

Wärmebehandlung von Edelsteinen

Autor: Horst Linn

1. Historische Entwicklung

Die moderne Wärmebehandlung von Saphir und Rubin (Korunden) begann in den 60er Jahren. Thailand nahm hier eine Schlüsselposition ein, dann entwickelte sich diese Methode in anderen asiatischen Ländern, Amerika, Schweiz und Deutschland weiter.

2. Entdeckung von „GEUDA“

Ende der 60er Jahre befassten sich kommerzielle gemologische Laboratorien weltweit mit natürlichen blauen Saphiren, die eine eigentümliche, kalkig grüne/blau fluoreszenz zeigten, die der synthetischer Saphire ähnelte. Diese Entdeckung war in direktem Zusammenhang mit der Entdeckung von GEUDA durch thailändische Edelsteinhändler. GEUDA ist ein singhalesisches Wort, das für milchig, seidig und unerwünschtes Aussehen von Saphiren steht. Diese milchige Farbe ist das Resultat feiner Rutilnadeln (TiO_2). Der Thailänder fand heraus, dass man durch Wärmebehandeln dieser Edelsteine, unter reduzierender Atmosphäre, die Farbe in ein klar leuchtendes Blau zur Wertsteigerung der Edelsteine verändern konnte.

3. Was ist Wärmebehandlung von Rubinen und Saphiren?

Ein Hochtemperaturprozess unter oxidierender, reduzierender oder neutraler Atmosphäre, unter Umständen sogar leichtem Unterdruck (Vakuum) oder deutlichem Überdruck (bis 100 bar), um die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Edelsteine, bei unterschiedlichen Prozesszeiten, zu verändern.

*VMK-1800
Faserisolierter, schneller Hochtemperaturofen
bis 1800°C an Luft oder erhöhtem
Sauerstoffgehalt*



4. Warum werden Rubine und Saphire wärmebehandelt?

Der Hauptbestandteil von Rubinen und Saphiren ist Korund (Al_2O_3), ein normalerweise farbloser Kristall. Die Farbe wird bestimmt durch Verunreinigungen mit Spuren von Chrom, Titan und Eisen, und manchmal noch einigen anderen Metalloxyden. Rubine und Saphire werden bei hohen Temperaturen getempert, um ihr generelles Aussehen in Richtung Farbe, Homogenität und Transparenz zu verbessern. Diese Verbesserungen können bei optimaler Gestaltung und Durchführung den Wert und die Verkaufsfähigkeit der Edelsteine deutlich erhöhen. Es existieren viele Methoden und Prozesse für die Wärmebehandlung von Edelsteinen bis hin zur Hexenküche, die häufig nur die Hochtemperaturofen schädigt und nicht professionell in den Kristall hineinsieht, die Phasendiagramme beachtet, und die Diffusionsmechanik versteht.

a)

Die Wärmebehandlung unter oxidierender Atmosphäre wird meistens bei Rubinen eingesetzt, bei Saphiren meist reduzierende und neutrale Atmosphäre. Diese Prozesse beeinflussen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Spurenelemente, d.h. Metalloxyde im Kristall. Im Falle von GEUDA wird das Titan des Rutil bei Langzeitwärmebehandlung in dem Korund aufgelöst. Zusammen mit dem Fe^{2+} und dem Ti^{4+} entsteht das tiefe Blau der Saphire. Zusätzlich kann die Konzentration und Größe der Einschlüsse beeinflusst werden, wobei hier häufig längere Wärmebehandlungszeiten notwendig sind. Damit lässt sich der sichtbare Wert der Steine verbessern.

Die Geschwindigkeit des Edelsteinwärmebehandlungsprozesses hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit, der reaktiven Gase, wie z.B. Sauerstoff O_2 und Wasserstoff H_2 , in die Kristallstruktur hinein, ab. Weiterhin spielt die Temperaturdifferenz zwischen der Schmelztemperatur des Kristalls und der real erreichten Ofentemperatur eine wichtige Rolle. Dabei ist zu beachten, dass die Schmelztemperaturen der Edelsteine teilweise deutlich unter der Schmelztemperatur reinen Korundes liegt ($2050\text{ }^\circ\text{C}$). Weiterhin spielt natürlich der Druck des Reaktionsgases, die Diffusionskonstante der Gase, und damit eben auch die Haltezeit bei Maximaltemperatur, eine Rolle (Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff ist generell hoch, von Sauerstoff generell niedrig). Damit ergibt sich ganz klar, dass die Wärmebehandlungszeiten deutlich über den Druck, vor allem bei Sauerstoff oder Luft, verbessert werden können. Bei Wasserstoff bringt dies eher weniger, aber auch da reduzieren sich natürlich die Zeiten.

b)

Wärmebehandlung durch Oberflächendiffusion mit farbverändernden Stoffen. Verschiedene, spezielle Substanzen werden im Tiegel aus Aluminiumoxyd den Edelsteinen beigegeben. Diese verändern und intensivieren die Originalfarbe des Edelsteines. Hauptsächlich werden hierfür Chromoxyd (Cr_2O_3), Titanoxyd (TiO_2) oder Eisenoxyd (Fe_2O_3) in Pulverform verwendet.

5. Warum ist Wärmebehandlung im Edelsteinhandel sinnvoll?

Wärmebehandlung ist sinnvoll wegen der Seltenheit guter Qualität von Rubinen und Saphiren. Wärmebehandelte Korunde vergleichbarer Schönheit zu natürlichen Korunden mit hoher Qualität finden immer mehr Beachtung auf dem Markt. Die Wärmebehandlung ist eine Schlüsseltechnologie zur Produktion verkaufsfähiger Qualitätsrubine und –Saphire aus brauchbarem Naturmaterial zu akzeptablen Kosten, um damit zu vernünftigen Preisen, verbraucherfreundlich Edelsteine liefern zu können.



Rubistar
Hochtemperaturofen bis
 $1820\text{ }^\circ\text{C}$, 100 bar Überdruck
und Vakuum bis 10^{-2} mbar –
auch Einsatz von Argon und
Sauerstoff unter reduzierter
Temperatur.
Wasserstoffbetrieb bis 5 %
möglich.

6. Welche Verbesserungen können nach der Wärmebehandlung erwartet werden?

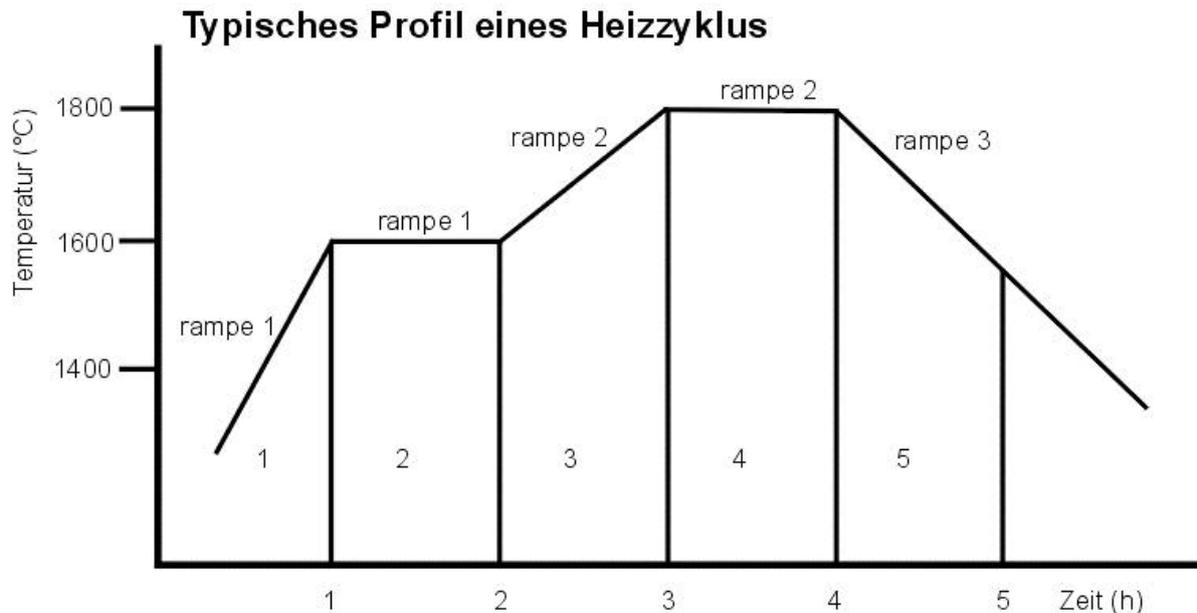
Der Erfolg der Verbesserung der Edelsteinqualität hängt sehr stark von der Herkunft des Rohmaterials der Korunde ab. Weiterhin spielt natürlich dabei die Anwendung des Steins, das Marktsegment, aber vor allem das Prozess Know-how eine wesentliche Rolle. Verschiedene Verbesserungen zielen auf eine Intensivierung oder Aufhellung der Farbe ab. Andere auf die Homogenisierung der Farbe, der Klarheit sowie Transparenz, oder Entfernung / Reduktion von Verunreinigungen.

7. Sind Farbveränderungen durch Wärmebehandlungen stabil?

Es kann 100%ig festgehalten werden, dass durch Hochtemperatur herbeigeführte Farbveränderungen bei Rubinen und Saphiren stabil sind, vor allem auch bei starker Sonneneinstrahlung, künstlichem Licht und normalem Gebrauch.

8. Die Entwicklung von Hochtemperaturöfen für die Wärmebehandlung

Um 1982 baute Linn Elektronik (nun Linn High Therm) den ersten voll faserisolierten und mit Kanthal-Super-33 beheizten, betriebssicher geregelten und reproduzierbar arbeitenden Edelsteinwärmebehandlungsöfen für einen deutschen Edelsteinhändler. Zur gleichen Zeit und etwas davor starteten auch japanische und amerikanische Hersteller solche Projekte. In Asien wurde eine billige, gasbeheizte Version, die sich Lakmini furnace nennt, entwickelt. Dieser Ofen wird mit Propan und Sauerstoff beheizt und mehr oder weniger erfolgreich eingesetzt – Unfallsicherheit und Reproduzierbarkeit waren hier nicht von Bedeutung. In den 90er Jahren begannen mehrere Edelsteinwärmehandlungs-Labors elektrisch beheizte Hochtemperaturöfen, z.B. auch von Linn High Therm GmbH, Deutschland, einzusetzen. Speziell wurden dann auch gasdichte Öfen und Überdrucköfen bis 1820°C, 100 bar Überdruck und geeignet für Sauerstoff, Vakuum, Wasserstoff, Argon und Stickstoff, sowie deren Mischungen entwickelt und eingesetzt.



9. Der Wärmebehandlungsprozess

Grundsätzlich besteht der Wärmebehandlungsprozess aus drei Perioden: Aufheizen, Temperatur halten und abkühlen. Es können aber auch zusätzliche Heiz- und Kühlzyklen zwischendurch notwendig werden. Die Prozesstemperaturen liegen, je nach Material und Ziel der Wärmebehandlung, zwischen 1200°C und 1800°C. Während der verschiedenen Perioden der Wärmebehandlung kann auch ein Atmosphärenwechsel sinnvoll sein, d.h. oxidieren und reduzieren oder neutral können sich abwechseln. Eine erfolgreiche Wärmebehandlung benötigt eine gute Basistechnologie beim Ofen und vor allem viel Übung und Erfahrung des Betreibers. Grundsätzliche Rezepturen sind nicht erfolgreich, da Herkunft der Edelsteine und Ziel der Wärmebehandlung oftmals zu unterschiedlich sind.

Elektrisch, widerstandsbeheizte Hochtemperaturöfen sind in der Lage die Prozessbedingungen zu erfüllen und dabei ein Maximum an Sicherheit, Regelkonstanz und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

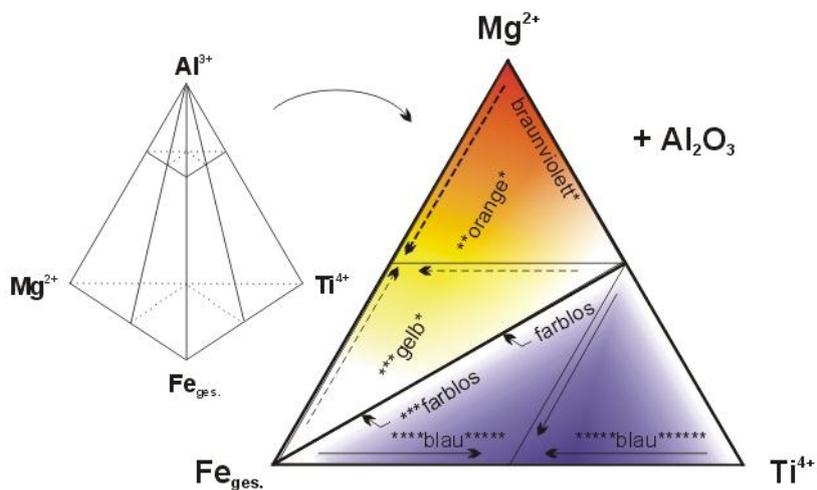
10. Edelsteine

Verschiedene Edelsteine haben verschiedene Charakteristiken, vor allem aufgrund der Herkunft, der Größe, des Anlieferzustandes und des Ziels der Wärmebehandlung. Vor allem wenn es zu anspruchsvollen und komplizierten Wärmebehandlungen kommt, ist viel Erfahrung und ein gutes „Händchen“ notwendig. Tests vermeiden Schäden mit teurem Material und großen Edelsteinen. Die Literatur bietet verschiedene „Kochbücher“ und Literaturstellen, die als erste Starthilfe dienen können.

HT-1800 VAC
 Hochwertiger, faserisolierter
 Hochtemperaturofen bis 1750°C, nicht
 oxidierend, auch mit Graphit-Isolation,
 vakuumdichte Ofenkammer, Einsatz von
 Formiergas, Stickstoff, Argon, sowie
 Wasserstoff mit Sicherheits-
 Gasspüleinrichtung und Nachverbrennung
 des Abgases, wahlweise Molybdän,
 Wolfram oder Graphit-Heizelemente und
 natürlich Kanthal-Super-1900.

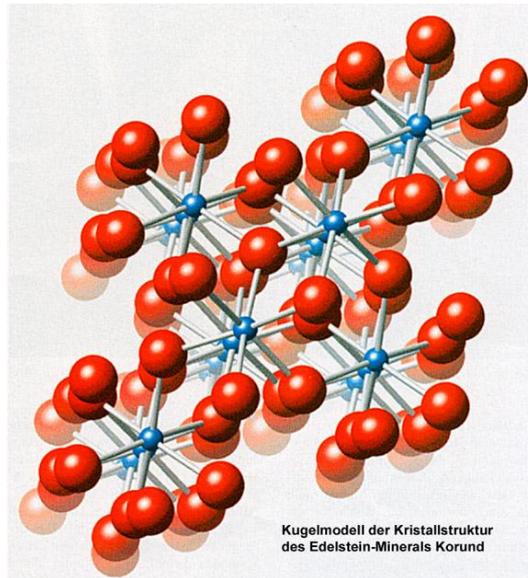


Rubine und Saphire
 vor und nach der
 Wärmebehandlung



- * Defektzentrum durch Mg ± Entmischung von Spinell
- ** Defektzentrum durch Mg und Fe ± Entmischung von Spinell
- *** ± gelb durch spinverbotene Übergänge von Fe3+
- **** ± Fe2+/Fe3+-Ladungsübertragung ± grün durch spinverbotene Übergänge von Fe3+
- ***** Fe2+/Ti4+-Ladungsübertragung
- ***** ± Entmischung einer TiO2-haltigen Phase
- > Zunahme an **
- Zunahme an *****

Farbrelevante Wechselwirkung von Spurenelementen in Korund. Gültig für Proben, die bei 1850 °C und oxidierenden Bedingungen getempert wurden.



Quellen:
[Johannes Gutenberg-Universität, Forschungsmagazin 2000]