

低品质蓝宝石高温扩散法工艺改善研究^{*}

陈征¹, 刘学良², 郭守国², 宋晶晶²

(1. 上海建桥学院宝石教研室, 上海, 201319; 2. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海, 200237)

摘要: 利用高温扩散原理, 设计了以二次热处理为基础的低品质蓝宝石工艺改善流程。通过适当的试验温度、药剂处理及添加助熔剂等方法, 试验取得了良好效果。改善后样品成为黑色蓝宝石。结合 X 射线能谱仪和紫外-可见光吸收光谱, 对样品进行了测试和分析。分析表明, 低品质刚玉改色成黑色蓝宝石的改善机理是增加 Fe^{3+} 离子含量, 同时添加适量 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} , 从而使彼此产生的吸收相抑制, 使得宝石整体显黑色, 影响扩散的主要因素是试验温度和致色离子的浓度梯度。

关键词: 低品质刚玉; 黑色蓝宝石; 高温扩散; 一次热处理; 二次热处理; 温度; 致色离子

中图分类号: P619.28; TS933.21 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2011)01-0022-06

Study on Low-Quality Sapphire Improving Technique by High-Temperature Diffusion Method

CHEN Zheng, LIU Xue-liang, GUO Shou-guo, et al.

(Stone Staff Room of Shanghai Jianqiao College, Shanghai 210319, China)

Abstract: High-temperature diffusion method had been used to design an improving technique with a foundation of twice heat-treatment to change low-quality corundum into black sapphire. With the optimum temperature, the reagent pretreatment and adding effective flux, low-quality corundum had been changed into black sapphire. EDS spectra and UV-VIS spectra had been used to test the samples. The analysis showed that the mechanism of color enhancement is adding Fe^{3+} as well as Fe^{2+} and Ti^{4+} to inhibit absorption by each other as to make sample totally black. And it also showed that heating temperature and concentration gradient of coloring ions are main factors for diffusion.

Key words: low-quality corundum; black sapphire; high-temperature diffusion; first-time heat-treatment; second-time heat-treatment; temperature; coloring ions

刚玉类宝石的改色历史悠久, 改色效果良好。但是这种传统改善技术都是针对高品质的宝石级原料进行的, 极大地受到原料来源的限制。而与此同时, 储量丰富、开采量大的低品质刚玉却无人问津, 如图 1。经传统方法无法将其改善为宝石级蓝宝石进行销售, 造成了大量的资源浪费。近年来, 针对这类刚玉的改色技术虽然取得了一定的实践成果, 但

是缺乏相应的理论研究支撑, 从而阻碍了工艺的进一步发展。

本文在现有的低品质刚玉改色技术的基础上, 利用高温扩散的相关理论和方法, 结合 X 射线能谱仪(EDS)和紫外-可见光吸收光谱(UV-VIS)分析测试, 探讨低品质刚玉改善成黑色蓝宝石的改善机理, 并以此理论为指导, 设计一系列中高温对比试

• 收稿日期: 2010-09-16; 修回日期: 2010-12-11

作者简介: 陈征(1978-), 女, 湖北人, 讲师, 硕士研究生, 宝石教研室副主任, 主要从事宝石学方面的研究。Email: jewelrsh@hotmail.com。

验,并从中找出最佳试验方案,由此进一步完善低品质刚玉改色理论及相关技术。



图1 低品质刚玉
Fig. 1 Low-quality corundum

1 样品与预处理

1.1 原料选择

本试验原料为天然刚玉晶体,部分晶形完整,为桶状、柱状,灰黑色,不透明,裂理发育,品质低。但颗粒大,产量高,价格便宜,适合批量处理及工业化生产,与以往针对个体标本进行处理的传统蓝宝石改色方法大为不同。

1.2 样品预处理

预处理在宝石改善试验中是很重要的环节,但是在已有的研究文献中很少被提及或简单带过,这可能与技术保密相关。本试验预处理的原理及方法如下:

1.2.1 水洗

水洗去除原石样品表面附着的大量泥沙,待干燥后,记录样品信息并编号。

1.2.2 酸洗

用浓度10%的盐酸(HCl)浸泡样品48 h。酸洗可以去除样品表面及表面微裂隙中的杂质,排除后期研究中的干扰因素。样品浸入后,有气泡产生,表明样品表面附着有金属,可能为开采器械遗留的铁(Fe)。

1.2.3 试剂处理

本试验利用致色离子由样品外部向内部扩散的

原理进行。采用特定药剂对样品进行处理,药剂对样品表面产生略微腐蚀作用,形成无数细小凹坑,使样品表面积增加,从而使反应面积增加,反应速率加快;另外,经过药剂处理的样品表面明显粗糙化,更有利于高温下助熔剂产生的液相对样品表面发生浸润,从而促进扩散反应的进行。因而,药剂处理对后期试验效果有重要意义。虽然药剂对样品表面产生一定的腐蚀,影响了样品的外观和腐蚀性,但由于本试验针对的是原石,且颗粒较大,高温改色后再对其进行切割和抛光,对蓝宝石成品的品质并无影响。这一工艺流程有别于传统扩散改色蓝宝石先切割、后扩散的工艺流程。

预处理后的样品干燥后即可进行高温试验。

2 试验及结果

2.1 试验及对比研究

因扩散系数与温度的关系最为密切,因此,试验分别在中高温(1 500℃)及超高温(1 800℃)条件下进行,样品组代号分别为A、B。根据不同的试验条件,将样品分成7组进行试验,结果如表1。

在中高温(1 500℃)下进行的A组试验中,A-2组和A-4组样品表面都变黑了,说明致色离子已扩散进入样品内部。A-2组与A-1组样品对比说明,促进扩散的主因是强氧化气氛,但是该气氛很难控制,且由于样品本身裂理发育,因而很容易在高温气体冲击下碎裂。A-4组与A-3组样品对比说明,作为晶格活化剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的加入对扩散起到促进作用,但同样容易引起样品碎裂。

在超高温(1 800~1 900℃)下进行的B组试验中,B-2组与B-1组样品对比说明,经药剂处理的样品扩散更易进行,B-2组样品切开发现,样品扩散层厚度约为1.5~2 mm。B-3组与B-2组样品对比说明,助熔剂的加入使 Fe_2O_3 、 TiO_2 等氧化物在超高温下更容易生成液相,液相与样品反应更为迅速,并且可以由样品裂隙浸入样品内部,使扩散深入。

2.2 二次热处理

选取B-3组样品,进行二次热处理。由于原石样品颗粒较大,经一次热处理后内部扩散往往不均匀,因而在一次热处理后需将原石样品切割(一般沿原石上明显裂隙切开)成需要尺寸,再进行二

次热处理。切割后的样品代号为 C-1, 试验结果见表 2。

由于黑色蓝宝石一般切割成小颗粒成品宝石出售,

因此二次热处理过程中进行切割不会对其质量及市场价值产生负面影响。

表 1 一次热处理及其对比试验结果

Tab.1 Results and comparisions of first-time heat treatment

样品编号	预处理	高温助剂	温度/℃	时间/h	气氛	结果
A-1	酸洗	Fe_2O_3 Al_2O_3 TiO_2	1500	24	还原	颜色未见明显变化, 表面附着少量粉剂
A-2	酸洗	Fe_2O_3 Al_2O_3 TiO_2 KMnO_4	1500	24	强氧化	黑色, 但碎裂明显, 表面黏附大量黑色颗粒粉剂, 无光泽
A-3	酸洗	Fe_2O_3 Al_2O_3 TiO_2	1500	24	弱氧化	颜色略微加深, 但不均一, 部分部位仍为灰黑色, 表面光泽弱, 透明度降低
A-4	酸洗	Fe_2O_3 Al_2O_3 TiO_2 $\text{Al}(\text{OH})_3$	1500	24	弱氧化	黑色, 部分碎裂, 透明度降低, 光泽无明显变化
B-1	酸洗	Fe_2O_3 Al_2O_3 TiO_2	1800 ~ 1900	48	还原	颜色略微加深, 光泽及透明度无明显变化
B-2	酸洗 药剂处理	Fe_2O_3 Al_2O_3 TiO_2	1800 ~ 1900	48	弱氧化	黑色, 透明度降低, 光泽无明显变化
B-3	酸洗 试剂处理	Fe_2O_3 Al_2O_3 TiO_2 助熔剂	1800 ~ 1900	48	弱氧化	黑色, 透明度降低, 光泽明显增强

表 2 二次热处理试验结果

Tab.2 Results of second-time heat treatment

样品	助剂	温度	时间	气氛	结果
C-1	Al_2O_3 , SiO_2 , 微量炭粉	1500℃	64 h	弱还原	均一黑色, 光泽增强

二次热处理主要目的是使经过一次热处理扩散后进入晶体内部的致色元素在晶体内部再次内扩散, 使其分布均一化。样品中的部分微裂隙, 尤其是表面微裂隙, 在二次热处理过程中将发生愈合, 使样品表面光泽增强。二次热处理采用空气气氛, 少量炭粉可产生弱还原气氛, 使 Fe^{3+} 转化成 Fe^{2+} 。炭粉

量需严格控制, 其目的是仅仅允许样品表面附着的微量 Fe^{3+} 被还原。还原后的 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 共同与刚玉 (Al_2O_3) 主体反应, 等价取代 2 个 Al^{3+} , 有利于颜色的进一步改善。二次热处理为致色元素在晶体内部扩散, 所需温度可比一次热处理略低, 本试验二次热处理温度为 1 500℃。

2.3 批量处理流程

经过以上试验, 可确定批量生产流程为: 水洗→酸洗→药剂处理→一次热处理→切割→二次热处理→粗磨→抛光→成品。

B-3 组样品在一次热处理、二次热处理、粗磨及抛光后的外观如图 2。

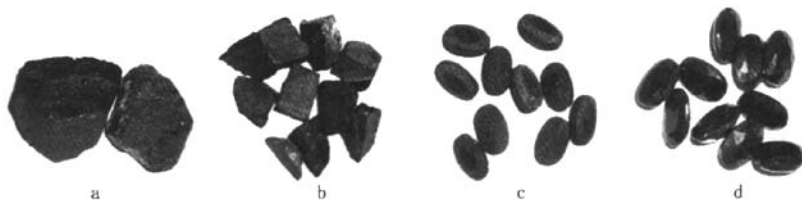


图 2 样品经各道工序处理后的外观

a. 一次热处理, b. 二次热处理, c. 粗磨, d. 成品

Fig.2 Appearance of sample B-3 after each step of treatment

a. First-time heat treatment, b. Second-time heat treatment, c. Coarse grinding, d. Finished products

3 测试与分析

3.1 紫外-可见光吸收光谱

分别取 1 500℃、1 900℃ 下改善成功的样品以及未经处理的低品质刚玉原石各一粒,进行紫外-可见光吸收光谱测试。样品编号分别为 L-1、H-1、Y-1。

测试仪器为 VARIAN Cary500 型紫外-可见光-近红外分光光度计,仪器基本参数为:扫描速度(UV-Vis Scan Rate):600.000 nm/min;数据采集间隔(UV-Vis Data Interval):1.000 nm;平均时间(UV-Vis Ave Time):0.100 s;光谱带宽(UV-Vis SBW):2.000 nm;光源切换波长(Source Changeover):350.00 nm;起始波长(Start):800 nm;终止波长(Stop):300 nm。

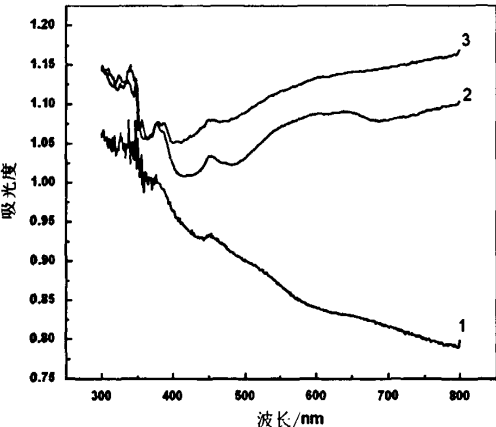


图3 Y-1,L-1,H-1 紫外-可见光吸收光谱
Fig.3 UV-VIS spectra of samples Y-1,L-1,H-1

图3 中谱线 1、2、3 分别为样品 Y-1、L-1、H-1 对应的吸收光谱。光谱表明:谱线 2、3 对可见光的整体吸收明显比谱线 1 增强,说明热处理使低品质刚玉对可见光的吸收整体增强;同时说明,改善后的黑色蓝宝石对可见光各个波段的吸收较为均匀,所以宝石整体呈黑色;谱线 2、3 都在 377 nm、387 nm 及 450 nm 处存在较弱的吸收峰,根据对蓝宝石致色机理的分析可知,这几处吸收峰都可归属于 Fe^{3+} 离子引起的吸收。谱线 2、3 与谱线 1 相比较,可见光区 500~800 nm 范围内的吸收明显增强,初步推断 Ti^{4+} 离子的引入对该区吸收增强有明显的帮助;谱线 2 对应 1 500℃ 下改善样品,谱线 3 对应 1 900℃ 下改善样品,两条谱线在对可见光的吸收强

度、谱峰位置、谱线斜率上都很相似,谱线 2 的吸收略弱,在 500~700 nm 波段内存在一个宽吸收峰,这使得样品在强光源照射下略微显现蓝色调。

总体来说,1 500℃ 温度下的改善试验是成功的,肉眼观察宝石整体呈黑色,并且与原石相比,对可见光各个波段的吸收明显增强,与 1 900℃ 改善后的黑色蓝宝石吸收光谱区别不大。

3.2 EDS 能谱测试

能谱测试是在美国 Falcon 公司的 EDXA 上完成的。测试结果如图 4、图 5 和表 3。

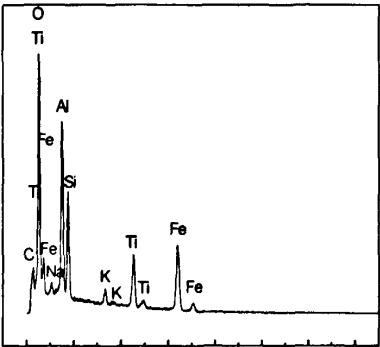


图4 一次热处理样品能谱峰图
Fig.4 EDS spectra of sample after first-time heat treatment

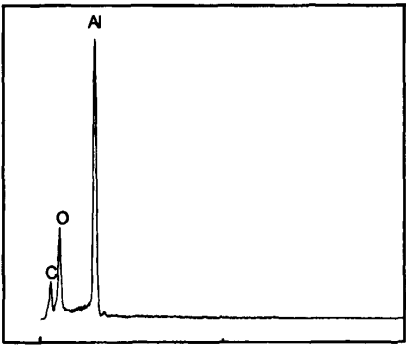


图5 成品(二次)能谱峰图
Fig.5 EDS spectra of finished products

由 EDS 测试结果可以看出,一次热处理后样品中 Fe、Ti 离子的含量很高,远远超出一般蓝宝石样品的正常含量,并有 Na、K、Si 等其他离子附着。Fe 离子含量为 30.84%,甚至超过 Al 离子含量 13.77%,而两者摩尔百分含量几乎相等,可见引入液相的高温热处理对致色离子的扩散有很大的帮助。成品宝石中 Fe、Ti 含量均低于 EDS 检测精度下

限 1%, 氧化铝为成品的绝对主要成分, 说明成品为刚玉类宝石。

表 3 样品一次热处理后及成品各元素含量

Tab.3 Element contents of samples after first - time heat treatment and finished products

元素	Wt1%	At1%	Wt2%	At2%
C	2.76	5.97	9.83	16.24
O	31.19	50.62	34.61	42.92
Na	1.38	1.56		
Al	13.77	13.25	55.55	40.84
Si	8.33	7.71		
K	1.67	1.11		
Ti	10.05	5.45		
Fe	30.84	14.34		
合计	100.00	100.00		100.00

注: Wt1、At1 代表一次热处理后样品测试数据; Wt2、At2 代表成品测试数据; Wt% 表示重量百分比, At% 表示原子数百分比; 华东理工大学分析测试中心测试。

成品致色离子含量远远低于一次热处理后的测试结果, 主要是因为成品经过了切割及二次热处理。一次热处理过程中由于液相的存在, 使样品表面被液相浸润, 其他离子含量很高。切割后进行二次热处理时没有液相的存在, 表面致色离子进一步向内部扩散, 内部扩散受到晶体内部格子构造及固溶体固溶度的限制, 扩散进行缓慢。同时, 表面离子在二次热处理高温过程中也有一定的烧失。二次热处理后样品经过打磨及抛光, 原表层高浓度杂质离子层几乎完全被消耗, 而不至于使成品杂质离子含量过高, 仅满足致色要求即可。这也是工序安排时将粗磨、抛光最后进行的原因。

4 讨论

4.1 致色机理

李广慧等研究发现 Fe^{3+} 离子对可见光 442 nm 的吸收是使蓝宝石呈黑色的主要原因^[1]; 张培强, 马宇对山东蓝宝石的研究也发现其 $w(\text{TiO}_2)$ 低, $w(\text{TFeO})$ 高, 尤其是 Fe^{3+} 含量高于全铁含量的 90%, TFeO/TiO_2 比值大是山东蓝宝石颜色深暗的主要原因^[2]。虽然这些研究是针对消除黑色进行的研究, 但是也给我们的研究带来了很大的启示。

对低品质刚玉原石样品切片后进行紫外-可见光吸收光谱测试。测试结果如图 6 所示, 样品在

377 nm、387 nm、450 nm、560 nm 处存在吸收峰。据相关研究报道^[3,4], 377 nm、387 nm 处吸收峰为 Fe^{3+} 离子 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 和 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$ 跃迁产生的晶体场谱, 说明样品中存在 Fe^{3+} , 但由于样品透明度较差, 400 nm 外紫外区谱峰有些变形。450 nm 处吸收峰对应的也是 Fe^{3+} 的晶体场谱, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1$, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}(\text{G})$ 。560 nm 附近的宽吸收带是 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ 的荷移谱。

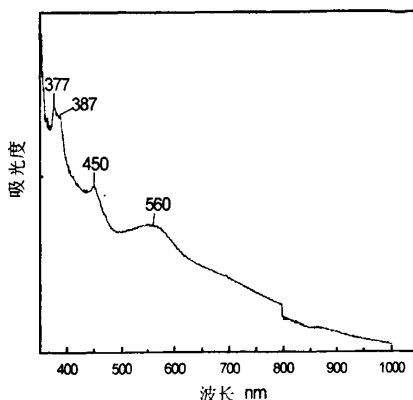


图 6 原石样品可见-紫外光吸收光谱

Fig. 6 UV-VIS spectra of rough low-quality corundum

由此可见, 原石样品中同时存在 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 及 Ti^{4+} , 560 nm 处的宽峰应该是产生蓝色的主要原因, 但是样品本身呈灰黑色, 切片后呈灰色仅透光可见微弱蓝色调, 应该是由于 Fe^{2+} 及 Ti^{4+} 离子含量太低所致。另外, 由 Fe^{3+} 引起的 450 nm 吸收峰较强, 该峰处于蓝紫光区域, 大大影响了蓝光的透过率, 从而使 $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ 引起的蓝色无法显现出来, 从而使蓝宝石呈黑色调。因此, 本试验的改色机理是以增加 Fe^{3+} 离子的含量为主, 同时也添加适量的 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} , 使彼此产生的吸收相抑制, 从而使宝石整体显黑色, 并有利于扩散的进行。

4.2 影响扩散的因素

致色元素离子扩散是宝石改色的基础理论。在蓝宝石改色中常见的扩散有两种: 一种是内扩散, 所需温度相对较低, 如张刚生^[5]在 1 300℃ 温度下处理明溪蓝宝石, 消除蓝宝石中原来存在的杂色调, 使颜色向纯蓝色方向变化。而另外一种则是外扩散。一般来说, 外扩散所需的能量比内扩散更高, 因而也需要更高的处理温度。本试验根据两种扩散的不同原理设计试验方案, 采用两次热处理, 一次热处理即在超高温 (1 800 ~ 1 900℃) 条件下进行的外扩散, 而

二次热处理则是在中高温(1 500℃)条件下进行的内扩散。

影响扩散的另外一个因素为浓度梯度,本试验采取了一系列措施增加致色离子的浓度梯度来保证扩散的顺利进行,例如进行药剂处理和添加助熔剂。所采用的助熔剂要求既能降低 Fe_2O_3 、 TiO_2 等氧化物的熔点,又要具有较大的溶解度,使产生的液相中含有较高的 Fe^{3+} 及 Ti^{4+} 离子,从而增加浓度梯度,但是又不能对样品产生太大的腐蚀。由于液相具有良好的流动性,能很好地将致色离子带到宝石样品周围,因而不考虑固相反应的接触面积问题,从而可以适当减少 Fe_2O_3 及 TiO_2 的用量,在批量生产中可大大降低成本和提高利用率。

5 结论

综上所述,低品质刚玉改善成黑色蓝宝石是可行的,其主要改善机制为高温扩散机制,影响扩散的主要因素为温度和致色离子的浓度梯度。考虑到批量生产过程,本文制定了系统的试验流程及二次热

处理的试验方案,可以投入批量生产。在对照试验的过程中发现,一次热处理中高温条件下采用强氧化气氛或添加晶格活化剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 也可达到产生黑色的目的,但气氛及活化剂的选择仍需进一步试验,可作为以后研究的方向。

参考文献:

- [1] 李广慧,韩丽,何文. 山东蓝宝石的呈色机制及改色试验[J]. 岩石矿物学杂志,2002,21(1):89.
- [2] 张培强,马宇. 山东蓝宝石的主要致色因素[J]. 地质找矿论丛,2006,21(6):115-119.
- [3] 孔蓓,邹进福. 蓝宝石的吸收光谱及改色机理[J]. 桂林工学院学报,1998,18(4):343.
- [4] 谢意红. 蓝宝石的紫外-可见光谱及其致色机理分析[J]. 宝石和宝石学杂志,2004,6(1):10.
- [5] 张刚生. 福建明溪天然蓝宝石在氩气气氛中的改色试验研究[J]. 矿物学报,1997,17(2):149-155.
- [6] 陆佩文. 无机材料科学基础[C]. 武汉:武汉理工大学出版社,2003:230-231.

山东莱州三山岛金矿低品位资源综合利用

三山岛金矿是我国大型金矿床之一,发现于20世纪70年代,1984年基建,1989年投产,目前生产能力达到7 200 t/d。多年来,矿山通过不断扩大生产规模,降低矿床工业指标,积极投入地质探矿,大幅度增加资源储量等多种途径,从而保证了矿山企业持续稳定发展。

截至2009年底,矿山保有矿石量为1 297万吨,金属量39.76 t,品位3.21 g/t,按照每年232万吨的生产规模计算,服务年限仅为5年。目前,矿山进行生产的中段-240 m以上残留矿量仅能服务3年,-60 m分段、-105 m中段、-150 m中段已经进入收尾阶段。现在1号矿体主采区在-420~-600 m之间,F3断裂以南-420 m以上已基本回采完毕,进入残采阶段;F3断裂以北-330 m以上地段亦已基本回采完毕,进入残采阶段。Ⅱ号矿体也已基本采空。另外,从三山岛金矿历年品位变化来看,品位逐年降低已非常明显。

截止2009年底,按照0.80 g/t与1.00 g/t品位区间计算,通过本次调查研究共计查明可利用低品位资源储量:矿石量362.11万吨,金属量4 923.19 kg。

为了更好的指导生产,对低品位区域及时开展了刻槽取样工作,并加强了拣块取样、砸帮取样工作的力度;同时结合相邻剖面及上下分段采场资料及时在采场内施工探矿沿脉和穿脉巷道298 m,对低品位资源进行了准确的调查。

采用三个指标进行了三次圈矿,首先将满足0.8 g/t边界指标要求的矿体圈出,再将边界品位大于1.0 g/t的矿体圈出,然后将边界品位大于2.0 g/t的矿体圈出。此种圈矿方法,在计算储量的过程中,避免了低品位矿石将高品位矿石的品位拉低,高品位矿石将低品位矿石的品位带高的现象,使金属量的计算结果更接近实际。

该次重评估算的低品位资源量,按照综合回收率92.65%、金销售价格260元/g计算,潜在工业价值近8亿元;按照损失率12%、贫化率13.6%、年生产能力232万吨计算,可延长矿山服务年限1.5年,为矿山今后的扩产改造奠定了可观的资源基础,有效保护和利用了国家矿产资源,为企业创造了巨大的经济效益与社会效益。

山东黄金矿业股份有限公司三山岛金矿 郭彬 供稿