

Артюх Т. М. Дідковський А. М.

Діагностичні ознаки алмазів синтетичного походження

Найбільшою популярністю серед всіх дорогоцінних каменів вже багато століть має алмаз, особливо після того, як стала відома діамантова огранка алмазу. Гарну гру кольорів та блиск має алмаз, але найбільш важливою його властивістю є твердість та стійкість. Важко собі уявити, що алмаз являється одною з форм вуглецю, друга форма якого - графіт. Велика різниця у властивостях графіту та алмазу обумовлена різним просторовим розташуванням атомів вуглецю в цих двох мінералах. В алмазі, який має кубічну кристалічну структуру, кожний атом вуглецю оточений чотирма такими самими атомами, які утворюють правильну чотирьохгранну піраміду. Дуже міцні хімічні зв'язки між симетрично розташованими атомами пояснюють високу твердість алмазу. Графіт же має пошарову структуру, де найбільш міцні зв'язки між атомами вуглецю існують всередині шару, в якому атоми утворюють гексагональну сітку.

Не дивлячись на те, що в XIX та на початку XX століття багато уваги приділялось дослідом по синтезу рубінів, алмаз теж привертав увагу експериментаторів. Але багато з них не мали успіху в отриманні штучних алмазів. Людина, якій першій вдалося здійснити синтез алмазів був Трейсі Холл. Хоча він був хіміком, але зрозумів, що головна перешкода на шляху успішного синтезу алмазів це відсутність обладнання високого тиску, та розробив ескізний проект системи, яка була названа «халфбелт». Найважливіші деталі цього апарата були виготовлені з карбиду вольфраму. Використання твердого сплаву дозволило створити тиск в 120000 атмосфер при 1800°C та витримувати ці параметри декілька хвилин. В цьому апараті два конічних поршня приводились у рух за допомогою великого гідравлічного пресу з високоміцної сталі. Головна проблема при створюванні апаратів високого тиску та температур заключається в тому, що сталі та інші конструктивні матеріали швидко втрачають свою міцність при нагріванні. Цю проблему можна вирішити шляхом нагрівання тільки внутрішнього робочого об'єму та відповідної термоізоляції для запобігання надмірного нагріву поршнів та пояса. В цих експериментах використовувався каталізатор, як правило залізо. Без металічного розчинника швидкість перетворення графіту в алмаз дуже мала, навіть якщо температура і тиск відповідали б області стабільності алмазу. Типова шихта в реакційній камері являє собою суміш 5 часток графіту, 1 частини заліза, 1/3 частини марганцю та 1/3 частини п'ятиокису ванадію. Цю суміш запечували та нагрівали до 1700°C під тиском 95000 атмосфер на протязі 2 хвилин, потім охолоджували до 1500°C за 8 хвилин. Зараз в якості розчинника найчастіше використовують суміш нікелю та заліза, яка дозволяє використовувати синтез алмазу при

менш жорстких умовах, наприклад при 50000 атмосфер та 1400°C. Також доведено, що графіт, як джерело вуглецю може бути замінений іншими органічними матеріалами: деревом, вуглицем, смолою, дьогтем та навіть арахісовою олією! Але це описувалось отримання штучних алмазів маленьких розмірів, які не використовувались в ювелірній промисловості. Для ювелірної промисловості необхідно отримувати кристали великої форми, які можна гранити. Головна перешкода спробам отримати великі кристали це маленький об'єм, в якому можна підтримувати екстремальні умови тиску та температури. Більш того вирощування кристалів великих розмірів потребує тривалого часу. Дослідники зіткнулись з більш серйозною проблемою: максимальна швидкість, з якою кристали можуть стабільно рости, повинна зменшуватись по мірі того як кристал стає більш великим. Оскільки для вирощування великих кристалів більш приємні низькі швидкості росту, а підтримування високих температур та тиску на протязі тривалого часу потребують великих затрат, великі синтетичні алмази суттєво дорожче природних кристалів таких самих розмірів.

Пильну увагу привернули пропозиції по отриманню алмазів в умовах, коли стабільний графіт, а алмаз метастабільний (метастабільність алмазу означає, що він може в даних умовах залишатись незмінним на протязі тривалого часу без зворотного переходу в графіт). Для перетворення графіту в алмаз необхідно, щоб атоми вуглецю були збуджені до стану, який характеризується високою енергією. Зазвичай це досягається шляхом прикладенням високих тисків та температур. Альтернативна ідея основана на тому, що якщо вдається отримати атоми вуглецю з високим енергетичним рівнем, то при переході в твердий стан вірогідніше утворення метастабільного алмазу ніж стабільного графіту. Цьому сприяє використання затравочних кристалів алмазу, які допомагають атомам вуглецю розташовуватись в порядку, який відповідає алмазній, а не графітовій структурі. (див. додаток) ГРАФІК

Для прямого переходу графіту в алмаз необхідні ще більш екстремальні умови в порівнянні з методикою, яка використовує метал розчинник. Для створення тиску використовувалась вибухова речовина великої потужності, за допомогою якої на протязі приблизно мільйонної частки секунди підтримувалась температура біля 1200°C та тиск 300000 атмосфер. В цих умовах в зразку графіту після опитів виявлялись деяка кількість алмазів у вигляді дуже маленьких часток. Отримані кристали за розмірами порівнювались з «карбонадо», які зустрічаються в метеоритах, утворюючись внаслідок дії ударної хвилі, яка виникає при зіткненні метеорита з землею поверхнею. МАЛЮНОК.

Забарвлення алмазів здійснюється введенням в кристали різних елементів-домішок. Азот надає зелене забарвлення та обумовлює жовтий колір каменів. якщо він

присутній в малих концентраціях. Введення бора надає алмазу сині кольори. Рідко зустрічаються сині природні камені, навіть відомий алмаз «Хоуп», також зобов'язаний своїм забарвленням цьому елементу. Для отримання забарвлених алмазів використовують ядерне опромінювання. Розвиток такого метода обробки алмазів викликаний надзвичайною рідкістю кольорових алмазів, а гарної якості алмаз на 25% дорожчий свого безкольорового різновиду. Дейтронами бомбардують кристали алмазу, після цього він деякий час залишається радіо активним, але в цих випадках забарвлювався тільки зовнішній шар. Було встановлено, що бомбардіровка електронами з високою енергією призводить до забарвлення алмазу в блакитний чи зелений колір, але все ж таки забарвлюється тільки тонкий шар. А нейтрони, які мають більш високу проникливу властивість, можуть змінити забарвлення всього каменя. Після опромінювання ними алмази стають зеленими, проте нагрівання в інертному газі при температурі 900°C змінює їх колір спочатку на коричневий, а потім на золотисто-жовтий. Алмази, які було піддано опроміненню набагато привабливі, ніж зелені чи коричневі, вони дуже популярні в світі. В деяких випадках реакція алмазу на опромінювання більш різнобарвна, та можна отримати кристали синього, красного та пурпурного кольору. Ця відмінність в забарвленні обумовлена домішками, які присутні в алмазі. В таблиці приведені відомості про колір опроміненних алмазів які поступають у продаж. Взагалі має рацію опромінення тільки великих кристалів, оскільки підвищення ціни мілких алмазів не виправдовує витрат на їх обробку.

Тип I вміщує в якості домішки азот, який укорінюється в кристал в проміжній стадії між утворенням алмазу в надрах Землі та часом коли вони попадають в при поверхневіділянки. До типу Ia віднесені алмази, в яких азот розподілений у вигляді тонких пластинок. До типу Ib віднесені алмази, в яких азот розподілений рівномірно в усьому об'ємі кристалу. Менш розповсюджений тип II поєднує чисті камені, які майже не вміщують азоту. Як тип IIa класифікуються алмази цього типу, які зустрічаються частіше, а дуже рідкі, які вміщують невеликі концентрації примісного алюмінію класифікуються як тип IIb. Гексагональні алмази відносять до типу III.

Таблиця 1. **Зміна кольору алмазу при опромінюванні.**

Метод обробки	Тип*			
	Ia	Iб	IIa	IIб
Нейтронне опромінювання	Зелений	Зелений	Зелений	Зелений
Нейтронне опромінювання+нагрівання	Бурштинно-жовтий		Коричневий	Пурпурно-красний
Опромінювання електронами	Зелений	Синій чи зеленувато-	Синій чи зеленувато-	

		синій	синій	
Опромінювання електронами+нагрівання	Бурштинно-жовтий	Пурпурно-червоний	Коричневий	

* На типи алмази підрозділяються в залежності від вмісту домішок:

Штучні безкольорові камені. До появи синтетичних каменів найбільш відомими заміниками алмазу були циркон та безкольоровий сапфір. Але на сьогоднішній день з'явилося багато каменів які отримані в лабораторіях та за властивостями походять на алмаз та вважаються його заміниками. У таблиці показані властивості деяких заміників алмазу.

Таблиця. 2. **Властивості деяких заміників алмазу**

Матеріал	Твердість за шкалою Мооса	Показник заломлення	Двозаломлення	Дисперсія
Алмаз	10	2,42	0	0,044
Корунд	9	1,76	0,008	0,018
ИАГ	8-8,5	1,833	0	0,026
УАЮЗ	8-8,5	1,938	0,017	0,039
Шпінель	8	1,72	0	0,020
Кубічний окис цирконія	7,5-8,5	2,15-2,18	0	0,060
Окис іттрія	7,5-8	1,92	0	0,050
Циркон	7,5	1,92	0,059	0,039
ГГГ	6,5-7	2,02	0	0,038
Рутіл	6-7	2,60	0,287	0,028
Танталатлітія	5,5-6	2,22	0	0,087
Титанатстронцію	5-6	2,41	0	0,190
Ніобатлітію	5,5	2,30	0,09	0,120

Багато мінералів мають двозаломлення, яке виникає в результаті взаємодії світлових хвиль з закономірно розташованими атомами в кристалах, які не мають кубічної симетрії. Для безкольорових дорогоцінних каменів в переважній більшості характерне нульове двозаломлення, що відповідає оптичній ізотропності (тобто вони повинні мати кубічну сингонію, для якої характерні однакові властивості у всіх напрямках). Гра кольорів каміння визначається його дисперсією, яка являє собою різницю показників заломлення кристалу для хвиль світла різної довжини.

Шпінель, яка виготовлена у печі Вернейля, стала першим штучним заміником алмазу, У неї гра кольорів декілька вище, ніж у сапфіра, проте твердість та показник заломлення нижче, тому вона не кращий з заміників алмазу.

Рутіл. Перший рутіл ювелірної якості був виготовлений компанією «НейшнлЛідсІндастріз» в США в 1948 році. Найбільш характерна властивість рутіла- його дисперсія (0,28), яка в шість разів більша ніж дисперсія алмазу. Він має більш

високий показник заломлення, ніж алмаз, проте він має недоліки, які обумовлені високим двозаломленням, що робить «затуманені» тильні грані. Твердість рутила менше 7, тому кристали огранені в такий формі, коли найбільш яскраво проявляються його надзвичайні властивості, недовговічні. Рутил плавиться при температурі 1925°C, та для його вирощування придатний метод Вернейля. В експериментах використовувались киснево-воднева горілка з двома соплами. Головна проблема була в тому, що для розплавленого рутила характерна тенденція до втрати кисню, так співвідношення кисню до титану не відповідає ідеальному, а може зростати. Кристали рутила з дефіцитом кисню не безкольорові, а чорні чи темно-сині, тому для отримання прозорих ювелірних каменів їх необхідно відпалювати на протязі декількох годин в окислюючій атмосфері при температурі 800-1200°C. Виготовляють також зірчасті рутили, додаючи окис магнію в кількості від 0,2 до 1%. Астеризм (зірчастість) виявляється при нагріванні булі до температури 1100-1500°C за рахунок утворення мілких кристалів MgO чи магнієвих титанатів. Одним з недоліків цього матеріалу крім невисокої твердості є труднощі у видаленні жовтуватого кольору. Вирощувати, прозорі, безкольорові кристали рутила можна розчин-розплавним способом при температурах значно нижчих точки плавлення. Недолік цього метода в тому, що рутил росте у вигляді голчастих кристалів, які непридатні для огранки, хоча вони можуть знайти інше використання.

Титанат стронцію (фабуліт). Одним з найбільш вдалих замінників алмазу в ювелірних виробках раніш вважався титанат стронцію SrTiO₃, який не зустрічається в природі. Високі оптичні характеристики титанату стронцію, майже повна відповідальність показників заломлення алмазу та титанату стронцію при високій дисперсії (0,190), ізотропності та безкольоровості сприяли використанню його в якості імітації алмазу. Проте твердість титанату стронцію за шкалою Мооса не перевищує 6,5, що помітно понижує його ювелірну цінність. Титанат стронцію отримують використовуючи метод Вернейля. При вирощуванні кристалів цим методом в якості поживної речовини використовується порошок титанату стронцію, який отриманий реакцією між оксалатом титана та хлоридом стронцію. Для вирощування кристалів SrTiO₃ пропонують використовувати сильно відновлюючиполум'я з відношенням H₂:O₂ від 5:1 до 10:1. Встановлено, що достатньо використовувати газове полум'я лише з незначним надлишком водню. І це не тільки покращує якість кристалів, але й одночасно зменшує вірогідність водневого вибуху. Вирощування проводять в полум'ї максимальна температура якого 2450-2300°C набагато перевищує температуру плавлення титанату стронцію 1920°C±15°. Подібно до інших вернейлівських кристалів, булі титанату стронцію мають чітку блочну структуру. Блоки шириною 0,1-0,2 мм витягнуті вздовж довгої вісі булі. Кристали

спочатку забарвлені в чорний колір внаслідок присутності окислів титану низьких валентностей. Для просвітленнябуль та придання їм прозорості їх піддають окислювальному віджигу при 500-1200°C на протязі 15 годин чи при 2000°C на протязі 6 годин.

З появою нових штучних імітацій алмазу, які мають більш високі міцності характеристики (ІАГ, фіаніт та інші), ювелірне значення фабуліта повинно різко скоротитися.

Огранені камені з нового монокристалічного штучного матеріалу фіаніту - стабілізованого кубічного окису цирконію одразу привернули увагу ювелірів. Структура фіанітів дозволяє в широких межах ізоморфно вводити в них цілий ряд різних домішкових елементів: рідкоземельних, групи заліза, хрому, ванадію, титана та інших хромофорів. Фізичні властивості фіанітів задовольняють найвищі вимоги, які пред'являються до дорогоцінних каменів та їх імітаціям. Безкольорові огранені фіаніти за красою, за блиском та грою світла практично не відрізними від алмазу. Це обумовлено високими показниками заломлення фіанітів, які змінюються в залежності від концентрації та виду стабілізуючої домішки від 2,14 до 2,18, а також дисперсією світла, більш високою (0,06), ніж у алмаза(0,04). Твердість фіанітів дещо вища, ніж у топазів, але поступається корунду (мікротвердість порядку 1250-1570кгс/мм² та 8,5 за шкалою Мооса). Щільність звичайних зразків біля 6г/см³ та в значній мірі залежить від концентрації та виду стабілізуючих домішок. Кристали фіаніту стійкі до впливу звичайних лугів та кислот, в оптичних спектрах неактивованих кристалів помітне поглинання починає проявлятися тільки в УФ-області. Кристали з домішками рідкоземельних елементів та хрому характеризуються наявністю смуг поглинання у видимій частині спектра. Основні фізичні властивості фіанітів - кубічного двоокису цирконію, який стабілізований Y₂O₃ та CaO наведено в таблиці. Інструментальні методи дозволяють їх діагностувати без помилок за допомогою цієї таблиці.

Таблиця 1. Фізичні властивості фіанітів

Властивості	(Zr,Y)O ₂ -x	(Zr,Ca) ₂ -x
Показник заломлення	2,15-2,18	2,17
Дисперсія (nc-nb)	0,059	0,062
Коефіцієнт відображення, %	13,5	13,7
Флуоресценція:		
УФ (254нм)	немає	Немає
УФ (365нм)	Слабка, зеленувато-жовта	чітко жовта
Поглинання неактивованих кристалів, нм		
Загальне	нижче 370	нижче 370
Рентгенівське	повністю	повністю

Щільність	5,54-5,91	5,60-5,70
Твердість за Вікерсом, кгс/мм ²	1250-1570	1407-1437
Крихкість	Більш крихкий ніж ІАГ	більш крихкий ніж ІАГ
Проводимість	диелектрик	диелектрик

Діагностика вставок на приладі PresidiumDuotester. Тестер вимірює теплопровідність каменю і відбивну здатність. За допомогою спеціального олівця визначається теплопровідність. Досліджувати можна як камені в оправі, так і без неї. Тестер оснащений еталонної колекцією з 7 синтетичного каміння (синтетична шпінель, синтетичний сапфір, ІАГ-ітрій алюмінієвий гранат, синтетичний циркон, ГГГ-галій-гадолінієвий гранат, фіаніт, титанат стронцію).