

## **Термообработка с добавками (термодиффузионная обработка): титан (Ti), хром (Cr), бериллий (Be). Иногда в качестве добавки используется кобальт.**

- Термодиффузионная обработка – это вид облагораживания, в процессе которого необходимый результат достигается путем нагрева камня, выдержки его при заданных температурах в присутствии химических добавок, проникающих в кристаллическую структуру камня.
- Изменение окраски.
- Усиление окраски.
- Создание оптических эффектов.
- Достижение более устойчивого добавления цвета возможно осуществить диффузионной обработкой. Процесс идет при высокой температуре (до 1800°C). Вещества, дающие окраску, наносятся на поверхность предварительно уже полностью ограненных камней, и под действием температуры диффундируют через поверхность в камень. Для диффузионного облагораживания корунда обычно используются Ti, Cr и Be.
- Титан при диффузии дает камню дополнительный синий цвет при условии, что двухвалентного железа в корунде присутствует уже достаточно. Этот процесс часто использовали в середине 80-х годов XX века. Диффузия хрома производит корунды цветом от розового до красного. Из-за большой атомной массы хрома, его проникновение в камень осуществляется не глубоко, хотя время может быть на это затрачено значительное.

## **Диффузия титана (Ti).**

- - Обработка происходит при  $T = 1700 - 1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , время обработки 200 – 300 часов.
- - В процессе обработки вещества добавок (Ti) проникают в приповерхностный слой камня.
- - Ti проникает в среднем на глубину порядка 0,3 – 0,4 мм (это и есть глубина окрашенного слоя).
- - Результат: сырье приобретает синий цвет. Применяется с конца 1970г.

## **Диффузия хрома (Cr).**

- - Обработка происходит при  $T = 1700 - 1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , время обработки несколько недель.
- - В процессе обработки вещества добавок (Cr) проникают в приповерхностный слой камня.
- - Cr проникает в среднем на глубину не более 0,1 мм.
- - Результат: красный, розовый, оранжевый цвета. Применяется с конца 1970 г.

## **Диффузия бериллия (Be).**

- - Обработка происходит при  $T = 1700 - 1800$  °C, время обработки 20 – 30 часов.
- - В процессе обработки вещества добавок (Be) проникают в объем камня.
- - Бериллий обладает высокой проникающей способностью
- - Результат: сырье приобретает красную, оранжевую, желтую, зеленую окраску. Метод открыт в 2001 году.

## **Генерация астеризма**

- - Обработка происходит при  $T = 1100 - 1500$  °C, время обработки 20 -30 часов.
- - В процессе обработки вещества добавок (Ti) растворяются в приповерхностном слое камня, затем образуют ориентированные включения рутила.
- - Результат: появление астеризма в рубинах и сапфирах. Известен с конца 1950г.

## **Основные процессы преобразования.**

- Образование поверхностного окрашенного слоя. Окрашивание «открытых» включений и трещин. Преобразования включений в ходе термообработки (растворение рутила, образование дискообразных трещин, расплавление включений, прочее).

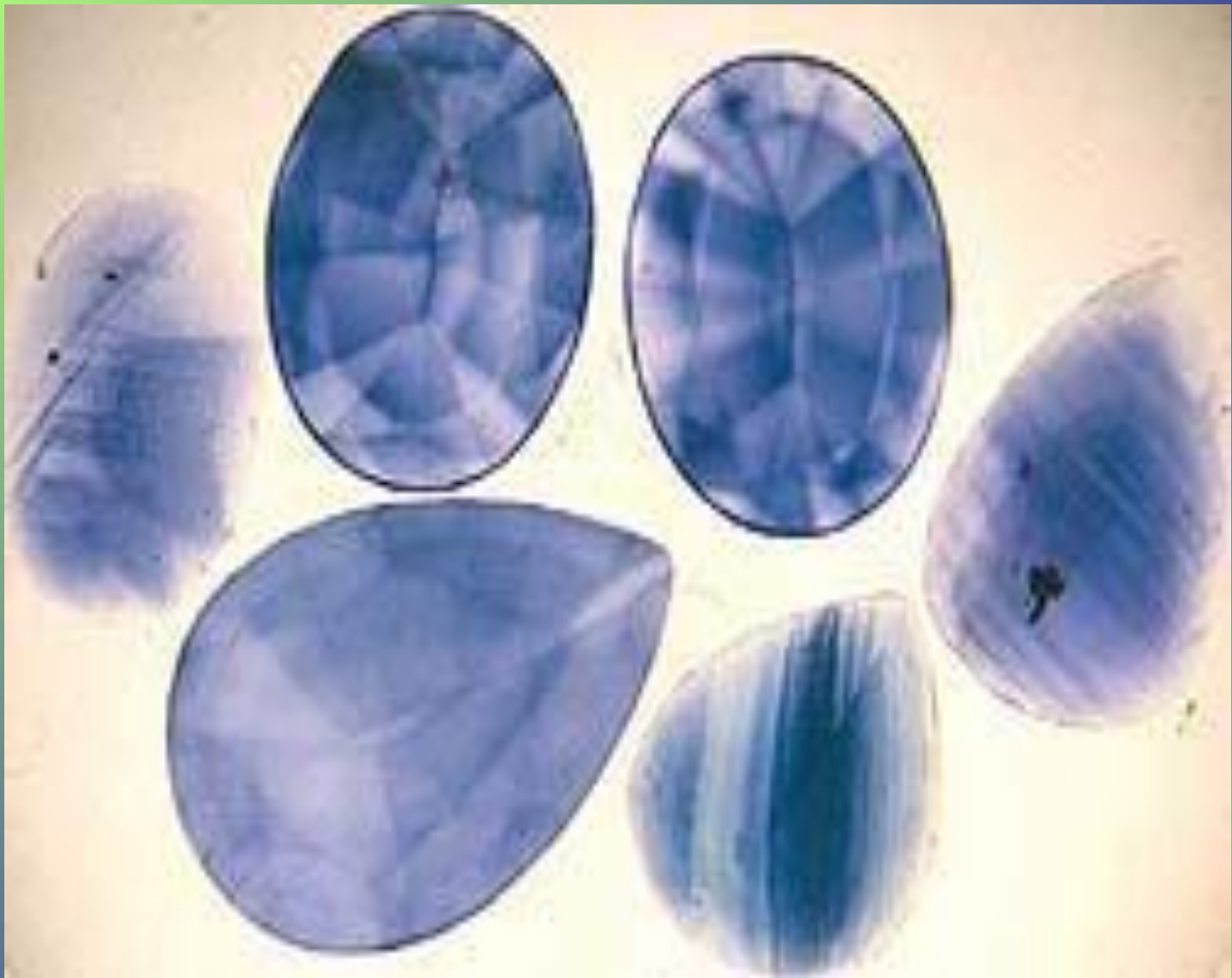


Рис. № 31. Сгущение окраски в поверхностном слое.

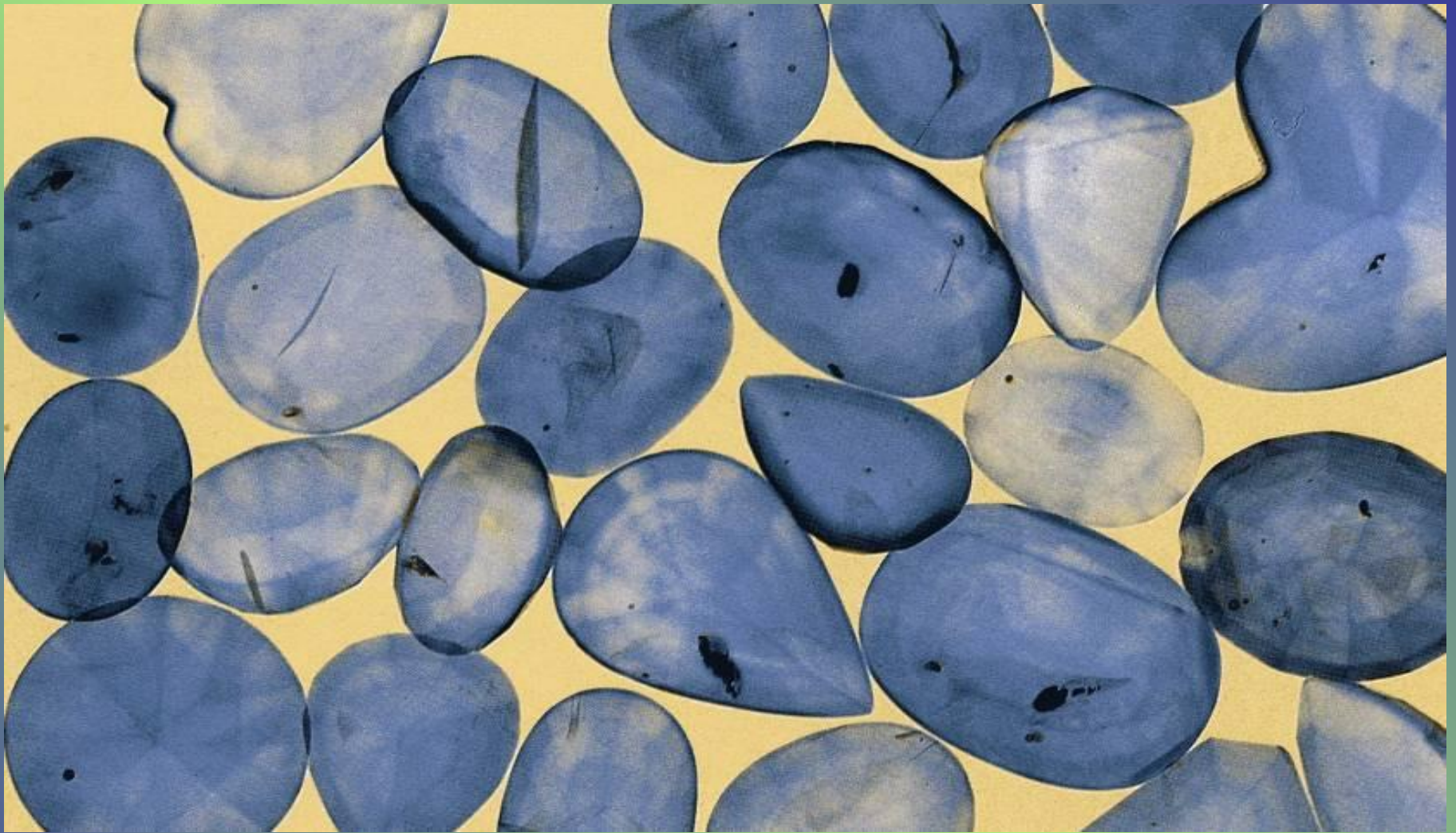


Рис. № 32. Эффект подчёркнутости цветом рёбер и рундиста, пятнистая окраска.

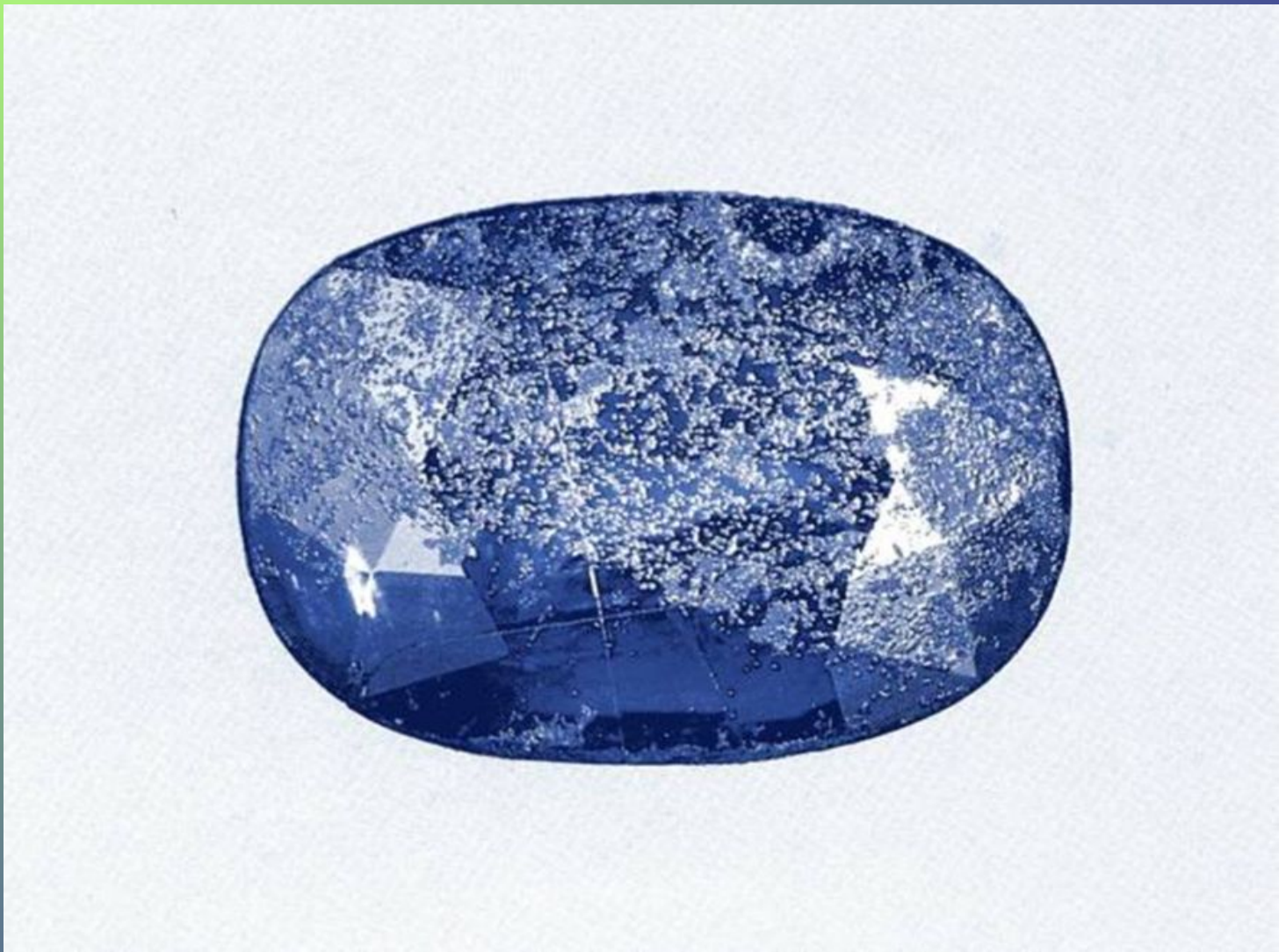


Рис. № 33. Частично оплавленная поверхность после диффузионной обработки.



Рис. № 34. Пятнистая окраска в диффузионно обработанных камнях (обработка хромом).

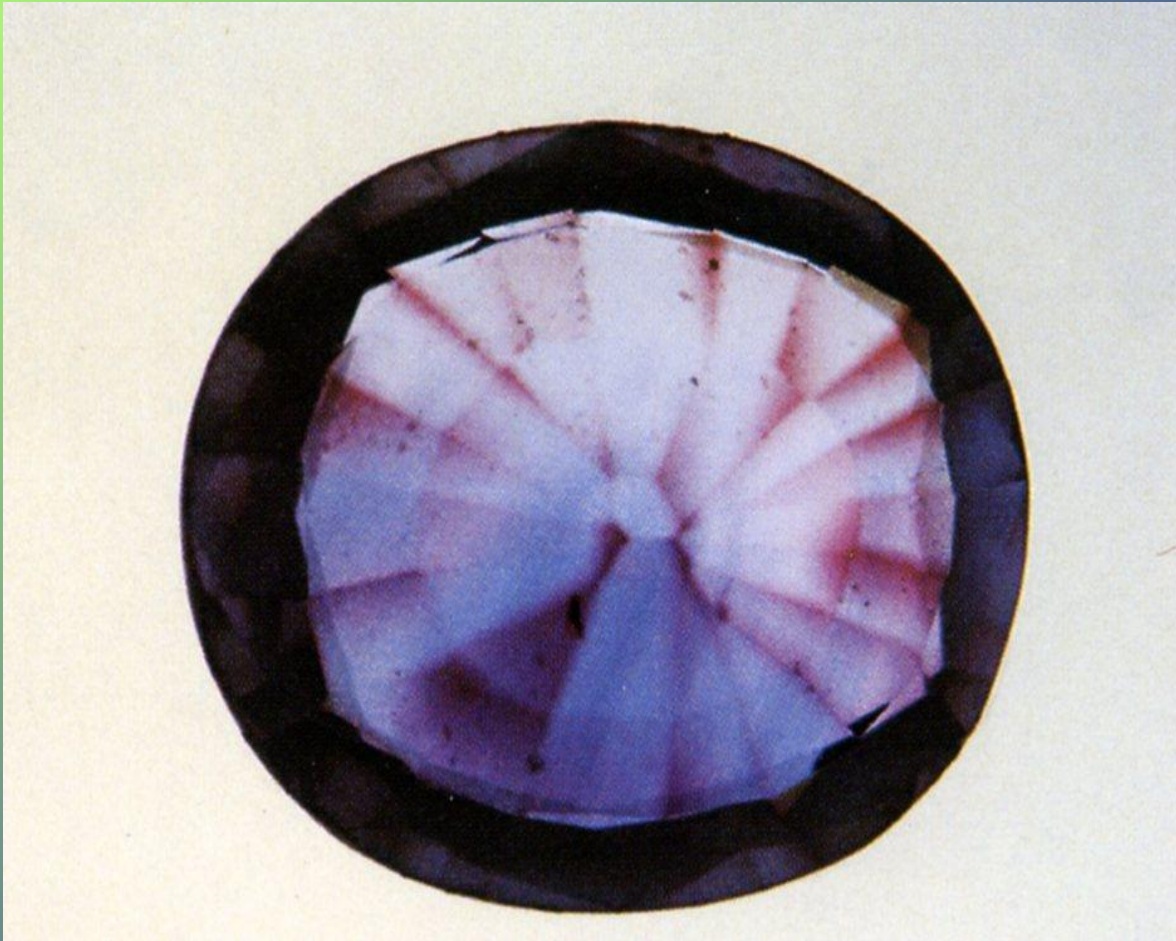


Рис. № 35. Сгущение окраски на ребрах в диффузионно обработанном камне.





Рис. № 36. Цвет и эффект астеризма в бесцветном камне массой 8.56 карата навeдены методом диффузии.

- Идентификация подобного облагораживания корунда возможна при просмотре камня в рассеянном свете или при погружении камня в иммерсионную жидкость: синее или красное диффузное окрашивание происходит только в тонком поверхностном слое камня толщиной лишь в несколько десятых миллиметра.



Рис. № 37. Камень слева обработан методом диффузии титана. Более темный камень справа окрашен тонким слоем, содержащим кобальт.

Диффузионный слой, содержащий кобальт, очень тонкий (его толщина не была видна при увеличении  $60\times$ ).

Показатель преломления был выше предела измерений рефрактометра в спектрокопе наблюдались три полосы, ассоциирующиеся с кобальтом.

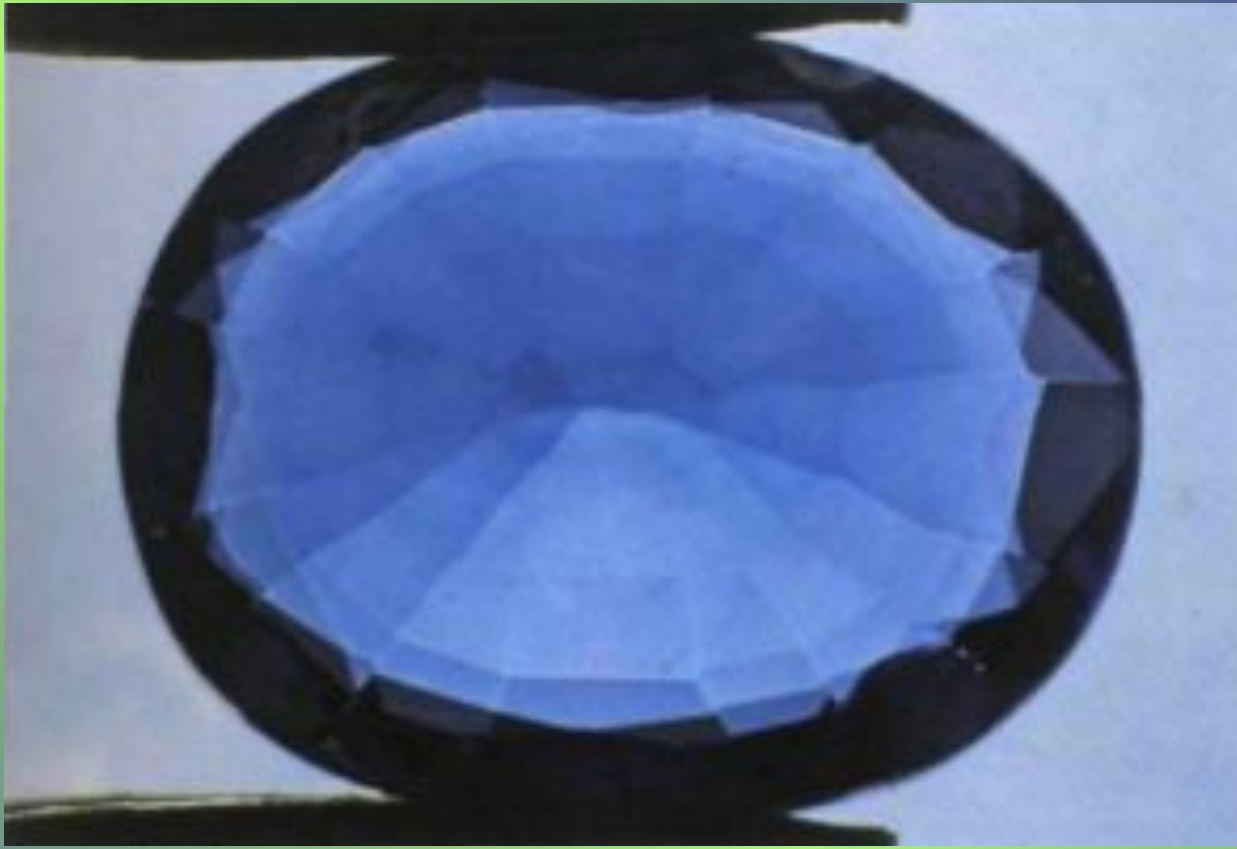


Рис. № 38. В йодистом метиле при увеличении в рассеянном свете в сапфире, обработанном диффузией кобальта, заметны неравномерности окраски. Обратите внимание на более светлые пятна и более бледные ребра.



Рис. № 39. Синтетические сапфиры, выращенные методом Вернейля, бледных цветов (слева и справа) также могут окрашивать диффузией кобальта.

- Небольшая атомная масса бериллия позволяет осуществлять более глубокое его проникновение в корунд при диффузии. Камни размером 3 мм были полностью диффузно окрашены бериллием без видимости границ окраски. Бериллий обеспечивает желтую компоненту цвета. Причем новый цвет, обусловленный бериллиевой диффузией, может фактически "перекрывать" ранее существовавший. К примеру, розовые сапфиры могут стать оранжевыми.



Рис. № 40. Сапфиры и рубины, обработанные методом диффузии бериллия.



Рис. № 41. При диффузионной обработке бериллием, в основном, получаются камни желтого, оранжевого, красного цвета, но при помощи этого метода можно получать любые цвета в корунде, а также можно осветлять окраску очень темных сапфиров синего цвета.



- Осветление окраски темных сапфиров синего цвета методом диффузии бериллия при двухступенчатой обработке (1 ступень - диффузия Be в окислительной атмосфере, 2 ступень - отжиг в восстановительных условиях).



Рис. № 42. До обработки.

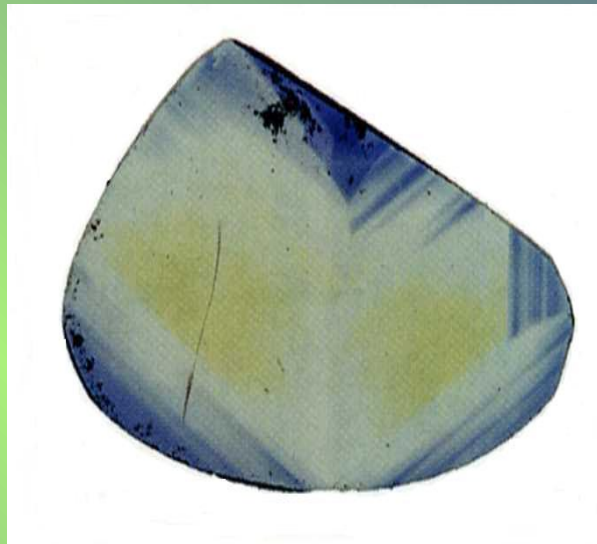


Рис. № 43. После диффузии бериллия в окислительной атмосфере синий цвет был , в основном, устранен или значительно посветлел, и в незначительной степени проявилась желтая окраска.

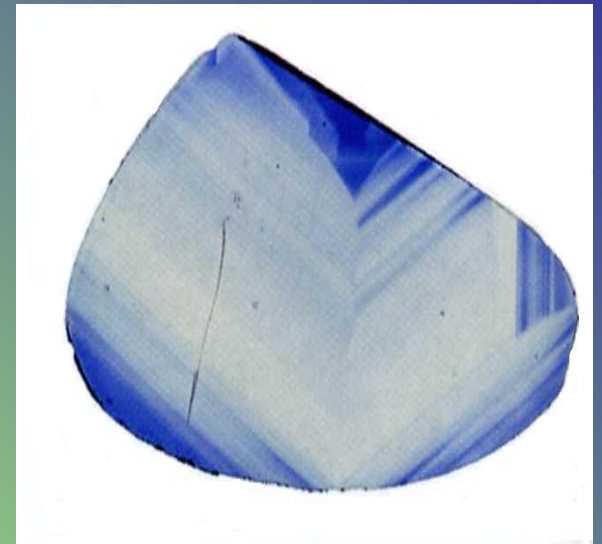


Рис. № 44. При последующем стандартном отжиге в восстановительных условиях желтый цвет был устранен, и немного усилилась интенсивность синего цвета.



Рис. № 45. Признаком, безусловно доказывающим обработку бериллием, является присутствие цветовой зоны желтого или оранжевого цвета по контуру камня.

- Нельзя, однако, забывать, что на рынке есть термически облагороженные желтые сапфиры, производимые примерно с 1985 года, чей цвет вызван простой термообработкой в окислительной среде, то есть никакой диффузии при их обработке не проводилось.
- Сегодня идентификация бериллиевой диффузии не является проблемой, поскольку известна теоретическая возможность ее использования для облагораживания корундов и существуют необходимые приборы и технологии для проведения идентификации. Аналитические методы достаточно чувствительны, чтобы надежно идентифицировать даже низкий уровень концентрации бериллия.

- Однако, на рынке были обнаружены гарантированно необлагороженные диффузией бериллия синие сапфиры, но содержащие бериллий на очень низком уровне. Поэтому считается, что только корунды, содержащие бериллий более чем 5 ppm, являются облагороженными бериллиевой диффузией. Некоторые сапфиры Шри-Ланки, у которых наблюдался эффект "бесцветных краев камня", на деле были свободны от бериллия. Вероятно, причиной такого результата стали особенности их обычного термического облагораживания. Маленькое количество бериллия могло бы также появиться из-за загрязнения печей этим элементом, который использовался прежде для бериллиевой диффузии желтых и оранжевых сапфиров.

- Некоторые, как полагалось, "типичные" для диффузно облагороженных корундов включения, представляющих собой маленькие беловатые кольца, на самом деле не являются доказательством того, что данные корунды были подвергнуты бериллиево-диффузионной обработке.



Рис. № 46. Сапфир, обработанный методом диффузии Ti и Be. Частично растворенные иглы (слева, ув. 50×), измененные кристаллы и залеченные трещины (справа, ув. 40×), типичные для высокотемпературной обработки.



Рис. № 47. Пример обработанных бериллием синих сапфиров, которые в настоящее время можно встретить на рынке Бангкока.



## Диагностика рубинов и сапфиров, подвергнутых термодиффузионной обработке:

- - Неравномерное распределение окраски, приуроченное, главным образом к поверхности (Ti, Cr дают поверхностную диффузию). Наблюдается концентрация окраски вдоль ребер ограненного камня. Лучше всего наблюдать в иммерсионном микроскопе.
- - Прокрашивание трещин и включений, выходящих на поверхность (Ti, Cr - поверхностная диффузия).
- - Повышенные содержания бериллия (бериллиевая диффузия). Важно знать, что в природных необлагороженных сапфирах также нередко присутствует примесь бериллия, однако содержание её невелики. Точная диагностика возможна только с помощью инструментальных методов исследования.

- - Другие особенности диффузионных корундов аналогичны особенностям корундов, подвергнутых при термообработке без добавок: «размытая зональность, растворение игл рутила, образование дискообразных трещин, расплавление включений и др.
- Та же самая термообработка используется также и для того, чтобы осветлить некоторые слишком синие сапфиры. В процессе термообработки корунды обычно покрываются бурой, чтобы предотвратить их возможное растрескивание и раскол. Нагревание с примесями приводит нас к следующему виду облагораживания.