CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP ĐÁ QUÝ NHÂN TẠO

• TS. Nguyễn Thúc Bội Huyên(*), ThS. Hồ Thị Ngọc Sương(*),
Phan Thị Hồng Thủy(**), Lê Ngọc Huyên(**)

Tóm tắt

Một số đá quý nổi tiếng, có giá trị trên thế giới như kim cương (C), ruby (Al_2O_3:Cr) và emerald ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$:Cr) do có độ trong suốt cao, độ cứng lớn và màu sắc đẹp... Tuy nhiên giá thành của đá quý thiên nhiên vẫn còn cao, chưa đáp ứng nhu cầu tiêu thụ ngày càng lớn của thị trường. Vì vậy, các nhà khoa học đã và đang tìm những phương pháp chế tạo đá quý từ nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau. Đá quý nhân tạo rất gần với đá quý thiên nhiên về cấu trúc tinh thể và thành phần hoá học do đó loại đá quý này ngày càng được ưa chuộng trong ngành chế tạo đồ trang sức. Trong phạm vi của bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày một số phương pháp thông dụng nhất để tổng hợp đá quý nhân tạo.

Từ khoá: Đá quý nhân tạo, ruby, emerald, phương pháp tổng hợp.

1. Đặt vấn đề

Trong tự nhiên có khoảng 4.000 khoáng được biết đến, trong đó chỉ có khoảng 50 loại được xem là đá quý. Các khoáng này có kích thước và chất lượng đạt yêu cầu để gia công cắt gọt và thành hình đá quý. Những khoáng khác với bề mặt đẹp về màu sắc, cấu trúc hoặc có hoa văn được gọi là đá trang trí. Đá quý được tạo thành trong ba loại đá chính sau: đá lửa, đá trầm tích và đá biến chất. Phương pháp khai thác tùy thuộc vào từng loại đá quý, tính chất quang học, lý học và các điều kiện khác.

Đá quý rất có giá trị bởi vẻ đẹp, độ bền và tính quý hiếm, đặc biệt để làm trang sức như kim cương, ruby, sapphire... Thành phần chính của đá quý là đơn tinh thể, bên cạnh đó cũng tồn tại những loại đá quý với cấu trúc vô định hình như đá opal [8]. Các khoáng tự nhiên có chất lượng cao ngày càng trở nên khan hiếm. Do nhu cầu và giá trị của đá quý trong lĩnh vực trang sức ngày càng tăng đã thúc đẩy con người tìm kiếm nhiều phương pháp để tổng hợp chúng. Đá quý nhân tạo và đá quý tự nhiên có cùng thành phần và cấu trúc tinh thể. Sự sao chép lại vẻ đẹp của đá quý tự nhiên là mục đích chính của nhiều nhà khoa học.

Một số phương pháp tổng hợp đá quý lần lượt ra đời như phương pháp Verneuil, phương pháp flux và phương pháp thuỷ nhiệt... Các loại đá quý được tổng hợp nhiều nhất là ruby, sapphire, kim cương, emerald, spinel và opal. Tinh thể ruby được tổng hợp theo phương pháp flux bởi nhà khoa học Gaudin năm 1837. Phương pháp tổng hợp tinh thể emerald được phát triển vào năm 1888 bởi hai nhà khoa học Hautefeille và Perrey. Phương pháp sử dụng ngọn lửa được phát triển vào năm 1902 bởi Verneuil. Phương pháp kéo từ hợp chất nóng chảy được phát minh vào năm 1918 bởi Czochralski. Kim cương được tổng hợp lần đầu tiên vào năm 1955 bởi Bundy và cộng sự [8]. Nhiều loại đá quý như tinh thể spinel ($MgAl_2O_4$) và rutile (TiO_2) cũng đã được tổng hợp.

Hiện nay, đá quý tổng hợp có một thị trường rộng lớn, chúng cũng được dùng nhiều trong lĩnh vực điện tử. Sự phát triển tinh thể emerald bởi phương pháp flux đã tạo nên bộ sưu tập về đá quý nhân tạo. Hầu hết các phương pháp trên đều được thực hiện ở áp suất và nhiệt độ cao hay ở những điều kiện đặc biệt khắc nghiệt khác.

Đá quý nhân tạo hiện luôn là đề tài thu hút sự chú ý của rất nhiều nhà khoa học, địa chất học và ngọc học trên thế giới, với mong muốn có thể thay thế được nguồn đá quý tự nhiên. Tại Việt Nam, hầu hết các tập đoàn đá quý nổi tiếng hay các công ty đá quý vừa và nhỏ chỉ dừng lại ở việc khai thác và gia công đá quý tự nhiên, còn các loại đá quý nhân tạo thường được nhập từ nước ngoài như Pháp, Mỹ, Brazil và Ấn Độ... Thị trường đá quý nhân tạo còn phụ thuộc nhiều vào nước ngoài vì việc sản xuất đá quý nhân tạo tại Việt Nam vẫn còn hạn chế.

(*) Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Thành phố Hồ Chí Minh.
(**) Sinh viên, Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Thành phố Hồ Chí Minh.

2. Các phương pháp tổng hợp

2.1. Phương pháp flux

Đây là phương pháp được sử dụng rộng rãi để tổng hợp đá quý, có thể đạt được với thiết bị đơn giản. Nguyên lý phương pháp là tinh thể kết tinh ở nhiệt độ thấp hơn điểm nóng chảy của nó. Chất trợ dung "flux" là chất có nhiệt độ nóng chảy thấp, khi đưa vào hỗn hợp phối liệu sẽ có khả năng làm giảm nhiệt độ nóng chảy của phối liệu. Ở nhiệt độ thường chất trợ dung là chất rắn, khi nóng chảy đóng vai trò như dung môi có thể hoà tan các nguyên liệu khác. Các nguyên liệu này sau khi hòa tan vào "flux" sẽ kết tinh lại ở nhiệt độ thích hợp.

Phối liệu bao gồm "flux", chất tạo kết tinh cùng với nguyên liệu tạo màu được trộn đồng nhất với nhau, sau đó được đem nung ở nhiệt độ cao để chúng hòa tan hoàn toàn vào nhau. Sau một thời gian để dung dịch nóng chảy đồng nhất với nhau, nhiệt độ sẽ được hạ dần và hỗn hợp nóng chảy được lưu ở nhiệt độ thích hợp hoặc bởi sự bay hơi của flux, mầm tinh thể sẽ lớn lên [7], [8]. Khi tổng hợp tinh thể bằng phương pháp này thường dùng nồi nấu bằng platin để tránh phản ứng xảy ra giữa "flux" và nồi [8], [10]. Các "flux" chủ yếu là: MoO_3, Li_2O-MoO_3, MoO_3-B_2O_3, PbO-MoO_3, Li_2O-WO_3, PbO-WO_3, PbO-PbF_2, V_2O_5...

Trong phương pháp flux sử dụng ba kỹ thuật chính là:

Kỹ thuật làm nguội chậm: Khi làm nguội chậm, dung dịch sẽ đạt trạng thái quá bão hòa, từ đó sẽ xuất hiện kết tinh. Tốc độ làm nguội càng chậm thì tinh thể kết tinh càng lớn, tốc độ làm nguội thường là từ 1 - 10^0C/h. Độ lớn tinh thể có thể đạt được vài milimet.

Kỹ thuật bay hơi từ "flux": Sự bay hơi của "flux" được thực hiện ở điều kiện đẳng nhiệt. Sự phát triển tinh thể xảy ra theo sự bay hơi của "flux".

Kỹ thuật gradient nhiệt độ: Dung dịch chất nuôi thì được giữ ở vùng nóng hơn. Bằng sự đối lưu tự nhiên hay cưỡng bức, dung dịch sẽ chảy đến vùng nguội hơn, nơi mầm tinh thể có mặt, lúc này dung dịch trở nên quá bão hòa và tinh thể phát triển lên từ mầm tinh thể.

Theo tác giả Pei Lun Lee [6], ở điều kiện nhiệt độ là 1200^0C và thời gian lưu là 20 giờ, sau đó làm nguội đến 800^0C với tốc độ làm nguội 5^0C/h trong lò điện sẽ thu được tinh thể emerald có kích thước 0,8 0,5x0,5 mm^3. Theo tác giả S. N. Barilo và cộng sự [10], để đạt được tinh thể emerald nặng 6,54 g ông đã sử dụng phương pháp flux, tinh thể phát triển trong nồi nấu có đường kính là 70 mm và chiều cao là 70 mm với điều kiện nhiệt độ nóng chảy là 1152^0C, làm nguội đến 1132^0C với tốc độ 1 - $1,6^0$C/ngày, thời gian quá trình 20 ngày.

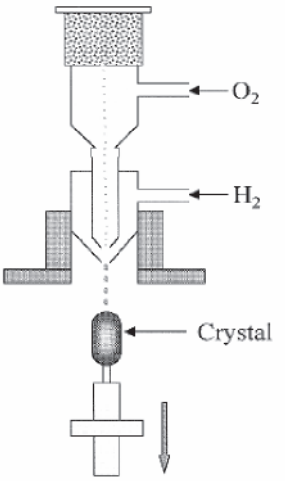
Dùng phương pháp flux tinh thể có thể phát triển tự do. Tuy nhiên tinh thể tạo ra có độ tinh khiết không cao, tốc độ phát triển chậm, phải làm việc ở nhiệt độ cao và không có quy tắc chặt chẽ để chọn "flux". Phương pháp flux là phương pháp phổ biến nhất hiện nay để sản xuất emerald. Công ty Shinkosha ở Nhật Bản đã thành công khi sản xuất emerald theo phương pháp này.

2.2. Phương pháp Verneuil

Phương pháp này còn gọi là phương pháp ngọn lửa, là một trong những phương pháp lâu đời nhất để sản xuất các oxit chịu lửa. Đây là phương pháp có giá trị kinh tế cao để tổng hợp đá quý, được Verneuil phát minh vào năm 1902 [7], [8].

Nguyên lý làm việc của phương pháp được mô tả trên Hình 1. Phương pháp này sử dụng nguyên liệu ban đầu là bột Al_2O_3 tinh khiết hoặc các oxit khác tuỳ thuộc vào sản phẩm cần tổng hợp. Các oxit màu được thêm vào để tạo ra sắc màu cho đá quý là Cr_2O_3, Fe_2O_3...

Quá trình hình thành tinh thể được diễn ra trong một thiết bị đặc biệt. Bột nguyên liệu từ buồng cấp liệu rơi xuống vào buồng đốt. Tại đây, nguyên liệu bị nóng chảy trong ngọn lửa của hỗn hợp khí oxy và hydro (khoảng 2200^0C) với điểm nóng chảy rất cao. Bột nguyên liệu nóng chảy và hình thành nên những hạt nhỏ trên bề mặt tinh thể giống. Lúc này tinh thể sẽ phát triển lên từ tinh thể giống để thành tinh thể thực thụ. Tinh thể hình thành nên bởi phương pháp này có dạng hình trụ [8].



Hình 1. Nguyên lý phương pháp Verneuil

Theo tác giả F. Barvinchi và cộng sự [1], tinh thể sapphire thu được khi sử dụng phương pháp Verneuil. Bột alumina nóng chảy trong thời gian ngắn (điểm nóng chảy 2050^0C) tùy thuộc vào ngọn lửa oxy và hydro, nhiệt độ cao nhất của ngọn lửa này quanh nhiệt độ 3000^0K. Theo tác giả Shuji Oishi [8], ruby tổng hợp từ phương pháp Verneuil có thể có đường kính khoảng 20 mm và chiều cao 80 mm.

Phương pháp Verneuil dùng để sản xuất ra các loại đá quý như ruby, sapphire, star ruby và star sapphire cũng như spinel, rutin... Công ty Shinkosha tại Nhật Bản cũng đã thành công trong việc sử dụng phương pháp này để sản xuất đá quý nhân tạo ruby và sapphire [8]. Phương pháp Verneuil có ưu điểm là không tốn nồi nấu, sản phẩm đá quý tạo ra là tinh thể hình trụ, kích thước lớn hơn so với các phương pháp khác. Tuy nhiên có điểm bất lợi là khó điều khiển tỉ lệ giữa H_2/O_2 và tinh thể dễ bị vỡ dưới tác dụng gradient nhiệt độ [7], [8].

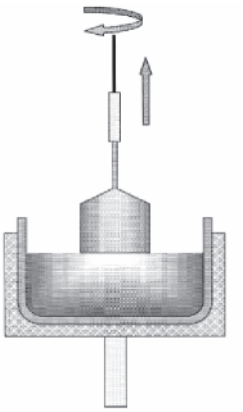
2.3. Phương pháp Czockralski

Phương pháp này được Czockralski tìm ra năm 1918. Đây là phương pháp phổ biến để chế tạo tinh thể đá quý.

Nguyên lý phương pháp được mô tả ở Hình 2. Nguyên liệu được nấu chảy trong nồi nấu, tinh thể giống được nhúng trực tiếp vào hỗn hợp nóng chảy đồng thời xoay tròn quanh trục của mình nhờ vào bộ phận cơ học để đạt được sự đối xứng và có tác dụng khuấy trộn hỗn hợp. Trong quá trình kết tinh, nồi đựng pha lỏng cũng xoay ngược chiều với tinh thể. Trong phương pháp này quá trình phát triển của tinh thể diễn ra đồng thời với việc kéo thanh tinh thể giống ra khỏi nồi.

Phương pháp Czockralski có vai trò quan trọng trong sản xuất vật liệu bán dẫn silicon. Sử dụng phương pháp này có thể sản xuất ra tinh thể silicon với đường kính 300 mm và cân nặng 300 kg [3], [7] dưới nhiệt độ 1413^0C của khí argon. Những tinh thể germanium, oxit kỹ thuật và những tinh thể fluoride như garnet, niobate, tantalate, silicate, vanadate cũng được sản xuất chủ yếu bởi phương pháp này [7], [8].

Dùng phương pháp Czockralski có thể chế tạo tinh thể lớn trong một thời gian ngắn. Tuy nhiên phương pháp này đòi hỏi kỹ thuật cao, kiểm soát áp suất rất khó khăn, thiết bị rất đắt tiền.



Hình 2. Nguyên lý phương pháp Czockralski

2.4. Phương pháp định hình tinh thể (Shaped crystal growth)

Phương pháp này dùng để sản xuất tinh thể có hình dạng như bản mỏng, que, ống, sợi. Phương pháp này có giá trị cao hơn phương pháp Czockralski [7]. Phương pháp định hình tinh thể dùng hai thanh khuôn tiếp xúc với chất lỏng, chất lỏng được kéo lên trên khoang hẹp giữa hai thanh khuôn. Khi tinh thể giống được nhúng vào chất lỏng, mặt khum được hình thành. Chất lỏng hóa rắn dính vào tinh thể giống khi kéo lên. Từ đó, mức chất lỏng giữa khuôn cũng lên theo.

Phương pháp này còn được gọi là phương pháp Stepanov hay phương pháp EFG (edge-de-

fined film-fed growth). Trong trường hợp sản phẩm là tinh thể sợi thì được gọi là phương pháp micro pulling down (μPD) bởi vì tinh thể sợi có đường kính chỉ bằng vài trăm micron [7].

Theo tác giả Ye. V. Kryvonosov và cộng sự [5], thanh tinh thể sapphire đạt được với đường kính là 14 mm và dài 800 mm khi tổng hợp bằng phương pháp EFG với nồi là Mo và khí đốt là argon. Theo tác giả V. N. Kurlov và cộng sự [4], những ống sapphire tổng hợp được theo phương pháp này có đường kính đạt khoảng 85 mm với tốc độ kéo từ 15 - 40 mm/h.

2.5. Phương pháp thủy nhiệt (Hydrothermal method)

Phương pháp thủy nhiệt được biết đến trước năm 1930, tuy nhiên vào năm 1960 mới được phổ biến. Đầu tiên, phương pháp này dùng để kết tinh SiO_2. Sau đó, nó được nghiên cứu mở rộng.

Nguyên lý phương pháp là tinh thể phát triển lên từ dung dịch có dung môi là nước dưới điều kiện nhiệt độ khoảng 400^0C và áp suất cao (170MPa) [7]. Nguyên liệu đầu vào được dùng là những hạt quắc nhỏ được đặt dưới đáy nồi áp suất và những mầm tinh thể quắc thì lơ lửng trên vùng phát triển. Sau đó, dung dịch bazơ loãng (NaOH 0,5 M) được thêm vào làm môi trường để tinh thể phát triển. Dưới tác dụng của nhiệt độ và áp suất, môi trường và thời gian phù hợp tinh thể sẽ dần phát triển lên.

Tốc độ phát triển của tinh thể trong phương pháp thủy nhiệt rất chậm, đôi khi còn tồn tại H_2O hoặc ion OH^- trong tinh thể. Tuy nhiên phương pháp này dễ thực hiện, sử dụng thiết bị đơn giản, tuy nồi áp suất đắt tiền nhưng tuổi thọ rất cao [8].

Phương pháp thủy nhiệt được dùng để tổng hợp SiO_2, ngoài ra cũng thích hợp để tổng hợp các tinh thể khác như tinh thể emerald, berlinite ($AlPO_4$), calcite ($CaCO_3$) và zincite (ZnO) [8].

2.6. Phương pháp HPHT (High Pressure high temperature)

Phương pháp HPHT thích hợp dùng để tổng hợp kim cương. Kim cương nhân tạo có thể tổng hợp trong điều kiện nhiệt độ 1700^0K và áp suất 5,5GPa. Kích thước kim cương có thể đạt được từ 1 - 10 mm theo phương pháp này [9].

Những đá quý tổng hợp có thành phần tinh thể như đá tự nhiên và được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Đơn tinh thể chính và các phương pháp tổng hợp

Đá quý	Khoáng	Công thức hóa học	Phương pháp
Kim cương	Diamond	C	Áp suất cao
Emerald, Aquamarine	Beryl	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	Thủy nhiệt, "flux"
Quartz	Quartz	SiO_2	Thủy nhiệt
Ruby, Sapphire	Corundum	Al_2O_3	Verneuil, Czochralski, thủy nhiệt, "flux"

Ngoài những phương pháp chính trên, người ta còn sử dụng nhiều phương pháp khác như phương pháp nóng chảy vùng, phương pháp kết tinh từ pha hơi... để tổng hợp đá quý. Tuy nhiên các phương pháp này chưa phổ biến.

3. Kết luận

Nhìn chung, các quá trình tổng hợp đá quý nhân tạo đều được thực hiện trong những điều kiện đặc biệt, sử dụng thiết bị phức tạp và đắt tiền. Ngoài ra các nguyên liệu đòi hỏi độ tinh khiết cao do vậy sản phẩm tạo ra có giá trị cao. Đá ruby, sapphire có thể dùng những phương pháp như Verneuil, Czokralski, hydrothermal, flux để tổng hợp, còn đá emerald thì dùng phương pháp hydrothermal, flux... thì thích hợp hơn. Do đó tùy theo sản phẩm mà lựa chọn phương pháp tổng hợp thích hợp, cho sản phẩm có giá trị cao và kinh tế nhất./.

Tài liệu tham khảo

[1]. S. N. Barilo et al. (1999), "Controlled crystallization of emerald from the fluxed melt", *Journal of Crystal Growth,* (198/199), p. 716-722.

[2]. Floricica Barvinschi et al. (1999), "Modelling of Verneuil process for the sapphire crystal growth", *Journal of Crystal Growth*, (198), p. 239-245.

[3]. Jochen Friedrich et al. (2015), "Czochralski Growth of Silicon Crystals", *Handbook of Crystal Growth,* (second edition), p. 45-104.

[4]. V. N. Kurlov, B. M. Epelbaum (1998), "EFG growth of sapphire tubes up to 85 mm in diameter", *Journal of Crystal Growth*, (187), p. 107-110.

[5]. Ye. V. Kryvonosov (2005), "Growth of long sapphire crystals of optical quality", *Journal of Crystal Growth*, (275), p. 691-696.

[6]. Pei lun Lee (2011), "Effects of Cr^{3+} impurity concentration on the crystallography of synthetic emerald crystals", *Journal of Crystal Growth*, 324 (1), p. 263-267.

[7]. G. Muller, J. Friedrich (2005), "Crystal Growth, Bulk: Methods", *Science and Technology*, (2005), p. 1866-1873.

[8]. Shuji Oishi (2003), *Crystal Growth of gemstones*, Department of Environmental Science and Technology, Shinshu University, Japan, p. 561-580.

[9]. Hitoshi Sumiya (2014), "HPHT Synthesis of Large, high - quality, single crystal diamond", *Comprehensive Hard Materials*, (3), p. 195-215.

[10]. J. Q. Yan (2015), "Flux growth utilizing the reacting between flux crucible", *Journal of Crystal Growth*, (416), p. 62-65.

GEMSTONES SYNTHESIZING METHODS

Summary

Diamond (C), ruby (Al_2O_3:Cr), and emerald ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$:Cr) are well-known gemstones around the world, and highly valued for their transparency, hardness and beauty. However, gemstones are still expensive for the increasing market demands. Thus, many scientists have been searching different methods to synthesize gemstones from various materials. Synthesized gemstones and the natural ones are of virtually the same chemical composition and crystal structure. That is why the synthesized gemstones are increasingly used for human ornamentation. In this paper, we present some of the most found methods to make synthesized gemstones.

Key words: Synthesized gemstones, ruby, emerald, synthesizing methods.