

Properties of colored topaz by new surface treatment

Bohyun Lee, Changsik Koo^{*,†}, Seokju Yeon^{*}, Hyunmin Choi, Youngchool Kim and Sunhee Kim^{**}

Hanmi Gemological Laboratory (Hanmi Lab), Seoul 110-390, Korea

^{*}Department of Gemological Engineering, Dongshin Univ., Naju 720-714, Korea

^{**}Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 136-791, Korea

(Received February 19, 2013)

(Revised March 12, 2013)

(Accepted March 15, 2013)

Abstract We performed analysis of composition and structure of coating layers by using ED-XRF and TOF-SIMS for some passion topaz of Swarovski which developed recently as new surface treatment of TCF (thermal color fusion) technique. In addition, we compared differences between Ti-coated topaz (Mystic topaz) and new treated colored topazes (passion topaz) with magnification observation and simplified durability test. As a result, we can observe similar characteristic clues in Ti-coated topaz and passion topaz by magnified observation. According to results of depth profile by TOF-SIMS, we can know that topaz is treated by multi-layer coating or surface diffusion coating. Moreover, the passion topaz which is treated by chemical reaction between metal elements shows more stable chemical resistance and higher Mohs' hardness than Ti-coated topaz.

Key words TCF topaz, Coating, Depth profile, TOF-SIMS, Durability

새롭게 표면처리된 유색 토파즈의 특성

이보현, 구창식^{*,†}, 연석주^{*}, 최현민, 김영출, 김선희^{**}

한미보석감정원, 서울, 110-390

^{*}동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

^{**}한국과학기술연구원, 서울, 136-791

(2013년 2월 19일 접수)

(2013년 3월 12일 심사완료)

(2013년 3월 15일 게재확정)

요 약 새로운 표면처리로서 TCF(thermal color fusion) 기술이 적용된 스와로브스키사의 패션 토파즈(passion topaz)의 코팅 층 성분과 적층구조를 파악하기 위해 ED-XRF와 TOF-SIMS 분석을 실시하였다. 더불어 감별특징 관찰을 위한 확대검사와 내구성 평가를 미스틱 토파즈(mystic topaz)와 비교 분석하였다. 그 결과, 패션 토파즈에서도 미스틱 토파즈에서 보이는 유사한 특징들이 확대검사를 통해 관찰되었고, TOF-SIMS에 의한 depth profile 분석 결과에서 토파즈 표면으로의 확산 코팅과 다층구조 코팅이 되어있음을 알 수 있었다. 또한 패션 토파즈는 금속 원소간의 화학반응에 의한 코팅처리로 미스틱 토파즈 보다 화학약품에 대한 안정적인 특성과 높은 모스경도를 보였다.

1. 서 론

토파즈($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$)는 화강암의 부수 광물로서 산출되기도 하며, 페그마타이트, 유문암(流紋巖), 기타 알루미늄을 함유하는 암석에서 뿐만 아니라 열수작용에 의해 생성되는 암석 중에서도 산출된다[1]. 이러한 성인의 차

이는 토파즈의 광학적, 화학적, 결정학적 특징의 차이로 나타나며, F타입, OH타입으로도 분류되고 있다[2]. 다양한 천연색상의 토파즈가 산출되고 있으나, 보석용으로 사용될만한 품질은 제한적이며, 대부분 무색이거나 색상이 명료하지 않고 옅은 것들이 많다. 이러한 품질의 토파즈는 색상 개선을 위해 주로 코팅이나 방사선 조사가 이루어지고 있다[3, 4]. 방사선 조사는 상업명인 런던블루, 스위스블루, 스카이블루와 같은 블루색상을 만들기 위해 행해지나 방사능의 잔존 문제 등으로 인한 안정기가 필요하며, 다양한 색상발현이 어렵다는 점에서 코팅

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-766-3331

Fax: +82-2-766-6057

E-mail: gemshow@nate.com

처리의 개발이 지속적으로 이루어지고 있다[5]. 코팅처리의 경우, 과거에는 알코올류에 용해되는 유기물질 코팅제를 사용하였으나[6], 현재는 내구성이 보다 개선된 금속코팅처리들이 행해지고 있다. 1998년 Azotic Coating Technology에 의해 개발된 미스틱 토파즈(mystic topaz, 상업명) 역시 Ti 금속원소를 무색의 토파즈에 코팅한 것으로[7], 유기 코팅제에 비해 내구성이 좋고 천연에 존재하지 않는 아름다운 무지개 색상으로 인해 많은 시선을 집중시켰으나 스크래치나 마모, 화학약품, 재연마 등으로 인한 벗겨짐 현상이 한계였다.

그러나 최근 스와로브스키사에서 개발한 새로운 처리법은 기존의 금속코팅과는 달리 다양한 색상과 내구성을 가지고 있는 것이 특징이다. TCF(Thermal Color Fusion) 공법이라 불리는 이 처리법은 표면의 코팅 층이 고온에서 토파즈 표면과 화학반응을 하여 단단한 세라믹 층을 형성시킨다고 알려져 있다. 또한 화학적·물리적 내구성 면에서 확산처리법과 금속코팅법의 중간적 특성을 보이는 것으로 보고되어 있으며, 패션 토파즈(passion topaz)라는 상업명으로 유통되고 있다[8]. 따라서 본 연구에서는 기존의 Ti 코팅된 미스틱 토파즈(mystic topaz)와 스와로브스키사의 패션 토파즈를 분석하여 새롭게 개발된 처리법의 특징을 파악하고자 하였다. 더불어 다양한 색상구현을 위해 사용된 금속원소의 분석 및 물리화학적 특성을 비교하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 11종류의 패션 토파즈(직경 3 mm, 라운드 브릴리언트 컷(round brilliant cut))를 사용(0.13~0.14 ct)했으며, 7개의 미스틱 토파즈(Ti-coated mystic topaz)를 사용(2.4~5.7 ct)하였다.

색상에 따른 발색원소의 성분을 알아보고자 ED-XRF(Energy Dispersive X-ray Fluorescence, Ukraine) 분석을 행하였고 코팅물질의 정확한 비교를 위하여 코팅이 되어있지 않은 크라운 부분과 금속성분이 코팅된 퍼빌리언 부분을 비교하였다.

코팅처리된 토파즈의 내구성 검사는 주얼리 세팅시 노출될 수 있는 조건을 기준으로 하였다. 물리적 내구성 평가를 위하여 모스경도 측정을 행하였고, 화학적 내구성 평가를 위하여 알코올, 염산용액(약 10 % HCl), 차아염소산용액(약 5 % NaClO), 18 K 시금(試金)액, 금·은 전용 세척액과 같은 화학약품에 침적시킨 후, 시간 경과에 따른 코팅물질의 변화여부를 관찰하였다.

코팅된 물질의 적층구조 및 depth profile을 알아보기 위한 분석장비[9, 10]로 TOF-SIMS(Time-of-flight secondary ion mass spectrometry, Germany)를 사용하였다. 분석조

건은 Sputter parameter가 Cs(3 keV, 25 nA), area는 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ 이었으며, analysis parameter는 Bi1(25 keV, 1 pA), area는 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 이었다. TOF-SIMS 분석 후, crater의 깊이는 scan profiler(P-2, KLA-Tencor)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 확대검사를 통한 외관검사

일부 패션 토파즈에서는 금속코팅의 흔적으로 보이는 간섭색과 벗겨짐이 현미경을 통한 확대검사에서 관찰되었으며, 침적 테스트에서는 색상을 발현하는 금속코팅이 퍼빌리언 면에만 되어있음을 확인할 수 있었다. 미스틱 토파즈에서는 천연에는 존재하지 않는 무지개 색상과 더불어 금속코팅 특유의 광택과 간섭색이 관찰되었으며, 시료 중 일부는 크라운과 퍼빌리언 양쪽 모두에 코팅이 되어있었다.

3.2. 코팅된 금속물질의 분석

11종류의 패션 토파즈와 7개의 미스틱 토파즈의 코팅되지 않은 부분(크라운 면)을 ED-XRF로 분석한 결과, 주성분 $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ 에 해당되는 Al과 Si가 검출되었고 Ge이 소량 존재하였다. 코팅된 부분인 퍼빌리언 부분을 측정한 결과에서는 크라운 부분에 존재하지 않았던 금속원소가 확인되었으며, 7개의 미스틱 토파즈에서는 Ti만이 검출되었고, 패션 토파즈에서는 Table 1에서와 같이 다양한 금속원소가 관찰되었다. 이 중 청색을 띠는 토파즈는 확산처리에 의한 색상이라 보고되고 있다[8]. 이러한 청색 계열의 처리에 사용되는 금속원소로는 Cr이나 Co가 포함되어 있으며, 화학적으로 안정하고 열적 내구성이 좋으나 확산 깊이가 제한적이므로 금속코팅과 유

Table 1
ED-XRF data of TCF passion topazes and mystic topazes

Various colored TCF passion topazes					
No	Color	Element	No	Color	Element
1	Dark pink	Ca	7	Purplish red	Au, Zr
2	Yellowish green	Cr, Co, Zn	8	Topaz blue	Co
3	Green	Cr, Co, Zn	9	Violet	Co, Au
4	Greenish blue	Cr, Co	10	Vivid blue	Ca, Cr, Co, Zn
5	Light brown	Cr, Zn	11	Yellow	Fe
6	Orange	Ca, Fe			
Ti-coated mystic topaz					
No	Color	Element			
a-g	Rainbow color	Ti			

사하게 표면 가까이에서 색이 분포한다고 보고되어 있다[1]. Table 1에서 볼 수 있듯이 본 연구에 사용된 시료 중에서도 yellowish green, green, greenish blue, topaz blue, vivid blue(No. 2, 3, 4, 8, 10)에서 확산처리에 사용되는 Cr과 Co 원소가 검출되었다. 한편 dark pink, light brown, orange, yellow(no. 1, 5, 6, 11)에서는 Ca과 Fe 원소가 검출되었고, violet, purplish red(No. 7, 9)에서는 Au가 공통적으로 검출되었다. 그러나 purplish red(No. 7)에서 다른 원소에는 없는 Zr성분이 Au와 함께 검출되었다.

3.3. 내약품성(耐藥品性)과 경도 테스트에 의한 내구성 검사

물리적 내구성을 비교하기 위해 모스 경도를 측정하였다. 미스틱 토파즈는 5로 측정되었으나 패션 토파즈는 5 이상으로 색상별로 다른 경도를 보였다. 그 중 청색 계열의 색상은 다른 색상에 비해 비교적 높은 경도를 보였으며 vivid blue 토파즈는 모스 경도 7이었다. 한편 purplish red 토파즈는 모스 경도 6으로 상대적으로 낮은 경도값을 보였으며 light brown 토파즈가 가장 낮은 경도값을 보였다. Table 2에 그 결과를 나타내었다. 색상별로 다른 경도가 나타난 것은 패션 토파즈의 색 발현을 위해 사용된 코팅 방법의 차이일 것으로 생각되어 depth profile 분석을 하였으며 이를 다음 장에 나타내었다.

화학적 내구성 평가를 위하여 알코올, 염산용액(약 10 % HCl), 차아염소산용액(약 5 % NaClO), 18 K 시금액, 금·은 전용 세척용 화학약품에 침적시킨 후, 시간 경과에 따른 코팅물질의 변화여부를 관찰하였다. 미스틱 토파즈는 알칼리와 산에 반응하였으며, Table 3에서 보

Table 2
Result of Mohs' hardness test of mystic topaz and TCF passion topazes

Mohs' hardness	5	6	7	8	9
Color	Mystic topaz Light brown	Purplish red Dark pink Yellowish green	Vivid blue	Orange Violet Green Greenish blue	Yellow Topaz blue

Table 3
Chemical durability of mystic topaz

hours	Chemicals	Alcohol	HCl (≈ 10 %)	NaClO (≈ 5 %)	Assay solution (for 18 K)	Metal cleaner (for Au, Ag)
5 hrs		○	○	□	□	□
10 hrs		○	□	△	△	△
24 hrs (1 day)		○	△	△	×	×
72 hrs (3 days)		○	△	×	×	×

○: Good, □: Not good, △: Bad, ×: Very bad

는 바와 같이 시간 경과에 따라 부식이 심해짐을 관찰할 수 있었다. 특히 시금액과 금·은 전용 세척액과 같은 혼합산에는 부식반응이 더 심하게 관찰되었다. 이와 대조적으로 패션 토파즈는 화학약품에 아무런 반응을 보이지 않았다.

이와 같이 패션 토파즈는 물리적·화학적으로 미스틱 토파즈와 비교하여 보다 안정된 특성을 보임을 알 수 있었다.

3.4. TOF-SIMS를 통한 depth profile 분석

본 연구에서는 코팅 층을 이루고 있는 물질의 종류와 구조에 대해 알아보려고 TOF-SIMS 분석을 행하였다. 패션 토파즈 중 확산층에 의해 코팅되었을 것으로 생각되는 vivid blue 색상(No. 10)과 TCF 공법에 의한 세라믹층의 형성이 가장 유력한 Zr 원소가 함유된 purplish red 색상(No. 7)을 각각 분석하였다. Ti 성분이 코팅된 미스틱 토파즈는 코팅 구조의 비교를 위해 함께 분석하였다.

Fig. 1(a)는 미스틱 토파즈의 depth profile 결과로 X축은 측정시간, Y축은 노멀라이제이션(normalization) 강도를 나타낸다. 결과에서 보이는 바와 같이 1000s 부근까지 Ti 금속이 일정한 강도로 나타났으며, 1000s 이후에 Ti 성분이 감소함과 동시에 토파즈의 주성분에 해당하는 Al과 Si가 나타났다. Fig. 1(b)는 Fig. 1(a)의 결과를 3D image로 나타낸 것으로 토파즈 위에 Ti 금속성분이 존재함을 알 수 있으며, 토파즈와 Ti 코팅 층과의 경계가 명료함을 알 수 있다.

Fig. 2(a)는 패션 토파즈 중 확산처리에 의한 vivid blue 색상 토파즈(No. 10)의 depth profile 결과로 Cr, Co, Zn 이 700s 부근까지 일정한 강도로 나타났으며, 700s 이후부터 토파즈 성분이 서서히 나타나기 시작했다. 이는 토파즈의 경계면과 vivid blue 색상을 띠는 Cr, Co, Zn 성분의 경계가 넓고 명확하지 않다는 것으로 해석되며, 이러한 특징이 확산의 근거라 할 수 있다. Fig. 2(b)의 결과에서도 토파즈와 코팅 층의 성분이 확산으로 혼재되어 있는 상태임을 확인할 수 있으며, 그 경계가 뚜렷하지 않음이 관찰되었다.

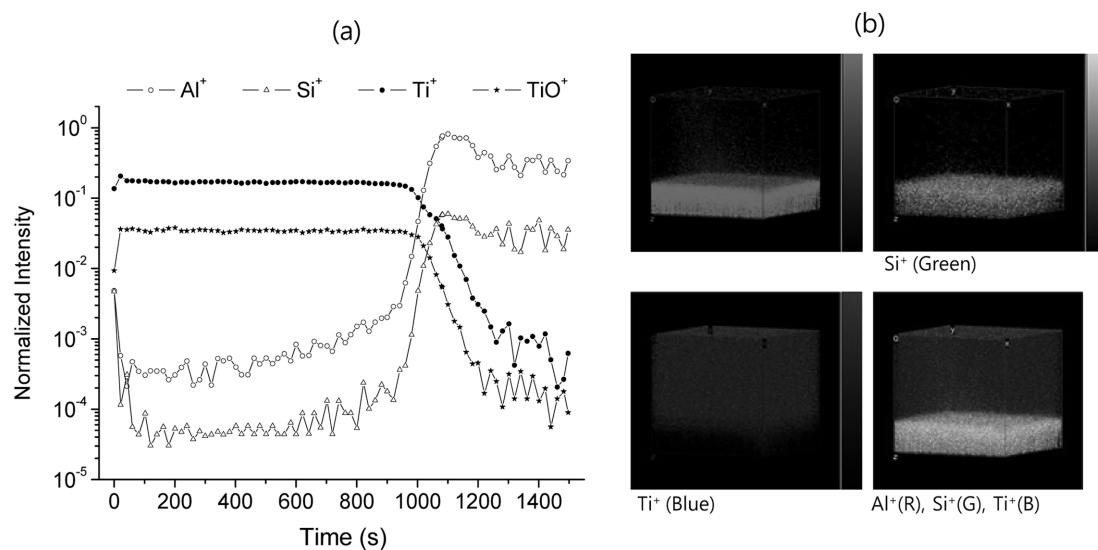


Fig. 1. The depth profile of mystic topaz by TOF-SIMS analysis. (a) line profile, (b) 3D images.

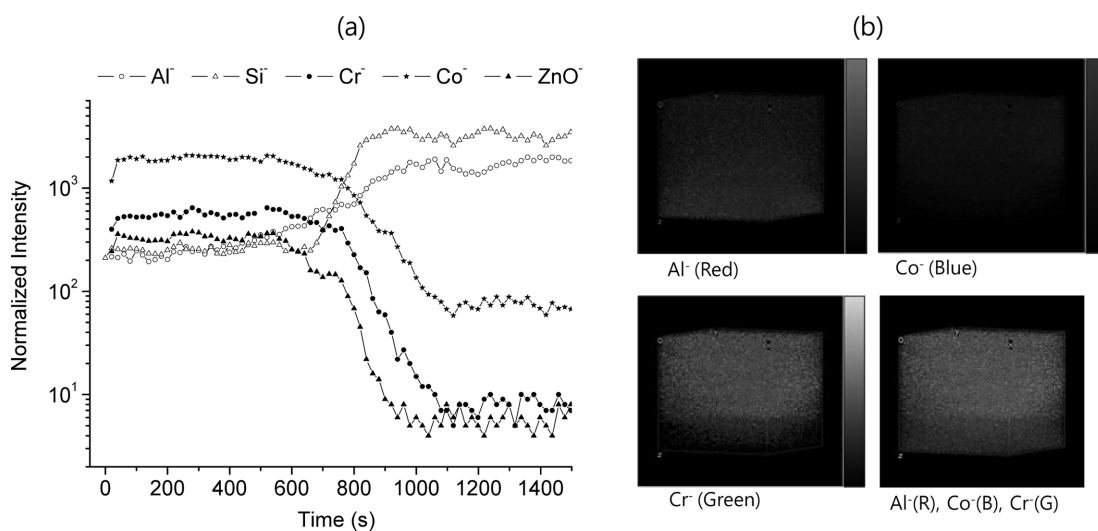


Fig. 2. The depth profile of vivid blue colored passion topaz by TOF-SIMS analysis. (a) line profile, (b) 3D images.

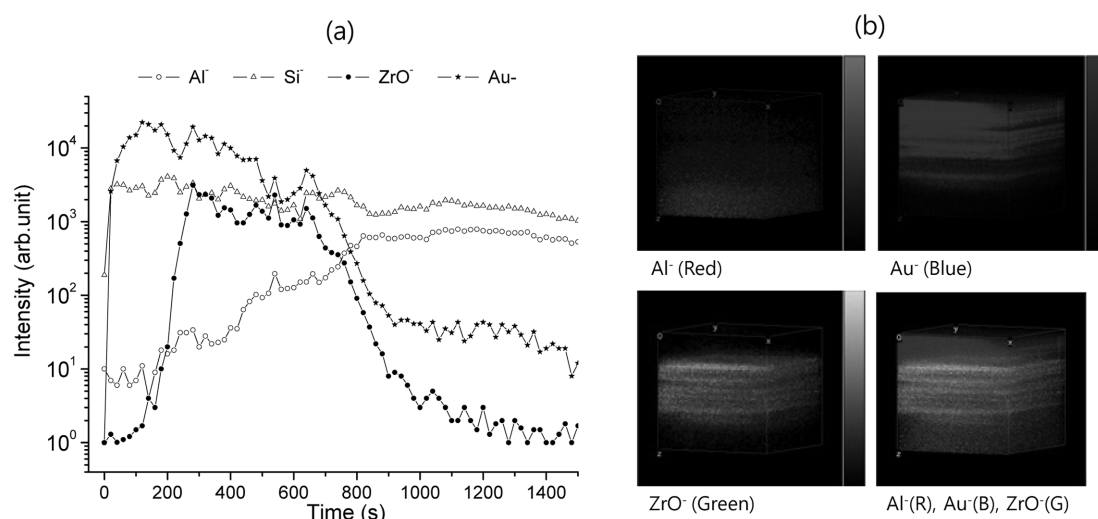


Fig. 3. The depth profile of purplish red colored TCF passion topaz by TOF-SIMS analysis. (a) line profile, (b) 3D images.

Fig. 3의 결과는 패션 토파즈 중 TCF 공법에 의해 처리된 purplish red 색상 토파즈(No. 7)로, 앞의 두 시료와는 달리 다층구조가 관찰되었으며 심한 charging 현상이 관찰되었다. Fig. 3(a)의 depth profile 결과로부터 코팅 층의 가장 윗 부분은 Au와 Si 성분, 그 아래층은 Si와 ZrO_2 에서 이온화된 ZrO^- 성분이 검출되었다. ZrO_2 는 열적·화학적 매우 안정된 특성을 가지고 있기 때문에 다양한 분야에서 코팅기술들이 개발되어 있다[11]. Al_2O_3/ZrO_2 , $SiO_2/ZrO_2/Au$ 물질 간의 화학반응을 통한 다층구조도 그 예라 할 수 있다[12-14].

Fig. 3(b)의 결과가 보여주는 바와 같이 코팅 층 간의 경계가 명료하고 ZrO_2 층이 토파즈의 경계와 접하고 있는 것을 고려하면 ZrO_2 층은 TCF 공법의 세라믹 층에 해당되며, $Al_2O_3/SiO_2/ZrO_2/Au$ 적층의 화학반응을 통해 내구성이 강한 코팅 층이 형성된 것으로 보인다.

Depth profiler를 통해 측정된 crater로 코팅 층의 깊이를 계산한 결과, 미스틱 토파즈는 305 nm, vivid blue 패션 토파즈(No. 10)는 116 nm, TCF 공법에 의한 purplish red 패션 토파즈(No. 7)는 110 nm였다.

패션 토파즈는 미스틱 토파즈에 비해 금속층의 두께가 약 3배 정도 얇음에도 불구하고 물리적·화학적으로 보다 안정된 특징을 보였다. 이는 일부 금속층간의 확산에 의한 화학결합에 의해 내구성이 강한 코팅 층이 형성되었기 때문으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 새로운 표면 처리법에 의한 패션 토파즈를 미스틱 토파즈와의 비교분석을 통해 그 특성을 알고자 하였다. 패션 토파즈는 금속(Ti) 코팅 처리된 미스틱 토파즈와 유사하게 간섭현상 및 스크래치 등이 관찰되었다. 그러나 미스틱 토파즈에 비해 코팅층이 약 3배 정도 얇음에도 불구하고 높은 경도와 좋은 내약품성을 보였다. 패션 토파즈의 이러한 특성은 depth profile 에서 관찰된 코팅물질로 사용된 금속 원소들의 화학 결합력과 이를 이용한 다층구조의 코팅 층의 영향으로 내구성을 향상시킨 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] H. Gabasch, F. Klauser, E. Bertel and T. Rauch, "Coloring topaz by coating and diffusion process: An X-ray photoemission study of what happens beneath surface", *Gems & Gemology* 44(2) (2008) 148.
- [2] C. Shou, "Dictionary for Gemmology & Jewellery", Chikayama Shou Gem Laboratory (2004) 495.
- [3] K. Nassau, "Gemstone enhancement", Butterworth Heinemann (1994) 187.
- [4] M. O'Donoghue, "Artificial Gemstones", NAG Press (2005) 217.
- [5] K. Schmetzer, "Surface coating of gemstones, especially topaz-an update of recent patent literature", *Journal of Gemology* 17(1) (2008) 7.
- [6] K. Schmetzer, "Surface coating of gemstones, especially topaz-a review of recent patent literature", *Journal of Gemology* 30(1/2) (2006) 83.
- [7] O. Segura, "Glass triplet resembling coated mystic topaz", *Gems & Gemology* 47(3) (2011) 253.
- [8] Data sheet of TCF passion topaz, Swarovski, p. 1-6.
- [9] S.E. Lee, S.J. Kim and K.Y. Seo, "Characterization of ultrathin ONO stacked dielectric layers for NVSM", *Journal of Korea Association of Crystal Growth* 8(3) (1998) 424.
- [10] S.E. Lee, T.H. Han and K.Y. Seo, "Characteristics of reoxidation of nitride oxide for gate dielectric of charge trapping NVSM", *Journal of Korea Association of Crystal Growth* 11(5) (2001) 224.
- [11] S.H. Jee, S.H. Lee, J.H. Baek, J.H. Kim and Y.S. Yoon, "Structural and corrosive properties of ZrO_2 thin films using N_2O as a reactive gas by RF reactive magnetron sputtering", *Journal of the Korean Ceramic Society* 48(1) (2011) 69.
- [12] Y. Pan, Y. Gao, D. Kong, G. Wang, J. Hou, S. Hu, H. Pan and J. Zhu, "Interaction of Au with Thin ZrO_2 Films: Influence of ZrO_2 morphology on the adsorption and thermal stability of Au nanoparticles", *Surface Chemistry and Colloids* 28(14) (2012) 6045.
- [13] A.M. Limarga, S. Widjajab and T.H. Yip, "Mechanical properties and oxidation resistance of plasma-sprayed multilayered Al_2O_3/ZrO_2 thermal barrier coatings", *Surface & Coatings Technology* 197 (2005) 93.
- [14] R. Chen and X. Song, "Preparation of nanostructural ZrO_2 -coated SiO_2 particles by layer-by-layer assembly technique", *Journal of the Chinese Chemical Society* 51 (2004) 945.