



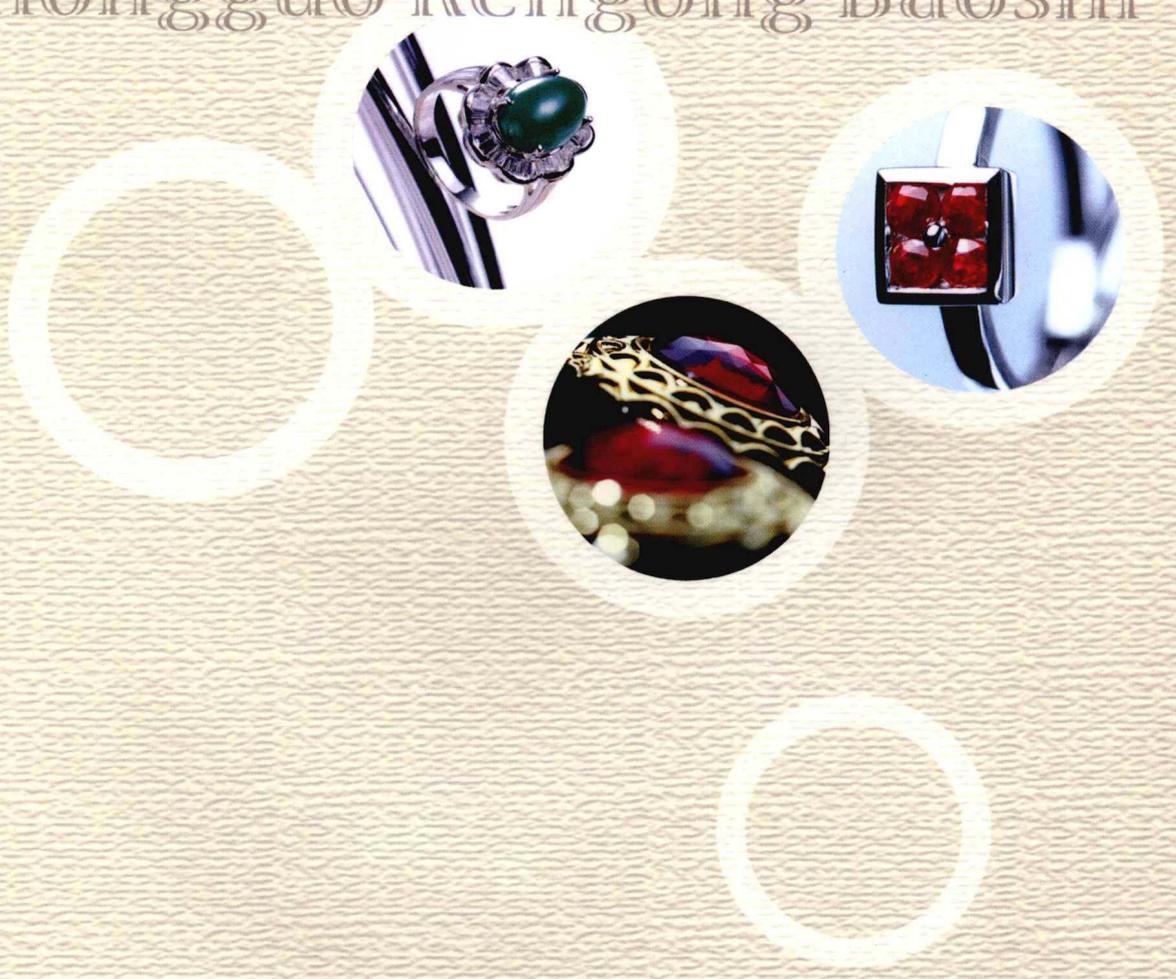
中

主 编 陈沛琨

副主编 沈才卿 于春敏 张道标 陈庆汉

中国人工宝石

Zhongguo Rengong Baoshi



地质出版社

内 容 提 要

本书是一本介绍我国人工宝石的专著,全书共分两部分。第一部分为“综述”:从多角度介绍了我国人工宝石产业的现状和发展趋势。第二部分为“各论”:较全面地介绍了我国人工宝石领域 50 年来的科研成果,尤其是近几年的最新成果,其中部分科研成果是首次发表;同时,也涉及一些珠宝玉石优化处理,以及国外在人工宝石方面的最新科研成果。

本书适合于人工宝石生产和专业人员参考,也适合于大专院校珠宝玉石首饰专业师生、宝石科研工作者和珠宝玉石首饰贸易人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

中国人工宝石/陈汴琨主编. —北京:地质出版社,
2008. 6

ISBN 978—7—116—05691—6

I. 中… II. 陈… III. 人工合成—宝石—研究—中国
IV. TQ164

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 076485 号

责任编辑:李凯明

责任校对:郑淑艳

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号,100083

电 话:(010)82324508(邮购部);(010)82324576(编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zbs@gph.com.cn

传 真:(010)82310759

印 刷:北京地大彩印厂

开 本:889mm×1194mm^{1/16}

印 张:11.25

字 数:350 千字

印 数:1—2100 册

版 次:2008 年 6 月北京第 1 版·第 1 次印刷

定 价:88.00 元

书 号:ISBN 978—7—116—05691—6

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

序 言

新中国成立以来,我国的人工宝石产业得到了极大的发展,尤其是改革开放 30 年以来,随着中国特色社会主义经济建设、政治建设、文化建设、社会建设的加快推进,人民生活水平的不断提高,珠宝首饰市场为满足人们的需要,不断地得以开拓和发展。作为珠宝玉石首饰行业的“半壁江山”,人工宝石也伴随着出现了蓬勃发展的喜人景象。

自 1958 年从原苏联引进焰熔法合成红宝石开始,我国人工宝石的生产至今年已经 50 年了。半个世纪以来,我国的人工宝石产业得到了飞速的发展,人工宝石的产量已经达到世界第一。据不完全统计,目前,我国有合成立方氧化锆、合成水晶、焰熔法合成红宝石和蓝宝石、人工合成工业级金刚石、玻璃质仿金星石,其产量均居世界首位;对于人工合成的夜光玉、玻璃质仿猫眼、加稀土元素改造的高折射率玻璃质宝石(俗称稀土玻璃)等都是我国科技工作者发明或创新改造的,产量也居世界第一。可以说,我国人工宝石的产量已经居世界前列,为今后的发展已经奠定了良好的基础。

适应国内外形势的新变化,顺应各民族人民过上更好生活的新期待,确保到 2020 年全面建成小康社会目标的实现,为我国的各项事业的发展创造了大好机遇。也为我们包括人工宝石产业在内的珠宝玉石首饰产业的发展提供了极好的环境。由于天然产出的宝石数量远远不能满足人们日益增长的实际需求,而人工宝石在数量、质量及价格上又占有明显优势,所以抛开保值的概念不说,人工宝石在饰品领域内具有广阔的发展空间。同时,军工和民用(非饰品类)也为人工宝石产业的发展提供了广阔空间。事物都有两面性,我们应该事看两面,话说两句。在人工宝石产业快速发展的同时,我们一定要密切关注环保、可持续发展和品牌培育等问题。目前,我们有的产品产量很大,但质量等问题日益受到人们的关注。我们的人工宝石企业多,但龙头企业少,品牌缺失等问题突出。人工宝石产业领域还有很多工作需要大家齐心协力、共同推进。

中国珠宝玉石首饰行业协会人工宝石专业委员会(以下简称人工宝石专业委员会)是中国珠宝玉石首饰行业协会 16 个分支机构之一,成立于 1995 年 11 月 30 日,主要组织开展有关人工宝石合成、人造仿宝石及天然宝石优化处理等方面的工作。我很高兴人工宝石专业委员会自成立以来能够始终站在行业发展的前沿,体察市场,做了很多卓有成效的工作。此次编辑出版的《中国人工宝石》一书,是第一本较全面、客观地反映了我国人工宝石产业的现状和发展趋势的专著,这是一件大好事。它从行业发展、品牌战略、技术创新等几个方面对我国人工宝石产业进行深度的剖析,并提出了一些新的、开创性的思路。我们相信《中国人工宝石》一书的出版必将起到推动和带动我国珠宝玉石首饰行业持续发展的作用。

孫文斌
二〇〇八年五月二日

目 次

序 言

第一部分 综 述

我国人工宝石产业发展现状及有关的几个问题	陈汗琨(3)
人工宝石研究的发展	张道标(7)
21 世纪的中国人工宝石	沈才卿(12)
梧州市人工宝石产业的现状与发展思路	黄国强(20)
实施名牌之路	吕敏榕(25)
人工宝石专业课的教学体会	何雪梅(29)
宝石、人工宝石与珠宝职业教育	李宝军(32)
人工宝石在玉文化传播中的应用前景	王金兰(35)
常见人工合成宝石的肉眼鉴别	沈才卿 于春敏(40)
珠宝评估中的人工宝石	刘结文(45)

第二部分 各 论

壳熔法技术发展及新应用	何雪梅 高尚久(49)
合成碳硅石宝石	陈秀芳 徐现刚 田亮光 蒋氏华(54)
宝石晶体水热法生长的原理和技术	曾骥良 周卫宁 张昌龙 霍汉德(57)
焰熔法合成尖晶石的原理和应用	孙广年(62)
仿祖母绿宝石的呈色原理与生长	陈庆汉 黄晋蓉(66)
熔体泡生法生长高质量蓝宝石的原理和应用	孙广年 于旭东 沈才卿(75)
粉红色蓝宝石的人工合成	陈庆汉 黄晋蓉(81)
人工合成“庆隆夜光宝石”的晶体结构研究及发光机理探讨	郝庆隆 沈才卿 施倪承 崔文秀(85)
水热法合成功能晶体材料新进展	周卫宁 张昌龙 霍汉德 吕 智 卢福华 左艳彬 覃世杰(90)

浅谈宝石晶体生长法及坩埚下降法在宝石晶体生长中的应用	廖永建	唐元汾(94)
助熔剂法在宝石晶体生长中的应用		付林堂(97)
我国的人工合成金刚石		沈才卿(100)
玻璃质仿猫眼宝石的制造原理和应用	胡百柳	印保忠(106)
高折射率稀土玻璃的开发和应用		林凤英(109)
翡翠的高温超高压法人工合成实验		沈才卿(112)
莫斯科晶体研究所水热法合成红色绿柱石	何雪梅 李 源	李晓林(120)
化学气相沉淀法(CVD)合成单晶钻石综述	颜慰莹	陈美华(126)
翡翠合成改善技术及其产品鉴定的研究综述	丘志力	严若谷(134)
彩色玻璃仿钻石、仿宝石、仿玉石及琉璃的生产和应用	印保忠	胡百柳(142)
宝石人工合成(晶体生长)中的籽晶制备		唐元汾(146)
生产宝石级氧化锆粉料的一个创新工艺		张申雄(150)
试论焰熔法合成刚玉晶体行业的可持续发展		钮天然(152)
小商品 大市场——我国玻璃仿钻石及其饰品的崛起		洪涛阳(154)
玻璃仿宝石产业的发展与前景		陈绿园(158)
浅谈仿宝石玻璃在国内的应用和现状		潘炎生(160)
浅谈宝石机械改良对宝石经济发展的促进作用	刘福裕	覃斌荣(163)
宝石优化处理技术	高秀清 陈炳贤	董鹤琴(166)
电子束辐射改色天空蓝黄玉的工艺研究		王 瑛(169)
绿松石的加胶处理		林晓冬(171)

后 记

中国人工宝石

ZHONGGUO RENGGONG BAOSHI

第一部分

综述

ZHONG SHU



我国人工宝石产业发展现状及有关的几个问题

陈汴琨

一、我国人工宝石产业概况

中国的人工宝石产业起源于20世纪50年代后期,最初,发展此类产业的目的是为了美化生活,而是为了满足工业上(尤其是军工部门)的需要。例如在1958年前后,为了发展精密仪器仪表工业,引进了国外(主要是苏联)生长红蓝宝石的工艺技术,其中主要是焰熔法生长红宝石梨晶技术和设备,60年代初开始生产出宝石晶体并用以制造仪表轴承。高峰时期曾有20多家焰熔法合成宝石工厂,能生长出红、蓝、黄等十几种颜色的刚玉系列宝石(包括星光刚玉宝石),尖晶石系列以及金红石和钛酸锶等仿钻石人造宝石。自此开启了中国人工宝石产业的先河。

但是,作为美化、装饰生活的人工宝石产业的规模化发展,严格地说,是从20世纪80年代初改革开放以后才开始的。随着人民生活水平的提高,对装饰美化生活的宝石饰物的需求也急剧增加,加上国外原本就有很高的需求,人工宝石晶体产业自然也就跨越了仅仅局限于工业和科技行业的门槛,步入了千家万户,成为深受普通大众喜爱的装饰用消费商品。资料表明,到2005年止,我国珠宝首饰加工企业(包括人工宝石)具有一定规模的有5000多家,珠宝玉石加工及零售的专业厂、店超过3万个,从业及相关人员300多万,2005年国内销售总额达1400亿元,出口创汇

54.9亿美元,其中国营或国营控股企业在全国珠宝首饰企业总数中不足10%,产值不足10%,非公有制企业占90%以上。其间,人工宝石产业也有了很大的进展。人工宝石是在实验室和工厂中合成或生长出来的,它的生产量可以根据市场的需要进行调节。从仿制已有的天然宝石来说,人工宝石的目标是力求达到相应天然宝石中档次最高、质量最好,且最美观漂亮的品相。自然,人工宝石的价格比相同质量的天然宝石便宜很多。且由于其非常漂亮,可以做出许多不同的款式,适合于普通大众佩带和使用,具有广泛的群众基础,弥补了由于天然珠宝的矿产资源有限,尤其是高档宝石及其优质品更少,且价格昂贵,很难满足市场上广大人民群众对流行时尚饰品的大量需求的不足之处。举例来说,钻石的稀少和价格昂贵众所周知,一只镶嵌有大量钻石的手表(俗称满天星)价值数十万元人民币;而如果用外观性能相近似的合成立方氧化锆镶嵌,则只需数百元人民币,其普及率自然很高。

我国人工宝石产量虽然没有专门机构精确统计,但人工宝石不同专业的专家对本行业的生产量还是比较清楚的。下面是几类人工宝石的专家提供的资料:截至2005年9月,我国有合成立方氧化锆晶体用的冷坩埚生长炉205台,每炉能生产400kg,年总生产能力达到12300t左右,但开工率不足,实际年生产量6000t左右,用以磨制的合成立方氧化锆颗粒约120亿粒/年,居世

作者简介:陈汴琨,中宝协人工宝石专业委员会第一、二、三届主任委员,原北京航空航天大学材料科学和工程系教授。

界第一;截至 2000 年底,我国年产合成水晶 1760t,居世界第一;焰熔法合成红宝石和无色蓝宝石,截至 2004 年 9 月统计,年产量已经达到 235t,若加上福建屏南鑫磊晶体有限公司新建的 300t 焰熔法红宝石投产,那么总产量可望达到年产量 535t,在世界上也排名第一;截至 2002 年中,我国人工合成工业磨料级金刚石年产量达到 12 亿克拉以上,也是世界第一;根据 2006 年 7 月底所得到的信息,我国人工合成金刚石已不限于只能作为磨料的粉体,而是可以作到厚 1mm 左右,面积 100cm² 左右,重量为 150 克拉的块体,只不过价格还偏高,这样一块金刚石原料价格大概为 1 万元人民币。另外,2004 年,我国的玻璃质仿金星石年产量达到 600t,由于产量高、质量好、价格便宜,意大利和日本的同类产品被挤出

了中国市场,其产量也是世界第一;由我国科技工作者自主创新开发的产品,如人工合成的人造夜光玉、掺杂稀土改性的高折射率玻璃质人工宝石(俗称稀土玻璃)等,也是世界第一。仅就这些数据,可以自豪地说,我国人工宝石的产量名列世界前茅乃至世界第一是完全有科学根据的,是当之无愧的。

二、有关今后我国人工宝石产业发展的几个问题

1. 人工宝石产业如何在今后能继续发展,成为可持续发展的产业经济

作为我国市场经济一部分的人工宝石产业,其产业链大致由如下几部分组成(图 1)。



图 1 人工宝石的产业链组成

在一般情况下,只要不发生意外,例如战争、自然灾害等,世界各国对人工宝石的需求不会间断,且总是不断地呈现增长的态势。但需求的关系并非直线发展,而是一种在市场规律作用下自动抑扬调控的动态平衡。但是,人工宝石产业之所以近 20 年来在我国得到长足的进展,主要依靠的是在我国能获得廉价而熟练的劳动力和相对低廉的能源供应,从而能获得更高的利润。是一种由外向内(例如由香港经广州再伸展至梧州),从高能价地区(如北京、上海等大城市)向偏僻的低能价地区(如广西资源县、四川雅安市等)转移的劳动密集型产业,而不是一种自主开发以创新为主的高科技产业。即使是晶体生长技术,也是属于较成熟的能大批量生产晶体的技术的移植、改进和开发,且市场掌握在外商手中,从而随着产量上升价格反而一降再降。例如:人工合成立方氧化锆晶体在 20 世纪 80 年代中期我国刚投放市场时,每千克价格为 800~1000 元人民币;而 20 年后的今天,每千克价格已降至 80 至 100 元人民币,下降至原来的 $\frac{1}{10}$,以至于只剩下非常微薄的利润空间留给生产厂家和工人。必须看到的是,随着时间的流逝,即使是这种低利润、

高度劳动密集型的加工形式,其加工利润也还将随销售价格的内部竞争而愈来愈小,以至于趋于极限。但生产者又必须得到一定的利润才能维持企业的生存,那么,出路何在呢?根据国内外的道路和经验,出路在于:在保持现有品牌的基础上,开拓发展具有高技术含量,能带来更高效益和更高附加值的生产技术和工艺设备,以及相关产业链。例如:加工大量消费旺盛的玻璃质仿钻石产品,在国外(奥地利、捷克等)早已不用人工方法切磨,而是直接用自动化机械设备将玻璃棒从切割至琢磨、抛光一次性完成(每小时约生产 40 万颗);为提高折射率而采用的亭部镀金属(铝、铜等),也是在真空镀膜机中成千上万粒一次性镀成,其效率大大超过人工加工,目前我国也高价从国外引进了数条此类生产线,其效益明显高于投资于设备的成本。对于合成立方氧化锆的加工:目前,自动磨削、抛光设备从 20 世纪 80 年代开发至今,几经反复,也终于问世,其效率也远高于人工加工,今后将逐渐减少对手工加工制品的依赖是必然的趋势。

又如:用焰熔法生长的红宝石和蓝宝石,其价格虽较提拉法生长的红宝石和蓝宝石便宜,但因其内部缺陷多、尺寸小,不能用作 LED 光源材

料基片,更不能用作导弹窗口材料等高科技、高附加值产品,因而即使提拉法所需设备的一次性投资较焰熔法高,但所产生的效益和利润将十倍乃至百倍高于焰熔法生产的刚玉类宝石。目前,浙江衢州市巨化集团公司下属的晶体材料厂所走的正是这样一条道路,并且得到了巨大的进展。

对于时尚饰品而言,正在不断地推陈出新。根据时尚的需求,不断地设计和制造出一批又一批新颖的更新换代产品,以满足顾客不断变化的口味,是企业得以生存、发展的关键。在这方面,浙江义乌的“新光饰品有限公司”所走的道路为我们树立了一个样板和典范。该公司现为全国最大的时尚饰品生产企业,他们已独立开发出锡-铅合金、爪链合金、铜-银合金等五大系列镶有玻璃仿钻石品、合成立方氧化锆等人工宝石 20 余类、30 多万种款式的产品,销售网络覆盖全国,产品远销海外 70 多个国家和地区。2005 年 9 月,新光饰品被认定为“中国名牌”产品。据介绍,公司现有职工 5600 人,每天仅生产使用玻璃仿钻石就达 500 万粒,仅每天把这些玻璃仿钻石品粘到饰品上的人就需要约 600 人。公司之所以取得如此巨大的成绩,重要的一点是公司拥有一支强大的设计队伍,不断地开发出新款式的饰品。走进公司的样品陈列室,人们都不能不为那精巧玲珑、琳琅满目、熠熠生辉的各种各类饰品所吸引,饰品令人目不暇接,而且价格合理,顾客盈门,产品畅销海内外。

总之,企业发展到一定规模后,要得到持续的发展,一定要高度重视自主开发创新,需投入一定的资金和精力,有一个独立的研发部门,不断地推陈出新,推出符合不断变化的市场需求,进一步引导市场需求的新产品,才能立于持续发展的不败之地。

2. 如何将我国的人工宝石产业打造成为绿色环保型产业

随着国内外对生态环保、生命健康愈来愈高的重视和要求,人们对导致环境污染的各种因素(诸如大气排放、污水排放、生活环境中的重金属污染等)要求愈来愈严,指标愈来愈高,在经济发达的欧美、日本等地尤其更甚。

在污染源中,与人工宝石行业关系密切的莫过于重金属污染。所谓重金属,是指密度在 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的金属,如金、银、铜、铅、锌、镍、钴、镉、铬和汞等共 45 种,而从环境污染角度来看,所指的

重金属,实际上主要是指汞、镉、铅、铬以及类金属砷等生物毒性显著的重金属。其中,与人工宝石行业关系最为密切的重金属是铅,例如:饰品中大量使用的玻璃质仿钻石,俗称“水钻”,其主要成分即为含铅量高达 20% 以上的铅玻璃,加入铅的目的是为了提高折射率,这种玻璃有时在市场上又称“水晶玻璃”,可以作饰品也可以作摆件,市场销售量很大。又如,目前市场上时尚饰品中,各种镶玻璃仿钻石的金属材料制成的饰品,由于价格较金、银饰品低廉很多,且款式众多,很受大众喜爱,已大量出口至欧美各国,但饰品中主要的金属成分则是铅-锡合金,铅含量达 30% 以上。此外,在各类塑料制品中(包括玩具、饰品、包装盒等),为了抗老化脆裂,往往加入氧化铅作为增塑剂,含量在百分之几范围内。由此可见,铅在人工宝石行业中的应用是非常广泛的。

铅对人体健康的危害,是通过铅进入人体来产生作用的。铅可以通过皮肤接触和口腔、呼吸道进入人体,铅能与多种器官亲和,对神经、血液、消化道、心脑血管、泌尿道等多个系统造成损害,严重影响人体新陈代谢。它堵塞金属离子代谢通道,造成低钙、低锌、低铁,且导致补充困难。体内的铅靠人体自身排除是很慢的,在不继续接受铅污染的条件下,骨骼内的铅要经过 20 年才能排除一半。因此铅中毒损害人体器官是终身的,不可逆的。

在人工宝石及饰品的生产企业中,铅主要是以粉尘和烟雾的形式通过呼吸道和消化道进入人体的;对消费者来说,主要是通过皮肤接触进入人体。铅进入人体后即进入肝脏,小部分由胆汁排入肠内,随粪便排出体外;另一部分则进入血液,随血液先分布在各个组织里,以肝、肾中含量最高,随后以不溶于水的磷酸铅形式沉淀在骨骼和头发等处。急性铅中毒临床表现为恶心、呕吐、腹绞痛和便秘等胃肠道症状。慢性铅中毒,患者早期症状是乏力,肌肉、关节酸痛,腹痛和神经衰弱症状等,随着病情加重,还可出现贫血、腹绞痛、胃下垂、肾功能衰退等更严重的症状。此外,高浓度铅接触还会引起女性不孕、流产、死产,还可由母体经胎盘、乳汁传递给胎儿或幼儿。总之,铅对人类健康的影响十分严重,危害巨大。因此,国内外已将铅列为对人体健康危害最大的四种重金属之一。从 2006 年 7 月 1 日起,欧盟开

始执行在 2003 年就制定出的标准和法律;在家用电器、玩具、焊接材料、时尚饰品乃至电脑中,禁止使用含铅等六类超标的有害重金属材料,这一法律称为 ROHS 标准,又称为 ROHS 环保指令或无铅指令认证,该指令主要针对的是电气和电子类产品,但也包括玩具、钟表及体育用品等。这就意味着从此之后,大量的机、电产品以及含铅的人工宝石及时尚饰品等将不再允许从我国出口至欧洲。据估计,对我国出口至欧洲产品金额的损失可能高达 560 亿美元。其中自然包括人工宝石及其深加工制品,因为出口的饰品中相当一部分是销往欧盟的。

除了重金属污染外,在人工宝石及时尚饰品行业中,还存在其他的污染源,如电镀中还采用有毒的氰化物,磨制宝石中的粉尘污染,磨削废料的倾倒污染,等等。由此可见,如何将我国的人工宝石行业打造成绿色环保型行业,是一项刻不容缓的任务。它不仅关系到人民的健康,还直接影响到产品的生产、销售和出口,是关系到企业生存的大问题。

为此,首先应当进行的工作是与国际接轨,根据我国国情和国内有关的法律、政策及标准,制定出相应的行业标准和国家标准,同时也应制定出相应的检测方法和标准,以及产品标志等。当然,更重要的仍然是如前所述的,建立自己的创新、开发机制,不断开发出新的绿色环保型产品,例如,开发饰物用低熔点金属,用不含铅的锡-铜-锌或锡-铜-银系合金来代替,等等。

3. 如何将人工宝石产业构建成为循环经济产业链的重要组成部分

为了使我国的人工宝石产业能成为不断壮大的可持续发展产业,除了市场需求这一第一要素外,如何尽可能促使其融入我国的循环经济产业链也是十分重要的。例如:对于人工宝石的晶体材料生产,诸如红宝石、蓝宝石、合成立方氧化锆、尖晶石等,都是高能耗产业,在能源紧张的今天,注定会受到能源价格的制约。因此,国内外纷纷将上述晶体生长企业迁往低能源价格的地点,但这还不能构成循环经济,还要独辟蹊径,在这方面做得较好的企业可以福建屏南县的鑫磊晶体材料公司(简称鑫磊公司)为例:该公司附近的某化工厂生产时排出大量有毒的废氯化氢气,过去一段时间一直向大气排放,污染十分严重,被列为全国“十大污染案例”之一,鑫磊公司与中

国科学院大连化学物理研究所合作,将废气分解成可回收的氯气和氢气,每年可消除相当于 2t 左右剧毒的氯气,并回收成可利用的含氯化物。回收的可燃烧的氢气约 3000 万立方米/年,约折合成年生产 1.65 亿千瓦·时的电能,相当于年生产 300t 焰熔法红宝石(或蓝宝石)晶体所需能耗,既消除了污染,又获得了大量低价能源,所创年产值可达 1.5 亿元人民币左右。所生产的刚玉系列晶体除作为人工宝石外,还可进一步作为节能灯 LED 基片晶体的原材料,从而构成一条循环经济的生产链。目前,鑫磊公司已被福建省和国家发改委列为循环经济产业的典型和样板。

同样,磨制宝石的废弃粉料如果任其随便丢弃和排放,也会成为污染源。目前,我国环保卫生部门正就土壤和河流中的难分解微细颗粒物的含量,诸如 SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 等制定防污染限量标准,因此,如何回收利用磨制大量人工宝石过程中所留下的废弃粉料,必然是重要的课题。实际上,废弃的各类粉体,虽然是以各种磨削中废料的混合物,成分复杂,但仍然是以无机氧化物为主,有机物质只占少数,只要在 800°C 以上高温煅烧,有机物即可全部去除。剩余粉料经磨机反复研磨,即可达到超微细粒度,可以用作为:①远红外线保暖纤维或泡沫塑料、远红外陶瓷甚至美容化妆品的主要原料;②工业上的隔热保温材料;③建筑材料中隔热涂料原料。其价格随着粒度的减小而增加,最高可到 200~300 元/千克。

三、人工宝石专业委员会今后在人工宝石产业中的定位和作用

人工宝石专业委员会是中宝协下属的分支结构,根据中宝协章程,在新一届委员会成立后的未来几年内,将着重抓如下的几项工作:

1) 继续加强与国内外人工宝石行业内同仁们的联系,做好为广大企事业单位的相关服务工作,诸如收集、统计、分析、发布行业信息等。

2) 积极组织并参与品牌培育和推荐工作。

3) 配合国家的有关职能部门,制定出有关产品的各种质量标准和规范。

4) 积极协助并组织对需要帮助的企业进行技术改进、人员培训、科普教育方面的技术服务工作。

5) 做好桥梁和纽带作用,组织商贸洽谈会,组织国内企业参与国际市场竞争。

人工宝石研究的发展

张道标

一、人工宝石研究和发展历程

人工宝石的研究,自15世纪埃及制作含铅玻璃宝石开始,至今已有六七百年的历史了。开始阶段,由于科学技术还没有充分发展(直到19世纪末),它的进展是比较缓慢的,还是以无色的和彩色玻璃制品为主。从1902年法国 Auguste Verneuil 首先用焰熔法合成红宝石和蓝宝石起,人工宝石的发展进入了一个新阶段,到1907年焰熔法合成红宝石每年可生产500万克拉,发生了里程碑性的转折,接着研究成功的合成宝石一个接着一个展现出来,人工宝石的研制进入了一个突飞猛进阶段。

1908年首次合成单晶水晶,到1920年已为电子工业大规模生产无双晶的单晶水晶。同时也生长了一些彩色水晶并产业化。

1920年合成了无色、红色和蓝色的尖晶石。

1948年合成了金红石单晶。

1955年合成了钛酸锶单晶。同年美国通用电气公司首次合成了细粒(0.15mm)状的钻石晶体。往后他们不断致力于研究大颗粒钻石。1970年首次成功合成了宝石级钻石。

1960年研制成功人造无色的和绿色的钇铝石榴石(YAG)。随后又研制出人造的钆镓榴石晶体(GGG)和合成金绿宝石。

1960年后的几年里,发展了助熔剂法和水热法,合成了大颗粒的祖母绿晶体和红宝石晶体。

1976年苏联合成了大块立方氧化锆宝石,是

一种较好的钻石代用宝石,研制成功之后迅速投产,并飞速发展,已形成一个产业。

20世纪80年代后期,玻璃仿金绿宝石猫眼由美国 Calhag 公司研发成功。随后在我国快速发展,并形成了玻璃猫眼产业,年产近1200t。

截至20世纪80年代,世界上重要的名贵宝石都可以人工合成。这些人工宝石晶体的原料制造、晶体生长的方法和工艺,都相继建立了配套的生产条件,特别与科技、经济和国防有关的合成宝石都有一定量的生产规模。如合成钻石、合成蓝宝石、合成水晶、合成立方氧化锆、人造仿水晶玻璃及其产品都形成了不同规模的产业化,推动了国家的科技进步和经济的发展。

人造 YAG、人造 GGG、人造钛酸锶和合成钷酸锂、钼酸锂及金红石等宝石晶体主要用于电子技术和激光技术;在装饰方面,自从合成立方氧化锆大量面市后,它们作为仿钻石的作用逐渐降低,因为这些宝石晶体相对于合成立方氧化锆的性价比低了很多,所以已经淡出宝石市场。但它们在电子技术和光电子技术方面的应用仍在飞速发展,并且人们还在不断探索和合成出许多新的晶体。

虽然许多名贵宝石都已合成出来,但按宝石的质量指标来说还是不尽如人意的,因为它与天然宝石的岩相结构、生长条纹、气泡及包裹体等的差距还比较大,很容易区分出它是人工制品,还不具足够的天然宝石的品味。

作者简介:张道标,中宝协人工宝石专业委员会第一、二届副主任委员,第三届高级顾问,原中国科学院上海硅酸盐研究所晶体研究室主任,研究员。

二、近十几年来人工宝石研究进展

近十几年来人工宝石的研究工作基本分为两大类：一类是装饰用的；另一类是用于科技工程系列的。装饰用人工宝石方面的研究，基本上是围绕着提高各种合成宝石质量，着重仿真和逼近天然宝石来进行；用于科技工程系列的宝石研究，着重于提高纯度、晶体结构完整性和大尺寸的单晶体，强调宝石的功能特性。这两类研究从研究内容和目标，技术路线和设备方面都有很大的不同。本文主要讨论装饰用人工宝石的研究进展。

1. 合成钻石取得了很大进展

大颗粒合成钻石在 1970 年由美国通用电气公司首次成功合成，后来英国、俄罗斯、南非和瑞

士等国也相继宣布合成了宝石级大颗粒钻石，但都因生产效率低，成本过高，未能进入市场，仅是实验产品而已。经过了 20 多年进行设备改进和提高生长技术后，目前美国 Gemesis 公司已成功研发出能稳定生产出 1~2 克拉大的黄色钻石和蓝色钻石(图 1)的设备和技術，并以每月生产 600 克拉的产量投放市场，每颗钻石腰部都用激光刻上 Gemesis 制造及编号，用以保障消费者权益。南非和俄罗斯等也相继宣布能生产大颗粒 1~4 克拉黄色和蓝色钻石(图 2)，并推向市场。这种稳定量产的宝石级钻石合成工艺的研发成功，标志着合成宝石级钻石有了突破性的进展，打破了过去合成宝石级钻石成本高不能进入市场的老观念。今后人工合成大颗宝石级钻石将会以更大量面市。

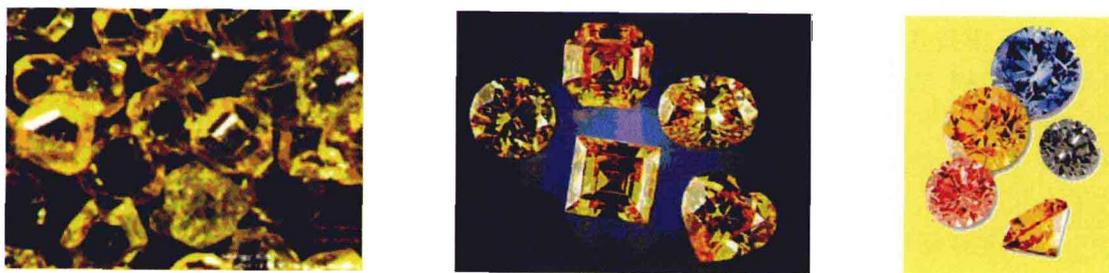


图 1 Gemesis 公司合成大颗粒黄色钻石和合成彩色钻石

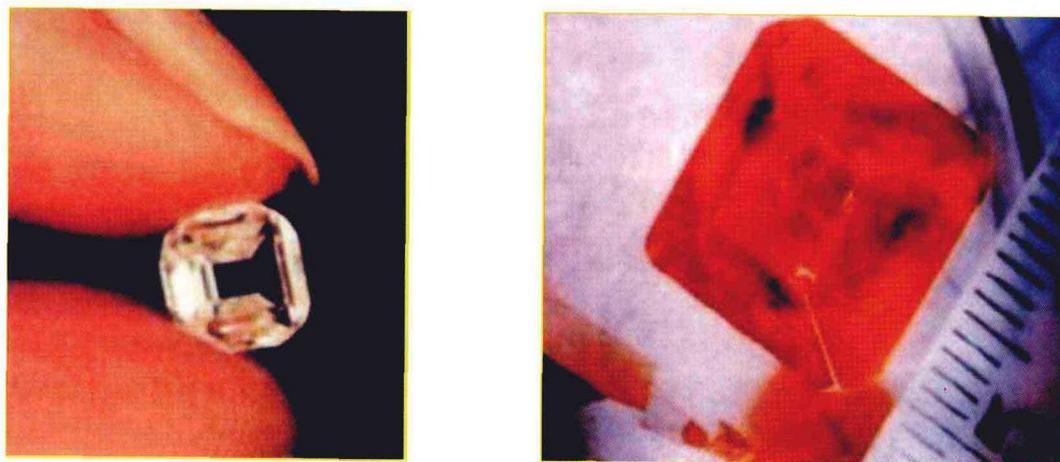


图 2 南非德拜尔公司合成的大钻石

在合成工业级金刚石方面各国都做了很大努力来提高质量和产量，常话说“没有金刚钻，不揽瓷器活。”各种刀具、切割研磨工具和地质钻探工具等都要大量使用工业级金刚石，人工合成工业级金刚石的产量已经成为衡量一个国家工业

水平高低的标志之一。现在我国合成的工业级金刚石，虽然其质量还有待提高，但产量居世界第一，年产 12 亿多克拉。

CVD 化学气相沉积法生长钻石和钻石薄膜

近十几年来，CVD 化学气相沉积法生长钻石

非常活跃,美国 Apollo 公司用 CVD 同质外延技术不仅能生长钻石单晶厚膜,也能生长单晶钻石,并已打磨出 0.25 克拉的钻石(图 3,图 4)。随着厚膜的沉积厚度增加,在不久的将来,大单晶钻石块将成为现实,这是很诱人的新技术。

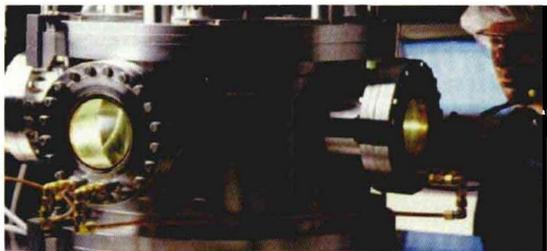


图 3 Apollo 公司 CVD 法合成钻石的炉子



图 4 Apollo 公司 CVD 法合成的 0.25 克拉钻石

2. 大颗粒合成碳硅石(莫桑石 Moissanite)

十几年来,合成碳化硅大单晶发展很快,它是宽禁带第三代半导体基片的重要材料,是生产耐高电压、耐高温、低功率损耗、大功率器件必备的基片材料,受到国家的重视和支持。目前批量生产出(75~80)mm×50mm 的晶锭,主要用于半导体工业,其中有些晶锭不符合 IT 级要求的,必然流向宝石业中。它可以打磨出很美的合成碳硅石仿钻石,比合成立方氧化锆更接近于钻石,更受人们欢迎。这是 1996 年以来合成宝石的新成员,是合成宝石的重大新进展,不过由于晶体生长技术要求高和单炉产量小,在仿钻的性价比方面远不如合成立方氧化锆,在近期内不会改变合成立方氧化锆用于仿钻石的主导地位。

3. 水热法合成红宝石、合成星光宝石和合成祖母绿宝石

十几年来在实验室开展水热法合成红宝石、合成星光宝石和合成祖母绿宝石的工作是很多的,断断续续从未停止过。首先为了更仿真,克服焰熔法和提拉法合成的红宝石有明显的弧状生长条纹,和串状气泡而开展了高温高压水热法的生长研究。水热法主要模拟天然宝石成矿的

条件,以天然宝石晶片作为晶种(这点与助熔剂法生长红宝石的自发成核是不同的)。所生长出的红宝石大块晶体,既有六角形的生长条纹,又有天然宝石岩相结构的假象,这些晶体可打磨出 5~8 克拉,甚至更大的红宝石戒面。许多国家,如俄罗斯、美国、印度、瑞士,都不断有水热法红宝石、黄色蓝宝石等上市,现在有些公司筹建 70~100mm 的耐腐蚀高压釜,拟生长 50~60mm 的红宝石,逐渐开拓出更仿真、更逼近于天然红宝石、蓝色和黄色蓝宝石,星光宝石等,创造批量生产的能力,前景是乐观的。

同样,用水热法生长合成祖母绿宝石也很成功。在美国、瑞士、俄罗斯和中国都能生长出大块祖母绿宝石,目前只是市场需求不旺,拉动有难度,所以水热法生长祖母绿晶体进展缓慢,没有投入大批量生产。

4. 用熔体提拉法、熔体泡生法和熔体热交换法研发无色蓝宝石

目前,各国研发无色蓝宝石更是突飞猛进,由于它具有红外透过率高、强度高和耐高温的特性,在国防工业上有很好的应用空间,可用作窗口材料和导弹头罩等;在光电子技术上作氮化镓(GaN)镀膜基片,是半导体照明工程的重要材料,质量要求达到 IT 级水平,需求量很大,许多国家有关公司正在努力开发。目前用提拉法可生长直径 120~200mm 的无色蓝宝石大单晶;用泡生法可生长直径 200~250mm 重 25~30kg 的无色蓝宝石(图 5);用热交换法已生长出世界上最大的蓝宝石直径 34cm 重 68kg(图 6)。我国虽有多家公司积极研发大直径蓝宝石晶体,也大有进展,但还没有量产的规模,LED 用的基片基本上还是靠进口。

5. 合成长余辉人造夜光宝石

长余辉人造夜光宝石是我国北京华隆亚阳公司在 1996 年研发成功的,命名为“庆隆夜光宝石”,已获得中国、美国、韩国等国的发明专利。它的性能优异,无放射性,余辉亮度高,时效长,优于天然“夜明珠”。已研制出颜色有绿色、蓝绿色、乳白色、红色和紫色等人造夜光玉,大块人造夜光玉可供雕刻大型工艺品。目前已大量生产,供不应求,有望形成产业化。

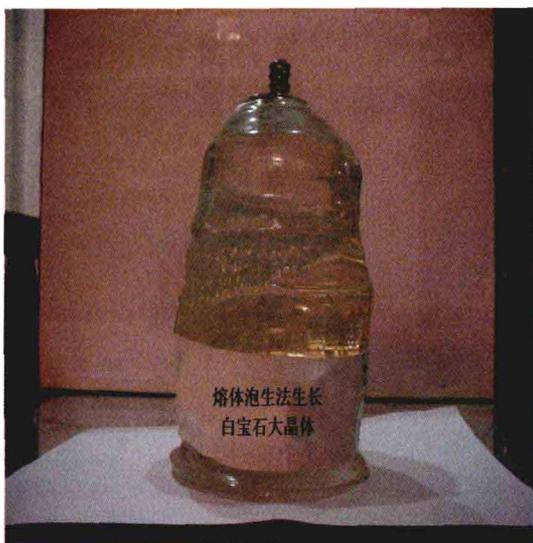


图5 熔体泡生法生长蓝宝石大晶体
直径 95mm 和 110mm, 高 150mm

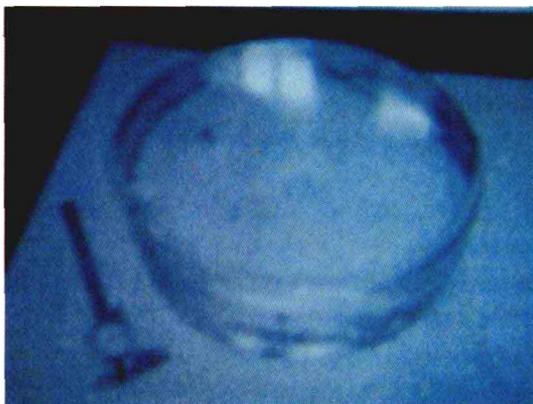


图6 热交换法生长直径 34cm 的蓝宝石

6. 合成绿松石和孔雀石

美国和俄罗斯对合成绿松石和孔雀石的研发工作,一直没有间断过。目前合成的大块孔雀石可达 8~10kg,做雕刻摆设件,有一定市场。

7. 玻璃仿宝石

玻璃仿宝石虽然很古老,但它也是不断与时俱进、不断发展的一类仿宝石。虽然它是中低档的仿宝石,但今天的玻璃饰品和工艺品比十多年前的产品要优美得多。玻璃仿钻石的“水钻”,其质量品味有较大的提高,它的市场占有率也不小。特别是在人们的装饰理念发生改变的今天,要求时尚,物美价廉,对饰品更换频繁,新颖的玻璃制品便成为首选了,例如奥地利施华洛世奇(Swarovski)铅玻璃仿水晶和仿钻石装饰系列产品,彩色玻璃和稀土玻璃的仿宝石饰品,仿猫眼

石饰品,铅玻璃工艺品、奖品、纪念品和摆设件都很时尚,很受欢迎。玻璃仿宝石已经取得了人们的认可,几年来发展得很快。

近几年研发玻璃仿钻石的“水钻”自动化生产线取得了突破性进展,它不但推进了铅玻璃仿钻石的工业化生产,还将对其他人工宝石的加工业发生重大推动作用。

由于重金属铅对人体有毒害,高铅玻璃饰品将会受到严格限制,人们正在开展研究廉价的无铅高折射率的仿水晶玻璃和降低稀土玻璃的成本,都是取代含铅玻璃的重大举措,应予重视。

三、产业化人工宝石的深化研发问题

合成钻石、合成水晶、合成碳硅石和合成大尺寸无色蓝宝石,主要用于科技工程技术上,与宝石行业的要求不同,在这里不予讨论。

1. 熔熔法合成红宝石、蓝宝石

当前熔熔法生长红宝石、蓝宝石已经达到相当大的规模,世界年产量达 1000 多吨,中国的产量为 300 多吨,占世界产量的 1/3 左右。但是晶体质量有待提高,而且生产成本仍然很高,要想把产业再向前推进,必须解决充分利用有关化工厂富余的氢、氧气体能源和努力提高单炉的日产量。

利用化工厂富余氢气,是直接改变高电耗的问题;按过去电解水获取氢,生产 1kg 红宝石要用 1100kW·h 电,由于电价提高,使生产成本很高。改用化工厂富余的氢,节电很可观。但氢气的纯化必须提高,否则影响宝石的质量和成品率。

提高单炉日产量的研发内容是指,改变设备结构和生产工艺。在目前单炉日产 6 个 70~80g 的红宝石产量的基础上把晶体的直径稍为加大,晶体的长度加长,如炉膛加大,提高炉子的保温能力,适当扩大气体喷嘴口径和供气的稳定性,改善火焰温度分布,提高原料纯度和细度等措施,这是研发工作的重要内容,是一个系统工程的研究,创新有空间,有望提高晶体质量和提高单炉日产量 2 倍左右,可见潜力很大,值得重视,特别是产品要与市场要求密切结合。

2. 合成立方氧化锆的深化研发

合成立方氧化锆在我国已形成产业,当

前产量居世界首位。由于市场价格比较低,厂家承受压力较大。

当前应该重视研发附加值大的新品种,减少一些低值产品的生产。产品的颜色很重要,祖母绿色的、伦敦蓝色的、海蓝色的和胭脂红色的合成立方氧化锆都是很受欢迎的,而且它们的价格也高些,所以研发人们喜爱的新色调的立方氧化锆是引导合成立方氧化锆生产不断发展的课题,因为立方氧化锆的折射率高、色散大、硬度高,且易于规模生产,特别是性价比高,远非其他人工宝石所能比拟的,在这个基础上引入人们喜爱的颜色,必然会长盛不衰。



图7 祖母绿色的 YZrO_2

合成立方氧化锆生产是用电大户,用电问题一直困扰着生产厂家,把生产厂搬到有低价电的偏远山区,是暂时可行的办法,但终不是长久之计。研究降低单产电耗是不容忽视的问题,早期生产的电耗约 $200\text{kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 晶体,近期电耗降至约 $80\text{kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 晶体。现在有望降低到低于 $60\text{kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 晶体,降低电耗是许多因素的综合结果,设备的改革,特别是采用晶体管高频发生器有重要作用。

参考文献

- 何雪梅,沈才卿. 2005. 宝石人工合成技术. 北京:化学工业出版社.
- Chandra P. Khattak, Frederick Schmid. 2001. Growth of world's largest sapphire crystals. *Journal of crystal growth*, 225, 572~579.
- Geology*, 198B, Lesson 9; Synthetics and simulants. http://www.bwsmigel.info/Lesson_9/DE_Synthetics_Simulants.html
- Synthetic and Simulant, <http://www.gemscape.com/html/simulants.htm>