

BeO를 확산원으로 한 사파이어의 향상처리

송오성^{1*} · 김상엽¹

Sapphire Enhancement with BeO Powder Source

Oh-Sung Song^{1*} and Sang-Yeop Kim¹

요약 보석용 사파이어의 색향상 Be처리를 정량화하기 위해서 BeO를 확산 원으로 하여 알루미늄(Al_2O_3)분말과 5~50 wt% 범위에서 혼합하여 탄소발열체로 대기 중에서 1800°C에서 100시간동안 순수한 단결정 사파이어 기판을 확산시켰다. 조성에 따라 처리된 사파이어를 육안검사, 색좌표검사, 표면조도의 변화검사를 실시한 결과, Be^{2+} 원소는 알려진 바와 같이 순수한 사파이어에서는 발색원소로 작용하지 않았고 국부적인 회색의 원인이 되었다. 조성증가에 따라 확산량의 증가에 따라 급격히 Lab지수에서 광택지수(L)가 감소하였으며 표면조도가 증가하는 특징이 있었다. 기존에 알려진 블루사파이어의 옐렌지 사파이어로의 향상을 위해서는 처리 후 표면조도가 작아서 재연마를 생략할 수 있는 5% 이하 BeO의 저조성 범위에서 순수한 커런덤이 아닌 Fe^{3+} 성분이 많은 원석의 채용이 필요함을 확인하였다.

Abstract We heat treated pure sapphire samples at 1800°C~100 hours in BeO- Al_2O_3 powder by varying BeO contents of 5~50 wt% in order to quantify the BeO diffusion enhancement for corundum gem stones. We investigated the heat treated samples with visual evaluation, color coordination analysis, and surface roughness measurement. We confirmed that Be^{2+} ions did not lead to orange color but to dark gray. The lightness in CIE Lab index decreased while surface roughness increased rapidly as BeO contents increased. We propose that BeO yellow color enhancement may be feasible only for Fe^{3+} rich blue sapphires and sub-5% BeO content be appropriate to shorten post re-cutting process.

Key Words : blue sapphire, enhancement, BeO, diffusion, treated sapphires, corundum

1. 서 론

사파이어는 알루미늄 산화물 단결정으로 이루어진 커런덤의 변종으로 붉은색 루비를 제외한 모든 변종을 "사파이어"라고 통칭한다. 보석재로 쓰이는 사파이어는 대부분 Fe, Ti가 도펀트로 들어간 블루사파이어가 일반적이다.

다이아몬드 다음으로 많이 쓰이는 보석재이므로 이미 합성방법으로 제조된 사파이어가 일반적으로 채용되고 있으나, 보석의 3대 요소인 희귀성, 내구성, 아름다움을 간직하기 위해서는 희소성이 있는 천연사파이어가 각광받고 있다.

미얀마, 태국, 마다가스카르, 스리랑카 등에서 많이 생산되는 사파이어는 천연상태에서는 대부분 생성 시에 생긴 스트레스로 인해서 검은색에 가까운 불투명한 원

색을 띠게 되는데 이를 완화시키기 위해서 자신만의 노하우로 색을 향상시키기 위한 열처리를 하게 된다[1].

열처리는 격자간 스트레스를 완화시키고, 고용된 TiO_2 등의 불순물의 분포를 균일하게 함으로써 투명도가 향상되지만, 고의로 제3의 발색원소, 즉 사파이어의 경우에는 TiO_2 , Fe_2O_3 로부터 Ti^{3+} , Fe^{3+} 이온을, 루비의 경우에는 CrO_2 분말을 이용하여 Cr^{3+} 의 발색원소를 확산에 의해 표면부로부터 침투시켜 색을 향상시키는 것이 가능하다.

그러나 이러한 방안은 궁극적으로 표면부에서 수 μm 만 진행이 되고, 확산원소의 활성화 에너지를 고려하면 1700°C 이상의 고온에서 장시간(30 hrs 이상) 처리해야 하는 단점과, 비교적 큰 원자반경을 가진 확산 원소의 물질이동에 따른 Kirkendall 효과에 의해 표면조도의 악화 현상이 발생하여 재연마가 필수적인 단점이 있고 [2], 천연스톤에 단순히 열처리가 아닌 외부로부터 Cr, Be와 같은 제3원소[3]의 확산처리를 한 경우 완전한 천연보석이라고 판매하기 어려운 법적인 문제점이 있었다.

최근에는 1990년대 말부터 태국을 중심으로 품질이

이 논문은 에이아이인터네셔널(주)의 지원에 의하여 연구되었음.

¹서울시립대학교 신소재공학과

*교신저자: 송오성(songos@uos.ac.kr)

나쁜 천연사파이어에 BeO를 확산 원으로 처리하면 비교적 원자 반경이 작은 Be⁺이온이 1800°C~100 hrs 정도의 확산조건에 의해 수 mm를 확산하여 캐럿급 사파이어인 경우 전체 내부까지 균일하게 확산시킬 수 있는 기술이 개발되어 상업적으로 벌크디퓨전처리라고 하여 응용되어 판매되기 시작하였고, 국내에도 다량 유입되고 있다. 벌크디퓨전은 스텝라카산 저급 블루사파이어인 경우 매우 획기적으로 오렌지 빛의 루비로 변환시키는 것이 가능하고, 칼라리스 또는 저급 블루사파이어에 적용하면 강렬한 노란색의 사파이어로 향상 처리하는 것이 가능하므로 색이 중요한 유색석에 대해 획기적인 처리가 가능하다[4].

특히 원자 반경이 작아 장시간 확산처리에도 Kirkendall 효과가 작아서 재연마공정이 단축될 수 있을 정도이며 천연 커런덤에 주로 이용된다는 장점을 고려하면 상업적인 면에서 산출량이 많은 천연 저급 커런덤을 벌크디퓨전으로 막대한 경제적 부가가치의 창출이 가능한 상황이다.

따라서 본 연구는 매우 순수한 합성사파이어기판을 사용하여 BeO 조성을 달리하며 발색정도를 확인하여 최적 발색 조성을 알아보고 벌크디퓨전공정을 확산 원으로 쓰이는 BeO 조성을 조절하여 기존에 알려진 공정을 단순화하고 개선시킬 여지가 있는지 확인하여 보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 준비

순금속 베릴륨(Be)은 매우 유독하므로 안전을 위해 BeO 분말과 알루미나 분말을 혼합하여 이를 확산 원으로 확산을 진행하기로 하였다.

뚜껑이 있어서 오염을 막을 수 있는 직경 1 cm 높이의 알루미나 도가니 5개에 무게를 소수점 3째 자리까지 전자저울로 칭량하여 확산 원으로 쓰이는 파우더를 장입하였다. 파우더는 유발을 이용하여 BeO와 Al₂O₃가 혼합이 잘되게 저어주었다. BeO는 Johnson Matthey

Company, Calcium phosphate는 Yakuri Pure Chemicals, Calcium Phosphate는 Sigma-Aldrich사의 고순도 제품을 각각 사용하였다. 각 도가니에 들어갈 혼합파우더의 총 질량을 10 g에 맞추어 배치하였고 혼합비는 표 1과 같이 준비하였다. 이때 Calcium phosphate와 Sodium phosphate는 각각 0.07 g씩 첨가하였다.

혼합이 완료된 확산용 파우더는 그림 1에 도시한 바와 같이 우선 도가니의 바닥에 얇게 깔고 그 위에 사파이어 단결정(0.5 mm×0.5 mm)을 얹고 다시 파우더로 덮었다. 다시 그 위에 파우더를 얇게 깔고 사파이어 단결정을 하나 더 올려놓았다. 다시 파우더로 덮고 도가니의 뚜껑을 닫았다. 마찬가지로 방법으로 BeO조성이 5, 10, 15, 20, 50 wt%인 도가니 세트를 5개의 도가니를 준비하였다.

2.2 열처리 진행

완성된 5개의 도가니를 그림 2와 같은 흑연 고온로에 넣고 대기 하에서 1800°C에서 100시간동안 가열하

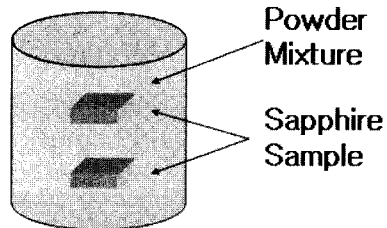


그림 1. 도가니 안에 채워진 파우더의 모식도.

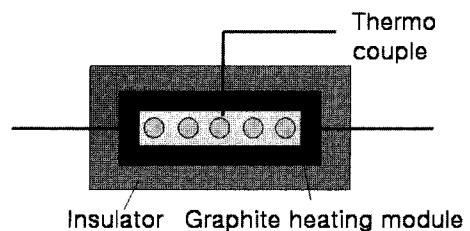


그림 2. 탄소 고온로의 모식도.

표 1. 파우더 혼합 조건

Specimen Number	mixture
1 crucible	5 wt%BeO + 95 wt%Al ₂ O ₃ powder + Calcium phosphate + Sodium phosphate
2 crucible	10 wt%BeO + 90 wt%Al ₂ O ₃ powder + Calcium phosphate + Sodium phosphate
3 crucible	15 wt%BeO + 85 wt%Al ₂ O ₃ powder + Calcium phosphate + Sodium phosphate
4 crucible	20 wt%BeO + 80 wt%Al ₂ O ₃ powder + Calcium phosphate + Sodium phosphate
5 crucible	50 wt%BeO + 50 wt%Al ₂ O ₃ powder + Calcium phosphate + Sodium phosphate

여 열처리를 완료하였다. 마그네시아 내열재는 원통형 흑연 발열체를 감싸고 있으며 흑연 발열체는 약 60 kW의 전력으로 1800°C가 되도록 설계되었다. 이때 흑연의 부분연소에 의해 로안의 분위기는 환원성 CO라고 판단되었다. 100시간동안 유지된 시편들은 로냉하였고 사파이어 기판을 둘러싸고 있는 파우더는 수동 그라인더(grinder)로 제거하였다.

2.3 완성시편의 분석

완성된 시편은 주변부의 소결된 파우더를 제거하고 흰 종이위에 놓고 육안검사를 실시한 후, 디지털 카메라로 확대하여 이미지를 확보하고, 곧이어 254 nm의 UV를 쬐서 자외선 형광유무를 확인하였다. 또한 조성별로 UV-VIS-NIR색좌표 측정기(Shimazu-3150)를 쬐서 가시광선 대에서의 CIE Lab 지수[5]와 흡수 스펙트럼을 확인하여 색 변화를 확인하였다. 광학적인 분석 후에 표면조도기를 쬐서 확산처리 후의 표면조도를 확인하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 광학적 분석결과

그림 3에 디지털카메라로 찍은 확산처리후의 조성변화 사진을 나타내었다. 투명한 사파이어 기판 뒤에 형광성이 없는 중성 흰색종이를 보고 관별하면 BeO조성이 많아질수록 국부적으로 진회색이 형성되었으며 더 진하고 면적이 커지는 경향이 있었다. 그러나 기대했던 yellow나 orange색의 구현은 없었으며 BeO와 같이 혼합하였던 알루미늄이나 분말도 모두 진회색으로 변화하는 것으로 보아 Be^{++} 은 순수한 사파이어에서는 탁한 진회색을 발색시킴을 알 수 있다.

따라서 상업적으로 응용할 수 있는 yellow계색의 구현은 순수한 커런덤에서는 불가능하며 Fe성분이 많은 천연 또는 합성 블루사파이어에서 가능할 것으로 예상되었다.

그림 4에는 가시광선 대에서 측정된 각 BeO조성별 흡수 스펙트럼의 결과이다. 모두 특성 피크가 아닌 넓

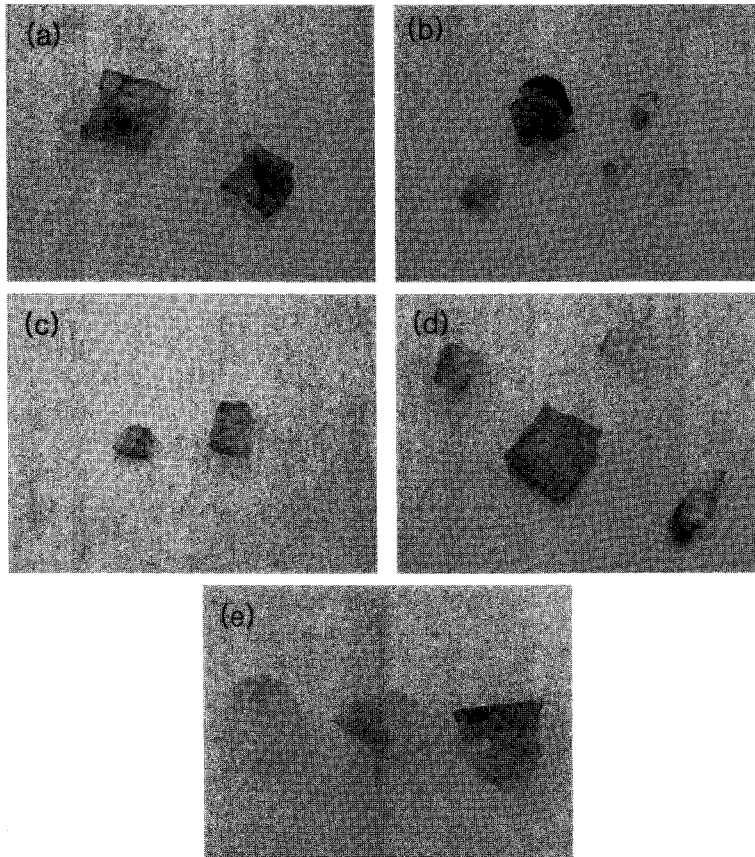


그림 3. BeO의 조성이 5%, 10%, 15%, 20%, 50%인 샘플의 1800°C-100시간 동안 열처리한 후의 이미지.

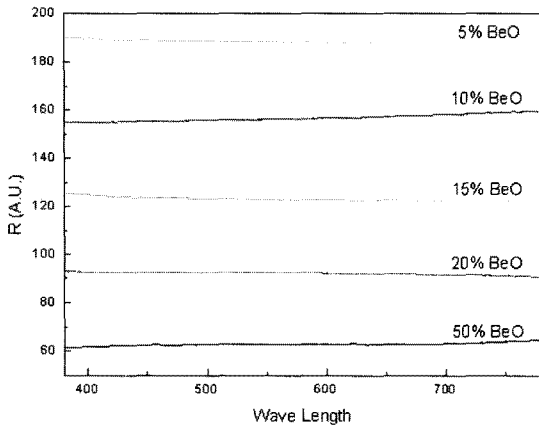


그림 4. BeO 열처리된 사파이어 샘플의 가시파장 길이 형태의 반사 스펙트럼.

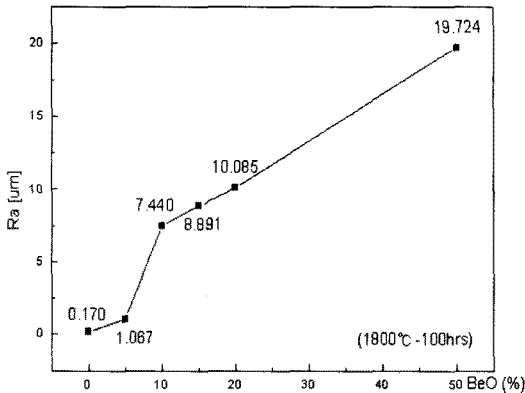


그림 5. BeO 열처리를 한 샘플의 표면 조도.

은 영역에서의 broad band를 보이고 있어서 이 스펙트럼만으로 조성에 따른 흡수밴드의 변화를 정량화하기 힘들었다.

이러한 결과를 바탕으로 정량적으로 CIE Lab지수로

표 2. BeO 열처리된 샘플의 Lab 지수.

Sample ID	L*	a*	b*	Color difference
Standard	0.00	0.00	0.00	-
1 Crucible (5%)	99.37	-0.10	-0.54	0
2 Crucible (10%)	98.53	0.23	0.58	1.438
3 Crucible (15%)	97.22	-0.01	-0.57	2.153
4 Crucible (20%)	97.01	-0.09	-0.11	2.399
5 Crucible (50%)	83.28	-0.05	0.23	16

나타낸 결과물은 표 2 나타내었다. 무색투명한 처리전의 사파이어를 기준으로 BeO조성이 많아지면 L값(광택지수)의 감소하는 경향이 있으며 각 시편의 색차는 1.0이상 정도를 보여서 육안으로 식별이 가능한 색 변화임을 뒷받침하고 있다[6].

한편 254 nm의 단파장과 356 nm의 장파장대의 UV를 써서 관찰한 형광분석에서는 반응이 없음을 확인하였다.

3.2 표면조도의 변화

그림 5에는 BeO조성에 따른 평균 표면조도(Ra)의 결과를 나타내었다. 5% 이상에서 급격히 증가하며 이는 확산진행에 따른 Kirkendall 효과[2]에 의한 것으로 판단된다. 10% 이상에서는 재연마가 필요한 정도의 roughness가 발생하므로 실제 색향상을 위한 열처리는 5% 이하의 조성에서 진행하는 것이 유리할 것이 예상된다.

4. 결 론

커런덤의 벌크디퓨전 공정에 관련하여 순수한 Al₂O₃ 단결정에 BeO 조성을 5, 10, 15, 20, 50 wt%로 달리하여 1800°C에서 100시간 동안 확산처리 하였다. Be원소 자체는 사파이어의 진회색 발색원소이고 yellow계의 향상처리를 위해서는 블루사파이어에서만 가능하였다. BeO조성이 많아지면 표면조도와 이에 따른 광택도가 저하되므로 상업적인 적절한 BeO조성은 5% 이하에서 진행되는 것이 유리하다고 예상되었다.

참고문헌

- [1] Hughes Richard W., "Ruby & Sapphire", pp. 103-135, RWH Publishing, 1997.
- [2] Porter D. A., "Phase transformations in metals and alloys", Second Edition, pp. 82-90, Chapman & Hall, 1992.
- [3] Laurs Brendan M., "GEM NEWS International", Gems & Gemology, pp. 86-90, Spring, 2002.
- [4] Emmett John L., "Beryllium diffusion of ruby and sapphire", Gems & Gemology, pp. 84-135, Summer, 2003.
- [5] CIE Publ., No. 116, "Industrial Colour-Difference Evaluation", CIE Central Bureau, Vienna, 1995.
- [6] Song Hee Kang, "Lightness-difference Data Set for Evaluation of CIELAB-Based Colour-Difference Formulae", (Seoul National University: paper), pp. 1-8, 2000.

송 오 성(Oh-Sung Song)

[정회원]

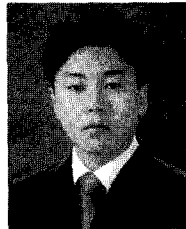


- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1988년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학 (공학박사)
- 1996년 3월 : NTT기초연구원
- 1997년 8월 : 삼성전자 CPY 기술팀

<관심분야>
자성재료, 주얼리.

김 상 엽(Sang-Yeop Kim)

[준회원]



- 2005년 2월 : 서울시립대학교 신소재 공학과 (공학사)
- 2005년 2월 ~현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 (석사과정)

<관심분야>
자성재료, 반도체 공정.