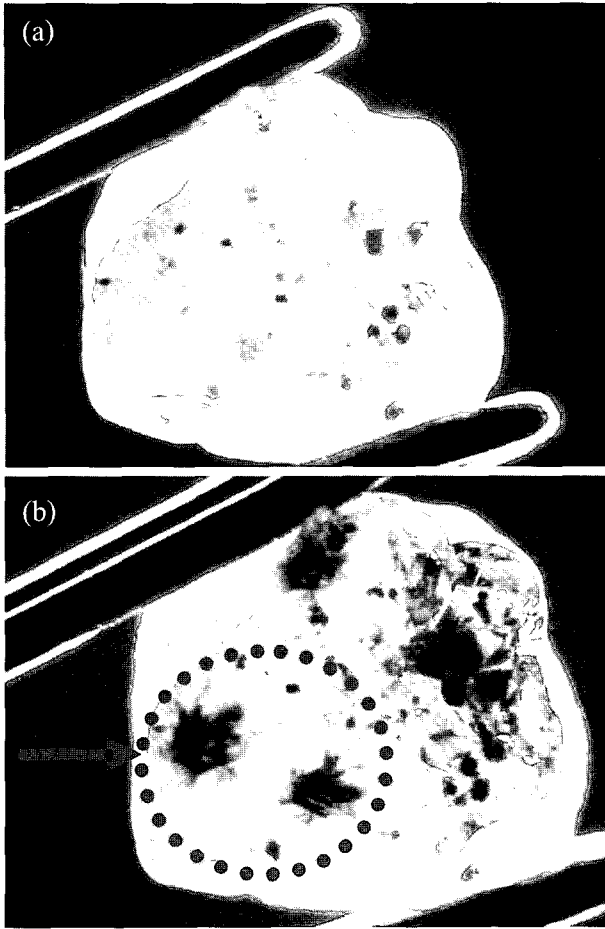


Fig. 2. Optical micrographs of African rubies (a) non-treated and (b) heat-treated at 1500°C for 12 hrs in O₂ gas. Arrow indicates the aggregations of hematite particles.

있을 것으로 판단되어 EXAFS 분석을 행하였지만 아프리카산 천연루비의 내부에 포함되어 있는 전이원소의 함량이 1% 미만이었을 뿐만 아니라 다결정의 형태를 나

타내었기 때문에 이에 대한 원인규명은 불가능하였다. 따라서 열처리법에 의해 색상이 개선된 몽슈산 천연루비 [2, 7]와 색상과 투명도가 탁해진 역효과를 나타낸 아프리카산 천연루비를 대상으로 XRF 분석을 행하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 아프리카산 천연루비의 경우 몽슈산 천연루비에 비해 V₂O₅와 TiO₂의 함량이 높았으며, 특히 갈색의 보조색상을 유발시키는 것으로 알려진 Fe₂O₃의 함량이 발색원소인 Cr₂O₃와 거의 유사하게 함유되어 있음을 알 수 있다.

한편, Nassau와 Themelis 등은 커런덤(corundum)의 열처리에 있어서 가열시간이 지나치게 길어지게 될 경우에는 Fe₂O₃ 성분이 응집되어 적갈색을 나타내는 적철석(hematite)이 생성되며, 이로 인하여 루비와 사파이어의 색상이 검게 변하는 것으로 보고 하였다[8]. 따라서 산화분위기하 1500°C, 12시간의 조건에서 아프리카산 천연루비의 색상과 투명도가 탁해진 현상은 Fig. 2에 나타낸 광학현미경 관찰결과에서 알 수 있는 바와 같이 루비 내부 및 표면부분에 다량으로 함유되어 있는 Fe₂O₃ 성분이 열처리로 인하여 적철석 입자로의 응집현상이 발생되었기 때문으로 판단된다.

3.2. 수열처리법에 의한 아프리카산 천연루비의 색상개선

현재 천연산 루비의 매장량을 가장 많이 보유하고 있는 아프리카 지역에서 산출되는 루비에 대해서 열처리를 행하게 되면 색상과 투명도가 탁해지는 역효과가 발생한다. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 수열처리법을 이용하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 산성과 중성의 수열용매를 사용하였을 경우에는 아프리카산

Table 2
Effects of hydrothermal treatment on the degree of color enhancement for African rubies

Hydrothermal solvent	Concentration (mol/l)	Temperature (°C)	Duration (hrs)	Pressure (atm)	Degree of enhancement
HNO ₃	5	400	48	250	No
	9	450	72	375	No
CH ₃ COOH	5	400	48	250	No
	9	450	72	375	No
KBrO ₃	10	400	48	250	No
	15	450	72	375	No
H ₂ O ₂	9	400	48	250	No
	14	450	72	375	No
NaBr-Br ₂	2-0.6	400	48	250	No
	2-1.05	450	48	375	Slight
	2-2	450	72	375	No
Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	0.9-1	350	24	125	No
	0.9-1	400	48	250	Slight
	0.9-1	450	48	375	Good

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

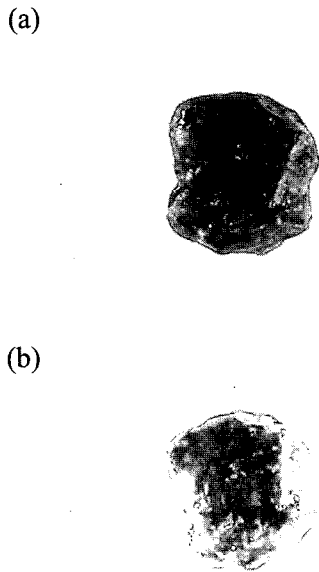


Fig. 3. Photographs of African rubies (a) non-treated and (b) hydrothermally treated at 450°C for 48 hrs in a 0.9 M Na_2CO_3 -1 M K_2CO_3 solution.

천연루비의 색상개선에 거의 영향을 미치지 못하였다. 그러나 0.9 M의 Na_2CO_3 와 1 M의 K_2CO_3 를 혼합한 용액을 수열용매로 사용한 경우에는 수열처리를 하지 않은 루비와 비교하여 400°C, 48시간에서 약간의 색상개선이 있었으며, 반응온도를 높여 450°C, 48시간의 조건에서 수열처리를 한 경우에는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 어두운 적색의 아프리카산 천연루비가 밝은 적색을 나타내며, 투명도가 향상된 루비가 얻어졌다. 이처럼 Na_2CO_3 에 K_2CO_3 를 첨가한 혼합수열용매에서 아프리카산 천연루비의 색상개선이 이루어진 것은 결정 내부에 분포되어 있는 미량성분의 함량과 밀접한 관계에 의해서 색상변화가 발생한 것으로 추측되며, 다음과 같은 원인에 의해서 색상개선이 이루어진 것으로 판단된다. 즉, 천연루비의 적색뿐만 아니라 다양한 색상의 보조색상을 유발시키며, 격자간에 불안정하게 위치하고 있는 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Ti^{4+} 등과 같은 이온들이 수열처리 후 얻어진 수열용매의 ICP/MS 측정결과에서 짐작할 수 있듯이 상기의 수열조건하에서 쉽게 용해 및 용출되었으며, 특히 난용성 산화물로 알려진 Cr_2O_3 가 혼합수열용매에 의해 Na_2CrO_4 와 K_2CrO_4 등과 같은 수용성 화합물로 생성되었기 때문에 색상개선이 이루어진 것으로 판단된다.

3.3. 특성평가

3.3.1. 색상변화

열처리법과 수열처리법에 의해 색상이 변화된 아프리카산 천연루비의 색상개선 정도를 비교하기 위하여 정반

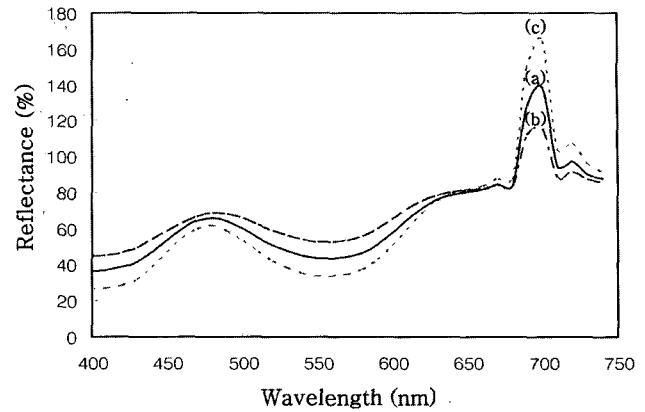
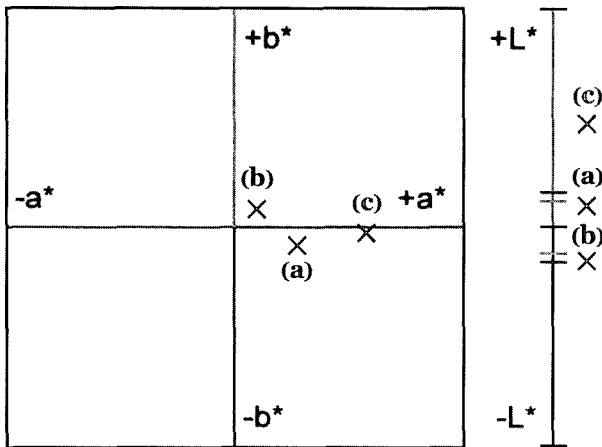


Fig. 4. Spectral reflectance graphs for African rubies (a) non-treated, (b) heat-treated at 1500°C for 12 hrs in O_2 gas and (c) hydrothermally treated at 450°C for 48 hrs in a Na_2CO_3 - K_2CO_3 solution.

사광을 수광하는 SCI 방식의 분광측색계 분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 산화분위기하 1500°C, 12시간의 조건에서 열처리된 루비는 처리전의 루비에 비해 400~590 nm 부근의 보라색, 청색, 녹색 영역에서의 반사율은 증가하였지만 적색의 파장대인 610 nm 부근에서는 반사율이 감소한 것을 알 수 있다. 이것은 1500°C의 고온영역에서 장시간 열처리된 결과 일부 전이원소의 응집현상이 발생되었기 때문에 적색이 감소되고 보라색, 청색 등의 보조색상이 증가한 것으로 판단된다.

한편, Na_2CO_3 - K_2CO_3 계의 혼합수열용매를 사용하여 450°C, 48시간의 조건에서 수열처리하여 색상이 개선된 루비의 경우에는 Fig. 4(c)에 나타난 분광측색계 분석결과에서 알 수 있는 것처럼 400~590 nm 부근에서의 보조색상이 처리전의 루비에 비해 감소하였을 뿐만 아니라 적색파장 영역에서의 반사율이 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 처리전의 루비에는 보조색상을 유발시키는 Fe^{3+} , V^{3+} , Ti^{4+} 등의 전이원소들이 다량으로 함유되어 있어 400~590 nm 부근영역에서의 색상이 강하지만 수열처리에 의해 이들 불순물 성분들이 제거되었으며, 특히 어두운 적색을 유발시키는 Fe^{3+} , Cr^{3+} 이온의 일부가 감소되었기 때문에 적색의 선명도가 크게 증가한 것으로 판단된다. Fig. 5에는 좌표 값인 L, a, b로 나타낸 색차계 분석결과를 나타 내었다. 수열처리하여 색상이 개선이 아프리카산 천연루비는 처리전의 루비와 비교하였을 때 적색을 나타내는 a 값의 수치가 6.40에서 10.51로 증가한 반면에 청색을 나타내는 b 값의 수치가 -1.79에서 -1.12로 감소하여 색좌표상에서 순수한 적색을 나타내는 방향으로 이동한 것을 알 수 있다. 그러나 열처리된 루비는 a 값이 3.67로 감소하여 처리전보다 적색이 감소한 방향으로 이동한 하였으며, 명도를 나타내는 L 값이 감소하였다. 이와 같은 결과로부터 아프리카산 천연루비의



L* : brightness, + a* : red, -a* : green, + b* : yellow, -b* : blue

Fig. 5. Colorimeter results of African rubies (a) non-treated, (b) heat-treated at 1500°C for 12 hrs in O₂ gas and (c) hydrothermally treated at 450°C for 48 hrs in a Na₂CO₃-K₂CO₃ solution.

색상개선에 있어서 수열처리법은 종래의 열처리법을 대응할 수 있는 새로운 색상개선 방법임을 알 수 있었다.

3.3.2. 전이원소의 거동

아프리카산 천연루비의 색상변화에 영향을 미치는 전이원소의 함량변화를 보다 체계적으로 관찰하기 위하여 ICP/MS 분석을 행하였지만 잘 알려진 바와 같이 천연산 루비는 산성에 불용성인 α-Al₂O₃가 주성분이며, Cr₂O₃가 발색원소인 관계로 ICP/MS 측정을 위한 수용액 상태로 완전한 용해가 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 아프리카산 천연루비를 수열처리하여 얻어진 수열용매를 이용하여 ICP/MS 측정을 행하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 것처럼 450°C, 48시간의 조건에서 수열처리를 행한 후 얻어진 Na₂CO₃-K₂CO₃ 수용액의 경우 Cr³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, V³⁺ 등의 미량원소 함량 수치가 수열처리 전의 수용액에 비해 전반적으로 8.05~158.35% 정도 증가하였음을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 6에 나타난 XRF 분석결과와 잘 일치하는 경우로서, 어두운 적색을 유발 시키는 Cr³⁺ 뿐만

Table 3
ICP/MS analysis results of Na₂CO₃-K₂CO₃ solutions (a) non-treated and (b) hydrothermally treated at 450°C for 48 hrs

Elements	Mass	Concentration (ppb)	
		(a)	(b)
Cr	52	77.09	2513.13
Fe	57	354.62	7659.79
Ti	48	N.D	158.35
V	51	1490.22	18328.02
Ga	69	16.01	128.81

N.D : not detected.

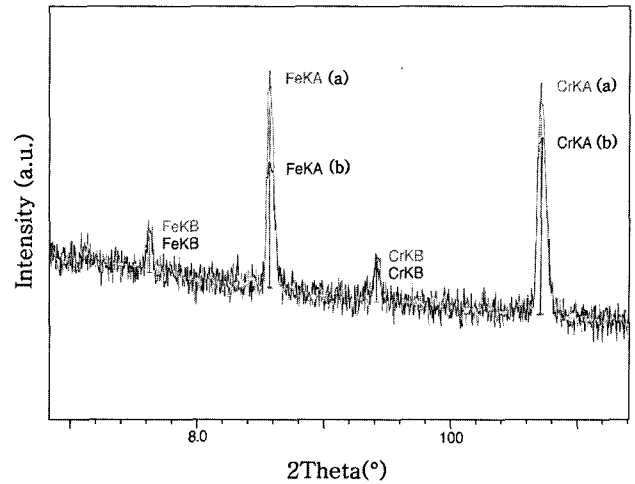


Fig. 6. XRF spectra of Fe and Cr elements for African rubies (a) non-treated and (b) hydrothermally treated at 450°C for 48 hrs in a Na₂CO₃-K₂CO₃ solution.

아니라 다양한 색상의 보조색상을 나타내는 Fe³⁺, Ti⁴⁺ 등의 전이원소가 고온·고압하의 수열조건하에서 대류현상에 의한 수열용매의 확산작용으로 일부 용해 및 용출되었기 때문에 밝은 적색으로 색상이 개선된 것으로 관

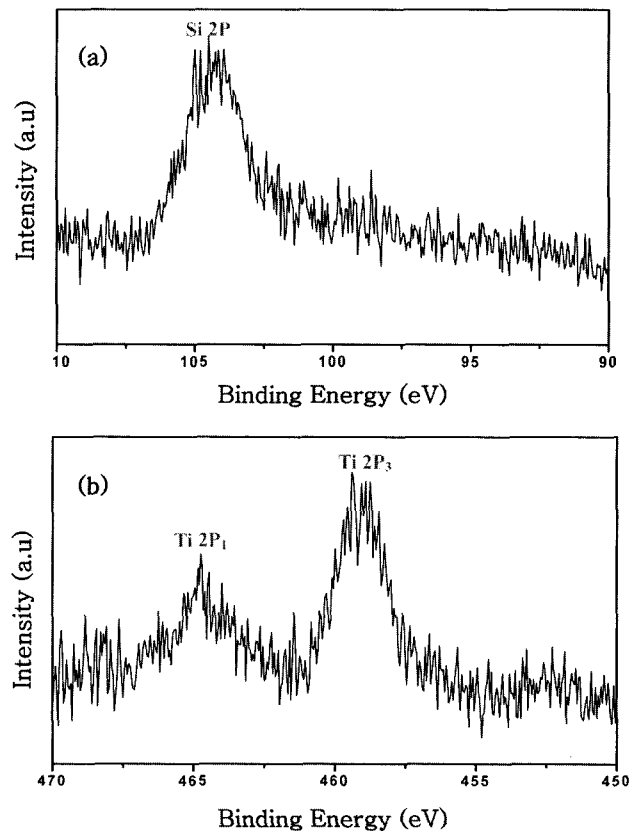


Fig. 7. XPS spectra of (a) Si energy region and (b) Ti energy region for an African ruby heat-treated at 1500°C for 12 hrs in O₂ gas.

단된다.

한편, 산화분위기하 1500°C, 12시간의 조건에서 열처리된 루비는 Fig. 7에 나타낸 XPS 분석결과에서 알 수 있는 바와 같이 고온에서의 반응온도로 인하여 결정화 유리의 생성과정과 밀접한 관계가 있을 것으로 판단되는 미립자 형태의 TiO₂ 성분이 유리질 상으로 석출되어 루비의 투명도를 저하 시키는 유백색의 실크(silk)가 표면부위에 생성되었다. 따라서 본 연구에서는 Na₂CO₃와 K₂CO₃를 수열용매로하여 450°C, 48시간의 조건에서 수열처리된 아프리카산 천연루비의 실크 생성여부를 확인하기 위하여 14486 eV의 AlK α 를 광원으로 하는 XPS 분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 수열처리를 행한 후 얻어진 루비는 90~110 eV의 Si 2p 전자 결합에너지, 450~470 eV의 Ti 2p 전자 결합 에너지 범위에서 이들 성분에 해당하는 XPS 피크가 검출되지 않았다. 이 결과로부터 수열처리법은 아프리카산 천연루비의 투명도를 저하시키는 실크를 생성시키지 않으면서 색상을 개선시킬 수 있는 방법임을 알 수 있었다. 수열처리에 의해 얻어진 루비에서 실크가 생성되지 않은 원인은 CaO 성분이 SiO₂의 용제로 작용을 하고 TiO₂ 성분이 결정화 온도를 낮출 수

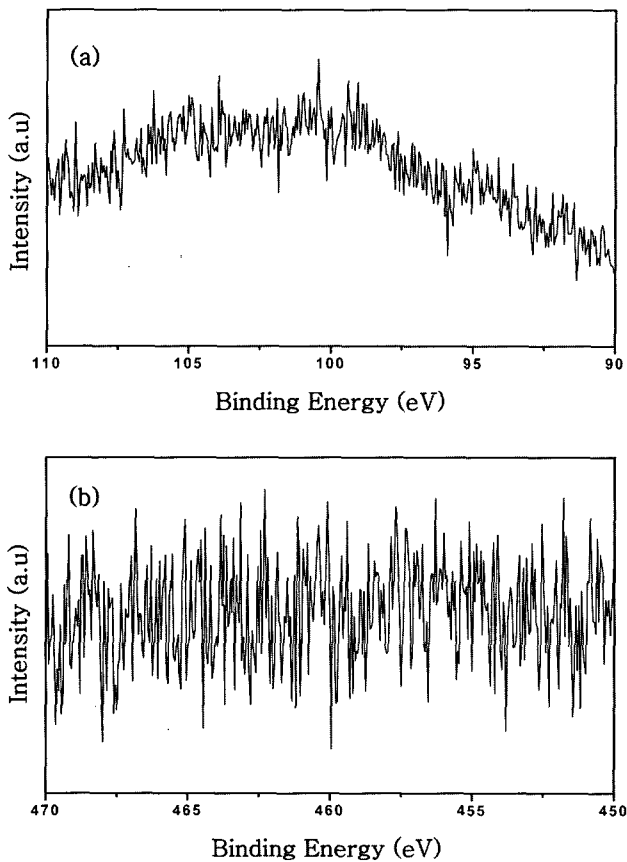


Fig. 8. XPS spectra of (a) Si energy region and (b) Ti energy region for an African ruby hydrothermally treated at 450°C for 48 hrs in a Na₂CO₃-K₂CO₃ solution.

있는 조핵제(nucleating agent)역할을 하여 고온영역에서 용융과 석출이 발생할 수 있는 열처리법과 다르게 수열처리법은 액상의 반응성과 기상의 침투성에 의한 이온의 대류현상으로 처리가 이루어지기 때문에 실크를 유발시키는 Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂ 성분들이 Na₂CO₃-K₂CO₃의 수열용매에 의해 수용성 화합물로 생성된 결과 실크현상이 발생하지 않은 것으로 판단된다.

3.3.3. 광학특성

천연산 루비의 형광성은 백색광이 루비에 입사할 때 쌍을 이루지 못한 Cr³⁺ 이온의 전자전이에 의해 발생하며, 적색영역인 690~710 nm의 스펙트럼 범위에서 나타나는 것으로 알려져 있다[9, 10]. 그리고 불순물로서 작용하는 Fe³⁺ 이온이 존재하게 되면 에너지가 Fe³⁺ 이온으로 전달되어 가열되기 때문에 루비의 적색형광을 감소시키는 요인으로 작용하게 된다. 이와 같은 천연산 루비의 형광특성을 보다 체계적으로 관찰하기 위하여 He-Cd laser를 광원으로 하는 PL을 이용하여 분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 아프리카산 천연루비는 Cr³⁺ 이온의 전자전이에 의해 발생하는 R₁, R₂, N line이 694.3, 692.9, 704 nm 부근에서 나타났으며, 열처리와 수열처리 전·후 발광 스펙트럼의 pattern에는 변화가 없었다. 그러나 산화분위기하 1500°C, 12시간의 조건에서 열처리하여 색상과 투명도가 탁해진 루비(Fig. 9(b))는 처리전의 루비와 비교할 때 전 영역에 걸쳐 발광 스펙트럼이 낮게 형성 되었으며, 특히 최대발광 피크로 알려진 R₁(694.3 nm), R₂(692.9 nm) line에서의 발광피크가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다.

한편, Fig. 9(c)에서 알 수 있는 것처럼 Na₂CO₃-K₂CO₃를 수열용매로하여 반응온도 450°C, 반응시간 48시간의

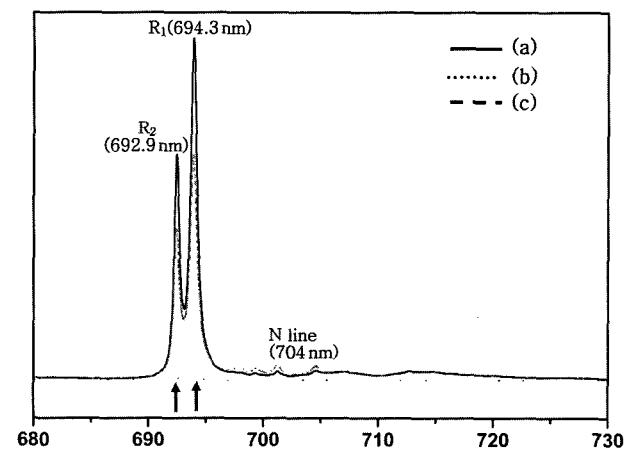


Fig. 9. PL spectra of African rubies (a) non-treated, (b) heat-treated at 1500°C for 12 hrs in O₂ gas and (c) hydrothermally treated at 450°C for 48 hrs in a Na₂CO₃-K₂CO₃ solution. Arrows indicate the R₁ and R₂ line of (b).

조건에서 수열처리를 행한 후 얻어진 루비에서도 처리전과 비교할 때 발광강도가 감소하였다. 그러나 열처리에서 얻어진 루비에서와 같이 발광특성이 거의 존재하지 않는 것이 아니라 일정한 강도의 발광특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은 Table 3에 나타난 ICP/MS의 분석결과와 잘 일치하는 경우로서, 루비의 형광성을 일으키는 요인으로 작용하는 Cr^{3+} 성분의 함량이 수열처리에 의해 감량이 발생하였기 때문에 상대적으로 발광강도가 감소한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 천연산 루비의 색상개선에 가장 효과적인 방법으로 알려진 열처리법을 이용할 경우 색상과 투명도가 떨어지는 역효과가 발생하는 아프리카산 천연루비에 대한 새로운 색상개선 방법을 찾기 위하여 수열처리법을 이용하였으며, 이에 따른 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 어두운 적색을 나타내며, 열처리에 의해 색상과 투명도가 떨어지는 역효과가 발생한 아프리카산 천연루비의 색상개선에는 수열처리법이 최적이었으며, 그 조건은 다음과 같다. 즉, 수열용매: 0.9 M Na_2CO_3 -1 M K_2CO_3 , 반응온도: 450°C, 반응시간: 48시간, 충전율: 30%, 압력: 375 atm이었다. 이와 같은 조건에서 밝은 적색을 나타내는 루비를 얻을 수 있었다.

2) 상기의 수열처리 조건하에서 색상이 개선된 아프리카산 천연루비에 대한 특성을 평가한 결과, ICP/MS와 XRF 분석결과로부터 수열처리를 행한 후 얻어진 루비는 보조색상을 유발시키는 Fe^{3+} , V^{3+} , Ti^{4+} 등과 같은 전이 원소뿐만 아니라 적색을 발현시키는 Cr^{3+} 성분의 함량이 수열처리전의 루비와 비교하였을 때 감소됨을 알 수 있었다. 이 결과는 Cr^{3+} 이온의 전자전이에 의해 발생하는 발광피크의 강도가 수열처리 후 감소한 PL 분석결과와 잘 일치하였으며, 이로 인하여 어두운 적색의 아프리카산 천연루비가 밝은 적색을 나타내는 것을 분광측색계

분석결과로부터 알 수 있었다.

3) 수열처리에 의해 얻어진 루비는 액상의 반응성과 기상의 침투성에 의한 이온의 대류현상에 의하여 처리가 이루어지기 때문에 천연산 루비의 투명도를 저하시키는 실크가 생성되지 않음을 XPS 분석결과로부터 알 수 있었다.

4) 어두운 적색을 나타내는 아프리카산 천연루비에 있어서 수열처리법은 보석용으로서의 고품질인 루비를 얻을 수 있는 새로운 색상개선 방법임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] P. Winotai and T. Wicha, "Heat treatment of Tanzania ruby as monitored by ESR spectroscopy", *Mod. Phys. Lett. B* 14 (2000) 1693.
- [2] A. peretti, K. Schmetzer, H. Jurgen and F. Mouawad, "Rubies from Mong Hus", *Gems Gemol.* 31 (1995) 2.
- [3] S.F. McClure and C.P. Smith, "Gemstone enhancement and detection in the 1990s", *Gems Gemol.* 36 (2000) 336.
- [4] P. Winotai, S. Saiseng and T. Sudyoasuk, "Optimization of heat treatments of African green sapphires", *Mod. Phys. Lett. B* 15 (2001) 873.
- [5] R. Hughes, "Ruby and sapphire" (RWH Publishing Boulder, Colorado, 1997) p. 103.
- [6] C.W. Park and P.C. Kim, "The color enhancement of natural Zambian amethyst by the hydrothermal treatment", *J. Koran Crystal Growth and Crystal Tech.* 14 (2004) 73.
- [7] C.W. Park and P.C. Kim, "The color enhancement of natural ruby produced from Mong Hsu", *J. Koran Crystal Growth and Crystal Tech.* 14 (2004) 290.
- [8] K. Nassau, "Gemstone enhancement" (Butterworths, London, 1984) p. 123.
- [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^{5+} ion", *Nucl. Instr. and Meth. B* 222 (2004) 533.
- [10] K. Nassau, "The physics and chemistry of color", (Wiley, New York, 1983) p. 89.