

SA VULCAIN GEMS TECHNOLOGY

Auteur : Grégory CHAFFARD



Recristallisation par tirage Czochralski de cristaux naturels de corindon. Etude préliminaire relative aux traitements thermiques des pierres.

Avril-Juillet 2001
CEA de Grenoble
LETI/DOPT/SCOPI/LCDO

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier particulièrement mon tuteur de stage, Maurice COUCHAUD pour tous ses conseils, sa disponibilité et sa bonne humeur.

Merci à Bernard FERRAND d'avoir accepté ce stage au sein de son équipe et d'avoir pris au sérieux ce projet un peu particulier.

Merci à Gérard BASSET pour tous ses conseils quant à l'utilisation du four Astro.

Enfin, merci à tous les membres de l'équipe du M23 et du C4, que je ne citerai pas pour être sûr de n'oublier personne, pour m'avoir accueilli chaleureusement et pour m'avoir fait connaître une partie du merveilleux monde des cristaux.

Préambule

Tout au long de ce rapport, le terme *corindon* se rapporte à tous les types de rubis et de saphirs. Les corindons dont la couleur apparente est le rouge sont appelés rubis. Tous les autres corindons sont appelés saphirs suivi de l'adjectif de couleur qui convient : saphir bleu, saphir jaune, etc. Le terme *padparascha* est caractéristique d'une couleur très particulière et très rare. Aucune description précise et sans ambiguïté n'existe, mais il s'agit d'un rose additionné d'une touche d'orange. En cinghalais, *padparascha* signifie "fleur de lotus".

1	Introduction	5
2	Cadre du projet	6
2.1	Travail au CEA	6
2.2	Présentation du projet global	7
2.3	Le marché des saphirs et des rubis	8
3	Théorie	10
3.1	Les corindons	10
3.2	Origine de la couleur des corindons	11
3.3	Tour d'horizon des publications et des traitements déjà connus	13
3.3.1	Réduction du voile et de l'aspect soyeux des corindons	13
3.3.2	Développement de la couleur bleue	15
3.3.3	Eclaircissement de la teinte bleue	16
3.4	Les saphirs et rubis diffusés	17
3.5	Préparation des pierres avant traitement thermique	19
3.5.1	Traitements chimiques	19
3.5.2	Traitements mécaniques	19
3.5.2.1	Sablage	19
3.5.2.2	Concassage	19
4	Moyens mis en œuvre et travail réalisé	21
4.1	Caractérisation	21
4.2	Moyens mis en œuvre	23
4.2.1	Etalonnage	23
4.2.2	Schéma simplifié du four de recuit Astro	25
4.3	Nettoyage des pierres	26
4.3.1	Nettoyage chimique	26
4.3.2	Nettoyage mécanique	27
4.4	Préparation des échantillons	28
4.5	Différents recuits et leurs résultats	29
4.5.1	Recuits neutres	30
4.5.2	Recuits oxydants	31
4.5.3	Recuits réducteurs	32
5	Conclusion et perspectives	33
6	BIBLIOGRAPHIE	34
7	ANNEXES	35

1 Introduction

Mon stage dans le cadre du Projet de Fin d'Etudes s'est déroulé sur une période de quatre mois dans le Département d'OPTronique du LETI. J'étais rattaché au Laboratoire Composants et Dispositifs Optroniques du Service Composants Optroniques pour Périphériques et Interfaces (voir organigramme en annexe).

Le but de cet étude a été de déterminer l'influence des impuretés dans des cristaux naturels de corindons. L'immense majorité des saphirs et des rubis commercialisés sont traités thermiquement, souvent de manière artisanale. Il s'agissait donc, avec une approche scientifique, de comprendre les phénomènes régissant la couleur et la qualité des corindons pour tenter de proposer des procédés visant à améliorer la valeur marchande de ces pierres précieuses.

La première partie de ce rapport est consacrée à une présentation générale des corindons et s'appuie principalement sur des publications récentes. Elle présente également quelques traitements thermiques déjà existant, qui sembleraient adaptés aux pierres traitées.

La deuxième partie, plus expérimentale, met en exergue les moyens mis en œuvre lors de cette étude, les résultats obtenus, ainsi que les perspectives et les pistes à suivre ultérieurement.

2 Cadre du projet

2.1 Travail au CEA

Un projet beaucoup plus global est à l'origine de ce stage de 4 mois. Il s'agit en fait de démarrer hors contrat une étude qui doit s'étaler sur une durée de 2 à 3 ans.

Un contrat doit normalement être signé entre le Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble (Laboratoire d'Electronique et de Technologies de l'Information), la SA Vulcain Gems Technology et la SA Polynésienne de Pierres Précieuses. Ces deux dernières sociétés sont actuellement en cours d'immatriculation.

Outre le commencement de l'étude, ce stage avait pour but de définir de la manière la plus complète possible un cahier des charges pour la fabrication d'un four polyvalent par la société Cyberstar SA à Echirolles.

Le but du stage était donc de comprendre quelques-uns des phénomènes physico-chimiques principaux régissant la couleur et la qualité des corindons. Ainsi, il a été possible de déterminer les gammes de températures dans lesquelles nous devons travailler, les conditions atmosphériques et thermiques, etc. Ces informations recueillies devront ensuite être communiquées à Cyberstar pour que leurs ingénieurs puissent concevoir un four parfaitement adapté à nos besoins.

La conception et l'achat d'un four polyvalent se justifie par la nature des deux objectifs de l'étude. Il s'agit d'une part de déterminer les conditions optimales des recuits nécessaires pour améliorer la qualité des corindons. La deuxième partie des travaux concerne la recristallisation par tirage Czochralski de cristaux naturels de corindons. La base sera donc un four de tirage équipé d'un système de chauffage inductif. Par dessus, viendra se greffer un système de chauffage résistif pour permettre de réaliser des recuits *in situ*.

Le but ultime reste le suivant : recristalliser des corindons de mauvaise qualité sans qu'il ne soit nécessaire de les recuire une fois le tirage terminé. Des paramètres devront être trouvés pour obtenir à la fois le tirage d'un cristal de qualité ainsi que la couleur désirée. La première partie de l'étude revêt donc une importance capitale dans la globalité du projet. Une connaissance plus approfondie des phénomènes responsables de la couleur des pierres est absolument nécessaire avant de se lancer dans le processus de recristallisation. Des saphirs et des rubis ont déjà été synthétisés dans les laboratoires du CEA, principalement pour des applications optiques. La grande différence entre les études précédemment réalisées et ce que l'on recherche provient de l'utilisation de matières premières naturelles. Bon nombre d'impuretés qui ne jouent pas de rôle majeur dans la coloration des pierres sont présentes dans les cristaux naturels. Il est probable qu'elles modifient sensiblement les paramètres de tirage habituellement employés lors de la synthèse de corindons à partir de poudre de grande pureté.

A terme, les fours dédiés à la production seront probablement des fours spécifiques. Le tirage et les recuits des pierres naturelles feront certainement l'objet d'activités séparées.

2.2 Présentation du projet global

Le projet global concerne quatre entreprises toutes en relation avec le milieu des pierres précieuses. La chaîne de production démarre en Afrique où une société d'exploitation minière extrait des corindons. Une infime partie de ce minerai est utilisable sans traitement.

Là, intervient une deuxième entreprise dont l'activité est exclusivement dédiée au traitement thermique des saphirs et autres rubis. Parmi les pierres naturelles, peu ont une transparence, un éclat et une couleur adaptés à une commercialisation directe. Elles sont donc chauffées dans des conditions bien particulières pour améliorer leurs caractéristiques et leur donner un aspect "commercial".

Ces pierres chauffées sont par la suite taillées aux normes internationales par les machines lapidaires numériques d'une troisième entreprise. En fonction de l'aspect de la pierre (naturelle ou chauffée), la gemme finale ne sera pas taillée de la même manière ; les pierres présentant une bonne transparence ainsi qu'un bel éclat seront taillées à *facettes*. Les autres pierres ne présentant pas de caractéristiques similaires seront taillées en *cabochons* (pierres de forme ronde ou ovale, polies mais dépourvues de facettes). Dans ce cas là, la couleur est prépondérante sur la transparence. En effet, on ne recherche pas l'effet optique des facettes censées intensifier l'éclat de la pierres par de nombreuses réflexions.

Toutes ces pierres seront ensuite commercialisées par une quatrième entreprise. Elle assurera la vente auprès des joailliers et autres collectionneurs lors des grands salons internationaux.

Au vu de cette rapide présentation du projet dans son ensemble, il apparaît que l'entreprise chargée du traitement thermique des pierres détient une place essentielle quant à la viabilité du projet. En effet, avant d'être commercialisées, 95 % des pierres devront être traitées.

Du point de vue de l'efficacité et de la rentabilité, les centres de taille numérique devront être utilisés à pleine capacité, le personnel et donc la masse salariale restant sensiblement identiques pour des utilisations inférieures à 100 % de la capacité de production. Au vu des premiers sondages effectués dans les mines, l'extraction de pierres de haute qualité (non chauffées) est loin d'atteindre le volume potentiellement taillable. Ceci est d'autant plus vrai que le marché n'est pas prêt à absorber de très importantes quantités de pierres de qualité et de grosseur exceptionnelles. Il s'avère donc indispensable de posséder un procédé efficace de traitement thermique et de recristallisation de corindons à grande échelle (plusieurs centaines de kilogrammes par an).

2.3 Le marché des saphirs et des rubis

Il est particulièrement difficile à obtenir des informations fiables quant au marché des pierres précieuses de couleur. Contrairement au diamant où la De Beers maîtrise la majorité du marché, il existe une multitude de négociants et de revendeurs qui gèrent le marché des saphirs et des rubis.

En fonction de leur qualité, le prix des pierres naturelles varie considérablement. Le tableau suivant donne un aperçu relativement récent des prix habituellement pratiqués par les revendeurs en gros.

Prix du marché rubis / saphir naturels avec certificat d'origine et leurs équivalents chauffés.

Table B.1: Ruby (including pink) prices—cut stones

Origin	Size	Quality & price per carat (in US\$)				
		Poor	Fair	Good	Very Good	Exceptional
Burma, Mogok (certified, untreated)	< 0.49 ct	\$1-25	\$25-50	\$50-300	\$300-600	—
	0.5-0.99 ct	\$1-60	\$60-350	\$350-700	\$700-3000	\$3000-4000
	1.0-1.99 ct	\$1-400	\$400-800	\$800-3500	\$3500-4600	\$4600-10,000
	2.0-4.99 ct	\$1-900	\$900-1500	\$4000-5300	\$5300-11,500	\$11,500-125,000
	5.0 ct +	\$1-1200	\$1500-6100	\$6100-13,200	\$13,200-144,000	\$144,000-225,000
All other sources ^a Afghanistan, Jagdalek Burma, Mogok, Mong Hsu Kenya Sri Lanka Tanzania Thailand/Cambodia Vietnam (all generally heat treated)	< 0.49 ct	\$1-25	\$25-50	\$50-300	\$300-500	—
	0.5-0.99 ct	\$1-60	\$60-350	\$350-575	\$575-2300	\$2300-3500
	1.0-1.99 ct	\$1-400	\$400-650	\$650-2600	\$2600-4000	\$4000-6,000
	2.0-4.99 ct	\$1-700	\$750-3000	\$3000-4600	\$4600-7000	\$7000-20,000
	5.0 ct +	\$1-1000	\$1000-5300	\$5300-8000	\$8000-23,000	\$23,000-100,000

a. Note: Due to their lack of fluorescence and light-scattering silk inclusions, Thai/Cambodian rubies will rarely fall into the exceptional category.

Table B.2: Blue sapphire prices—cut stones

Origin	Size	Quality & price per carat (in US\$)				
		Poor	Fair	Good	Very Good	Exceptional
Kashmir, India Mogok, Burma (certified, untreated)	1.0-1.99 ct	\$1-300	\$300-2000	\$2000-3400	\$3400-4500	\$4500-7550
	2.0-3.0 ct	\$1-500	\$500-3900	\$3900-5200	\$5200-8700	\$8700-11,000
	3.0-4.99 ct	\$1-700	\$700-6000	\$6000-10,000	\$10,000-12,700	\$12,700-13,500
	5.0 ct +	\$1-1000	\$1000-11,500	\$11,500-14,600	\$14,600-15,500	\$15,500-45,000
All other sources Australia China Montana, USA Nigeria Sri Lanka Tanzania Thailand/Cambodia Vietnam (all generally heat treated)	< 0.49 ct	\$1-35	\$35-175	\$175-200	\$200-300	—
	0.5-0.99 ct	\$1-200	\$200-225	\$225-350	\$350-500	—
	1.0-1.99 ct	\$1-250	\$250-450	\$400-575	\$575-700	\$700-1500
	2.0-4.99 ct	\$1-500	\$500-850	\$650-800	\$800-1700	\$1700-3000
	5.0 ct +	\$1-975	\$975-1100	\$1100-2000	\$2000-3500	\$3500-10,000

Table B.3: Fancy sapphire prices—cut stones

Variety	Size	Quality & price per carat (in US\$)				
		Poor	Fair	Good	Very Good	Exceptional
Orange sapphire		Generally similar to higher end yellow sapphires. Certified Sri Lankan <i>padparadschas</i> can reach prices close to those of ruby.				
Yellow sapphire	>2.0 ct	\$1-40	\$25-60	\$75-125	\$100-200	\$125-250
	2.0-4.99 ct	\$1-50	\$50-125	\$125-200	\$200-300	\$275-375
	5.0 ct +	\$1-75	\$75-125	\$150-225	\$300-450	\$400-1200
Purple/violet sapphire	1.0-1.99 ct	\$1-50	\$50-200	\$140-175	\$175-250	\$200-500
	2.0-4.99 ct	\$1-100	\$100-400	\$400-500	\$500-600	\$600-1000
Green sapphire	<1.0 ct	\$1-10	\$10-13	\$13-15	\$15-20	—
	1.0-2.99 ct	\$1-15	\$15-18	\$18-20	\$25-40	—
	3.0 ct +					up to \$200
Colorless sapphire	3.5-4.5 mm.	\$7-14/each				
Black star sapphire	>1.0 ct	\$3-10				
	>1.0-4.99 ct	\$10-50				
	5.0 ct +	\$30-100 (golden stars may reach \$200/ct)				

Les saphirs diffusés et synthétiques se vendent évidemment à des prix inférieurs à leurs homologues naturels. Aucune information sérieuse concernant le prix de vente des corindons "naturels recristallisés" n'est actuellement disponible. Mais il est probable qu'il se situe entre celui des corindons naturels et celui des synthétiques.

SAPHIR DIFFUSE

- Saphir bleu, pour 1,5 carat 50 USD le carat
pour 10 carats 250 USD le carat

SAPHIR SYNTHETIQUE

- saphir rose ou padparadscha orange 1 carat 78 USD le carat

THAILANDE : export 1991 / 1994 en millions US \$

Pierres synthétiques

	1991	1992	1993	1994
Total en millions US \$	30,5	32,8	24,6	22,7
USA	43,2	51	41,5	43,3
Singapour	1,6	4,3	9,4	11,2
Italie	12,4	7,6	6,6	4,7
Hongkong	5	5,9	10,2	9,5
Suisse	16,2	9,4	6,3	7,1
Syrie	0,2	0,2	0,2	0,6
Malaisie	0,1	0,1	0,3	1,9
Allemagne	4,8	5,1	5,3	3,5
Canada	0,1	0,4	0,3	1
Japon	3,9	2,2	1,7	1,7
Inde	0,6	1,3	2	2
Corée du Sud	1	0,8	0,7	0,5
Arabie Saoudite	0,3	0,5	2,7	1,3
Belgique	1,4	1,7	1	1,5
Royaume-Uni	1,3	0,6	1,6	1,5
Autres	7,9	8,9	10,2	8,7
TOTAL	100	100	100	100

3 Théorie

3.1 Les corindons

D'un point de vue chimique, les corindons sont de l'alumine (Al_2O_3) cristallisée sous sa forme alpha additionnée d'impuretés. Dans sa forme la plus pure, le corindon est incolore. Cependant, il est hautement improbable de trouver dans la nature des corindons parfaitement incolores, c'est-à-dire dépourvus de toute impureté.

Le corindon cristallise dans la subdivision trigonale du système hexagonal. Les schémas suivants montrent l'arrangement des atomes d'aluminium et d'oxygène, ainsi que la localisation des impuretés dans les sites octaédriques.

Elements of corundum 3

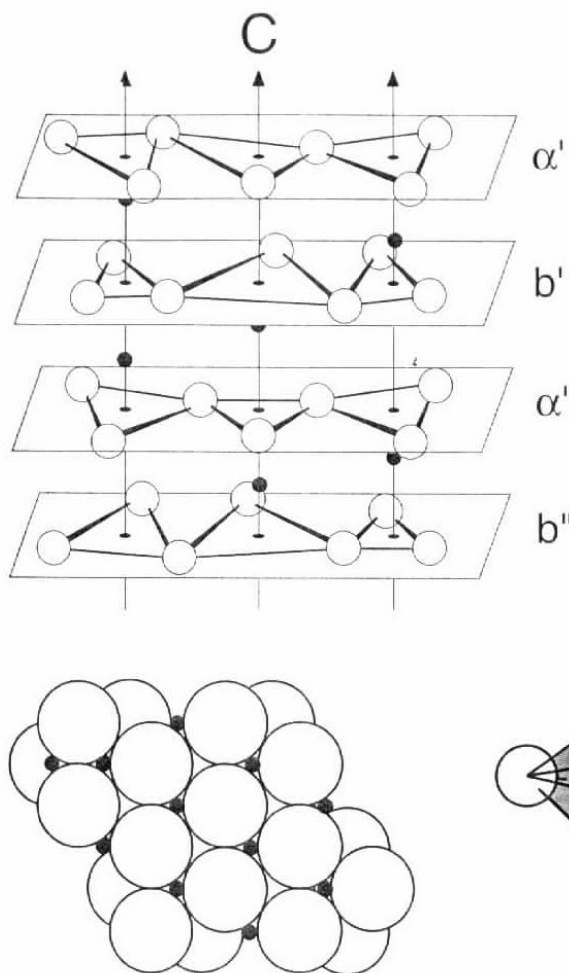


Figure 1-1. Structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The oxygen atoms lie on planes in nearly hexagonal closed-packed configuration with their cations between these planes in octahedral coordination. For every three octahedra, two distorted cations are occupied by an aluminum atom in an orderly arrangement; thus, each aluminum atom is surrounded by six oxygen atoms.
Source: [Reference 93, 23]
Ionic radius:
for oxygen (white) = 0.132 nm;
for aluminum (black) = 0.051 nm.

Figure 1-2. Structure of corundum. Aluminum atoms (black) packed between oxygen atoms (white) in octahedral coordination projected on bc . (After L.Kiefert)

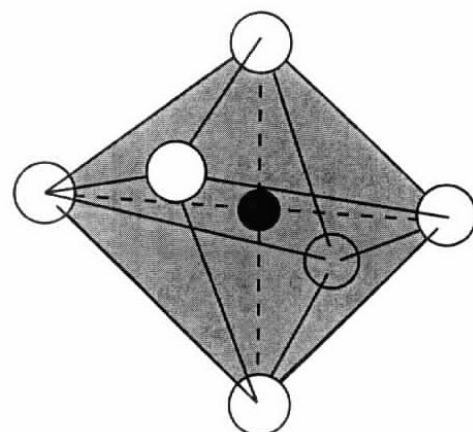


Figure 1-3. Schematic presentation of ion coordination. Chromophoric ion (center) surrounded by six atoms to which it is bonded.
Source: Ref [105]

3.2 Origine de la couleur des corindons

Les corindons tirent leur couleur des impuretés piégées dans la matrice d'alumine lors de la formation du cristal. On retrouve ces impuretés soit en remplacement des atomes d'aluminium (substitution), soit dans les sites octaédriques. Toutefois, toutes les impuretés ne jouent pas un rôle déterminant dans la coloration des pierres.

Les éléments responsables de cette coloration sont appelés *chromophores*. Ce sont des métaux de transition capables d'absorber la lumière visible.

La grande variété de couleurs rencontrées vient du fait que les chromophores peuvent être présents sous différentes configurations et sous différentes valences :

- Ions seuls ou multiples d'un même atome
- Combinaison avec des ions d'un autre atome
- Mélange de différentes valences d'un même atome ou combiné avec des ions d'autres atomes

La couleur des corindons est principalement due à l'un ou à une combinaison des mécanismes suivants :

- **Ions métalliques seuls** : ces ions sont isolés d'autres types d'atomes et sont dispersés dans la structure cristalline. Il n'y a pas de réaction significative entre eux.
- **Paires d'ions métalliques** : ce mécanisme concerne une transition d'électron entre deux ions isolés regroupés en paire. Par exemple, une paire d'ions Fe^{3+}/Fe^{3+} peut être en partie responsable de la couleur jaune de certains saphirs.
- **Ions métalliques multiples** : lorsque les électrons de valence d'un atome sont transférés à un autre atome, un phénomène de transfert de charge apparaît et produit le développement ou l'altération d'une couleur. Ce phénomène est appelé *transfert de charge d'intervalence* (IVCT en anglais).
- **Centres colorés** : des défauts peuvent apparaître dans la structure cristalline du corindon. Par exemple, si un électron se trouve ne plus être dans sa position normale et crée une lacune, un *centre coloré* est créé. Certaines longueurs d'onde peuvent être absorbées modifiant ainsi l'apparence générale de la pierre.

D'autres éléments sont présents dans les cristaux de corindons naturels sous forme d'impuretés. Leur concentration peut varier de quelques parties par million à des quantités considérables (mesurées quant à elles en %). Ils ne jouent toutefois pas un rôle direct dans la coloration des saphirs et des rubis. Voici quelques exemples d'éléments que l'on peut rencontrer : SrO, Ga₂O₃, ThO₂, Nb₂O₅, HfO₂, La₂O₃, etc.

Cependant, il se peut qu'ils aient un rôle à jouer dans la réponse des corindons aux traitements thermiques. Cette dernière hypothèse est particulièrement difficile à vérifier puisque pour cela, il faudrait analyser chimiquement l'intégralité des pierres étudiées.

Certains composés tels que le SiO₂ ou le CaO, peuvent être présents sous forme d'inclusions minérales et peuvent grandement influencer les phénomènes de coloration des corindons naturels.

Mécanismes responsables de la couleur des corindons

Couleur apparente	Mécanismes mis en cause
ROUGE	<ul style="list-style-type: none"> Ions Cr³⁺ : couleur <i>sang de pigeon</i> à partir de 0,1 % de Cr₂O₃ ; souvent modifié par V³⁺ (teinte pourpre) ou Fe³⁺ (teinte brune). Souvent modifié par un IVCT Fe²⁺ - O - Ti⁴⁺ (teinte bleuâtre).
ROSE	<ul style="list-style-type: none"> Ions Cr³⁺ : rose pâle pour 0,03 % de Cr₂O₃ ; rose intense pour 0,04 % de Cr₂O₃ ; souvent modifié par V³⁺ (teinte violette) ou Fe³⁺ (teinte brune). Souvent modifié par un IVCT Fe²⁺ - O - Ti⁴⁺ (teinte bleuâtre).
ROSE/ORANGE (padparascha)	<ul style="list-style-type: none"> Ions Cr³⁺ dans les sites octaédriques ; différentes quantités de Cr₂O₃ et centres colorés. Cr³⁺ et Fe³⁺ tous deux dans les sites octaédriques.
ORANGE	<ul style="list-style-type: none"> Cr³⁺ et centres colorés dans les sites octaédriques.
MARRON/ORANGE	<ul style="list-style-type: none"> Cr³⁺ et Fe³⁺ tous deux dans les sites octaédriques et centres colorés.
JAUNE ORANGE	<ul style="list-style-type: none"> Cr³⁺ et Fe³⁺ tous deux dans les sites octaédriques.
JAUNE	<ul style="list-style-type: none"> Centres colorés instables et défauts de nature inconnue Paire d'ions Fe³⁺/Fe³⁺
VERT	<ul style="list-style-type: none"> Paire d'ions Fe³⁺/Fe³⁺ et paires d'ions Fe²⁺/Ti⁴⁺
BLEU	<ul style="list-style-type: none"> IVCT Fe²⁺ - O - Ti⁴⁺ souvent accompagné de Fe²⁺-O-Fe³⁺ Paires d'ions Fe²⁺/Fe³⁺
BLEU/VIOLET	<ul style="list-style-type: none"> IVCT Fe²⁺ - O - Ti⁴⁺ et Cr³⁺ Paires d'ions Fe²⁺/Fe³⁺ et Cr³⁺
VIOLET LEGER	<ul style="list-style-type: none"> Fe³⁺ et Cr³⁺ ainsi que IVCT Fe²⁺ - O - Ti⁴⁺
VIOLET FONCE	<ul style="list-style-type: none"> Fe²⁺ et Cr³⁺ ainsi que IVCT Fe²⁺ - O - Ti⁴⁺

3.3 Tour d'horizon des publications et des traitements déjà connus

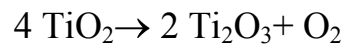
La quasi-totalité des saphirs et des rubis actuellement sur le marché subissent des traitements thermiques et/ou chimiques à haute température en vue d'améliorer leur aspect et leur qualité. La maîtrise de ces traitements représente une plus-value commerciale considérable. De même, une grande partie des traitements sont effectués par de petits artisans situés à proximité du lieu d'où sont extraites les pierres. Tous ces facteurs font qu'il est extrêmement difficile d'obtenir des informations quant aux conditions de traitement, à la qualité des pierres avant chauffage, aux additifs utilisés. De même, les publications sont plus que rares et en règle générale, les données communiquées restent évasives. Des recherches bibliographiques ont toutefois été entreprises, ne serait-ce que pour avoir des pistes vers lesquelles se diriger lors des premières expérimentations.

3.3.1 Réduction du voile et de l'aspect soyeux des corindons

Il est commun de trouver dans les saphirs et les rubis non traités des quantités parfois non-négligeables de dioxyde de titane (TiO_2) sous forme d'aiguilles de 1 à 5 μm de longueur. De trop importantes quantités de rutile (TiO_2), peuvent donner à la pierre un aspect soyeux et voilé, au détriment de la transparence et de la clarté de la pierre. D'autres impuretés telles que l'hématite (Fe_2O_3) peuvent également être présentes dans les corindons et, associées au rutile, donnent généralement un mauvais aspect à la pierre.

La structure cristalline du TiO_2 est tétragonale alors que celle de l'alumine (Al_2O_3) est rhomboédrique. Ces deux structures étant incompatibles, les cristaux de rutile ne peuvent pénétrer dans la matrice d'alumine.

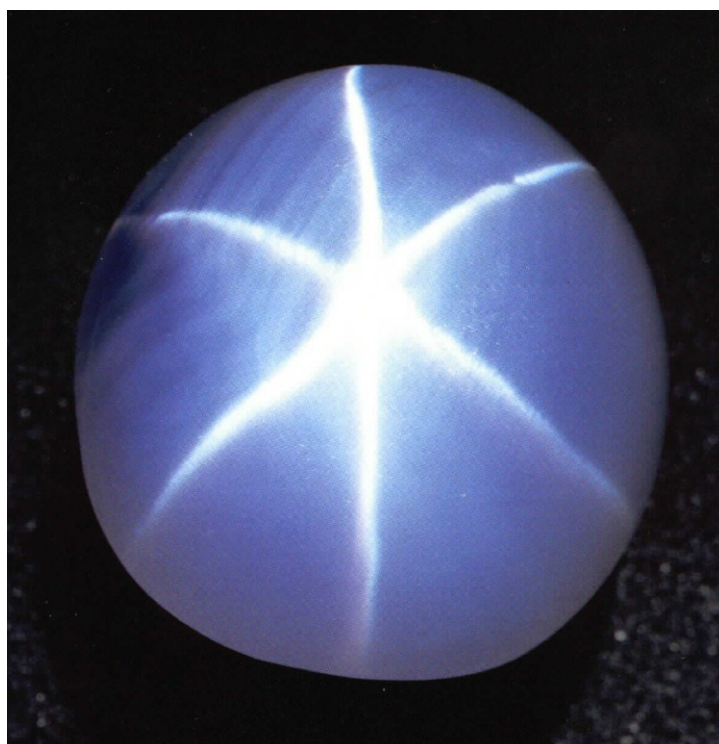
Le rutile fond approximativement à 1830 °C, mais il n'est en fait pas nécessaire d'atteindre de telles températures. Un traitement thermique à haute température (au-delà de 1650 °C) participe à la dissolution du rutile dans le corindon en perdant de l'oxygène :



*Rubis avant (gauche) et après (droite) traitement.
L'amélioration est principalement due à la suppression du rutile*

Une fois monté en température, il est nécessaire de redescendre rapidement (au-delà de 40°C/mn) jusqu'à 1200°C pour éviter une recristallisation du rutile. Refroidir plus lentement en dessous de 1200 °C évite aux corindons de subir des chocs thermiques trop violents générateurs de fissures.

A l'inverse, il peut apparaître intéressant de former des aiguilles de rutile lorsque l'on souhaite obtenir des saphirs ou des rubis étoilés. Dans ce cas-là, il faut chauffer les corindons pendant de longues périodes (jours voire semaines) aux environs de 1300 °C. En ce qui nous concerne, la plupart des saphirs que nous souhaitons traiter contiennent déjà d'importantes quantités de rutile.



Saphir étoilé

Les branches de l'étoile blanche sont formées par des cristaux de rutile

3.3.2 Développement de la couleur bleue

Le principal mécanisme responsable de la coloration bleue des saphirs est le **transfert de charge d'intervalence $Fe^{2+}-O-Ti^{4+}$** . Certains corindons possèdent des quantités suffisantes de ces éléments mais pas sous forme convenable. Le titane est retrouvé la plupart du temps sous forme d'aiguilles de rutile. Le fer est quant à lui présent sous forme d'ions ferriques (Fe^{3+}) en solution solide.

A des températures élevées et sous atmosphère réductrice, les ions Ti^{4+} provenant du rutile se dissolvent dans la matrice d'alumine. Les ions Fe^{3+} déjà présents sont réduits pour donner des ions Fe^{2+} et ainsi former des paires d'ions Fe^{2+}/Ti^{4+} nécessaires à la coloration bleue.

Les phénomènes suivants sont observés :

- Le processus d'absorption de la lumière est le suivant : $Fe^{2+}-Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+}-Ti^{3+}$
- La paire $Fe^{3+}-Ti^{3+}$ n'existe probablement que quelques secondes
- Les ions Ti^{3+} ne sont jamais présents seuls
- Alors que les ions Ti^{4+} n'ont aucune propriété d'absorption dans le visible, des propriétés complètement nouvelles apparaissent lorsqu'ils sont associés à d'autres ions métalliques dont la valence peut changer (fer, manganèse, etc.)
- Le rapport entre les quantités de fer et de titane est un des paramètres les plus importants qui régissent la couleur bleue via le transfert de charge d'intervalence $Fe^{2+}-O-Ti^{4+}$.

Certains saphirs contiennent suffisamment de fer mais pas assez (voire pas du tout) de titane. Dans ce cas-là, aucune coloration bleue ne peut être produite par un processus de transfert de charge d'intervalence $Fe^{2+}-O-Ti^{4+}$. Pourtant, des saphirs bleus dépourvus de titane ont été trouvés. Leur coloration provenait en réalité d'un autre transfert de charge d'intervalence entre des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Pour la plupart des saphirs, une atmosphère réductrice lors du traitement thermique est nécessaire pour intensifier la couleur bleue. Il arrive pourtant, pour certains saphirs provenant du Sri Lanka, qu'une coloration bleue se développe sous atmosphère oxydante. Une des raisons avancées pour expliquer ce phénomène est que la matrice d'alumine contienne déjà des ions fer dans leur état réduit (Fe^{2+}). Il suffit donc de dissoudre le rutile contenu dans les corindons pour créer les paires Fe^{2+}/Ti^{4+} nécessaires pour donner aux saphirs leur teinte bleue.

3.3.3 Eclaircissement de la teinte bleue

A l'inverse des traitements précédents, il est possible d'éclaircir un saphir bleu foncé. Sous atmosphère oxydante, le phénomène de transfert de charge d'intervalence ne peut plus se produire puisque les ions Fe^{2+} sont oxydés pour devenir Fe^{3+} . Cependant, l'éclaircissement de la couleur bleue peut révéler des chromophores jusque-là invisibles. Le cas le plus courant est obtenu avec le chrome (Cr^{3+}). Présent sous forme de traces, il n'est pas visible lorsque la teinte bleue est intense. Par contre, si celle-ci est éclaircie, la coloration rouge due au chrome apparaît et la couleur finale se rapproche plus du mauve que du bleu clair.

Certains rubis présentent un cœur de teinte bleue. Commercialement et visuellement parlant, cette caractéristique doit être évitée. Un recuit sous atmosphère oxydante permet en général de supprimer la coloration interne bleue, sans pour autant affecter la couleur rouge du rubis. En effet, les ions Cr^{3+} sont très stables et la diffusion de ces ions dans la matrice d'alumine est très lente.

Des traitements thermiques ont été tentés avec succès pour améliorer la qualité de saphirs originellement jaunes, oranges, verts. Les paramètres utilisés ne seront pas décrits puisque l'étude entamée porte presque exclusivement sur des rubis et des saphirs dont les couleurs varient du rose au bleu en passant par toutes les nuances de mauves et de violets.

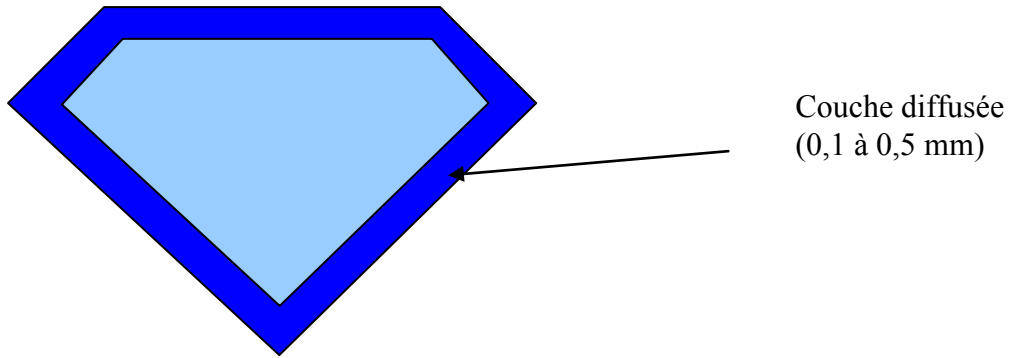
3.4 Les saphirs et rubis diffusés

Certains corindons de couleur très pâle, voire incolores peuvent subir un traitement visant à améliorer artificiellement leur couleur appelé *diffusion*. Ce processus permet de faire diffuser à la surface des corindons les éléments nécessaires à la coloration voulue. Etant donnée la faible profondeur de diffusion (inférieure à 0,5 mm), cette technique n'est employée que sur des pierre déjà taillées dont la masse est comprise entre 0,12 et 50 carats. En deçà, le polissage ultérieur au traitement réduit de manière trop importante la taille de la pierre (0,12 carat correspond sensiblement à un brillant de 3 mm de diamètre).

Couleur initiale	Additifs (% en masse)	Température/Temps Atmosphère	Couleur finale
Bleu intense mais non-uniforme	0,1 % - 0,5 % Fer 12 % - 18 % Titane Alumine	1750 °C 30 heures Réductrice	Bleu intense uniforme
Pourpre avec une teinte rouge ou rubis dont la couleur n'est pas uniforme	6 % Chrome 22 % Titane Alumine	1750 °C 96 heures Oxydante	Rouge uniforme
Jaune non-uniforme	3 % - 6 % Chrome 24 % Titane Alumine	1750 °C 48 heures Oxydante	Rose saumon uniforme
Jaune non-uniforme	2,5 % Nickel 3,5 % Chrome 15 % Titane Alumine	1750 °C 96 heures Oxydante	Gris – vert léger uniforme
Rose ou noir ou blanc laiteux non-uniforme	22 % Titane Alumine	1750 °C 96 heures Oxydante	Rose ou noir ou blanc uniformes
Blanc laiteux non-uniforme ou présentant une teinte non-désirée (grisâtre)	6 % Chrome 22 % Titane Alumine	1750 °C 96 heures Oxydante	Rose
Bleu pâle non-uniforme	10 % - 15 % Titane Alumine	1750 °C 96 heures Réductrice	Bleu pâle uniforme

Source, R. R. Carr et S. D. Nisevich (Union Carbide Corporation) *Process for altering the Color of Corundum Crystals*, Brevet 3,897,529, 29 Juillet 1975.

Vu en coupe, un saphir diffusé présente l'allure suivante : un cœur pâle et une fine couche proche de la surface à la couleur recherchée. C'est dans cette couche qu'ont été diffusés les chromophores nécessaires à la coloration voulue.



3.5 Préparation des pierres avant traitement thermique

Dans la majorité des cas, les corindons naturels sont accompagnés de substances étrangères qui peuvent réagir de différentes façons durant les procédés de traitement thermique. Certaines de ces substances peuvent apparaître à la surface des pierres alors que d'autres peuvent avoir pénétré à l'intérieur du cristal par les fissures ou les craquelures. Il faut cependant prendre des précautions pour débarrasser les pierres de leurs substances étrangères sans enlever les chromophores qui peuvent se trouver proches de la surface des corindons.

3.5.1 Traitements chimiques

Des oxydes (ou hydroxydes) de fer sont fréquemment rencontrés à la surface des corindons. Il est également possible que ces oxydes aient pénétré la pierre par des fissures. Lors de traitements thermiques à haute température (au-delà de 1600 °C), le fer fond et peut créer certaines conditions peu favorables à l'amélioration de la qualité de la pierre.

Ces tâches d'oxydes de fer peuvent aisément être enlevées avant chauffage en utilisant des d'acides chlorhydrique et nitrique chauds.

Il est également fréquent de trouver des cristaux de mica à la surface des certains corindons ou piégés dans la matrice. L'utilisation d'acide fluorhydrique est un moyen très efficace de faire disparaître le mica ainsi que la plupart des silicates (principalement la silice).

D'autres corindons enfin présentent à leur surface des substances cristallines de nature inconnue (certains types de spinelles, par exemple). Ces cristaux très stables ne peuvent être dissous par l'action d'acides classiques. D'autres méthodes mécaniques doivent être utilisées. Il est en effet absolument nécessaire de supprimer ces corps étrangers qui peuvent avoir un effet désastreux lors du chauffage à haute température.

3.5.2 Traitements mécaniques

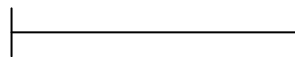
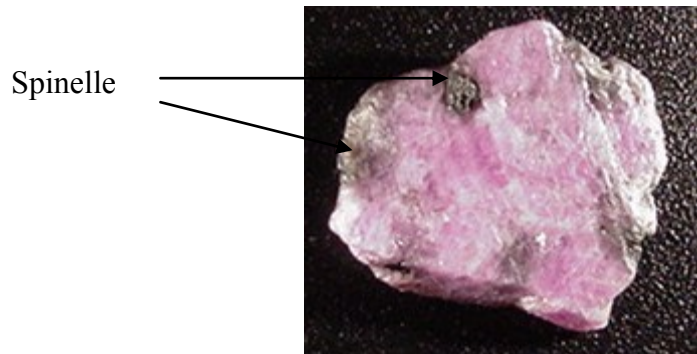
3.5.2.1 Sablage

C'est une des meilleures méthodes pour débarrasser les corindons de leurs corps étrangers. Un des avantages est que la taille du cristal est préservée. Cela ne permet évidemment que de supprimer les substances présentes à la surface des pierres. Cette méthode permet aussi de révéler des caractéristiques internes à la pierre (couleur, chromophores, inclusions).

3.5.2.2 Concassage

Cette méthode est également efficace, mais peut casser les cristaux de corindons. La taille des pierres peut diminuer au cours du procédé puisque les pierres peuvent se briser au niveau des fissures. Une attention toute particulière doit être prêtée pour éviter de supprimer les chromophores présents à la surface des pierres.

Voici ce qui arrive si l'on recuit une pierre qui n'est pas parfaitement nettoyée. Les tâches noires (spinelle) qui rendent la pierre inutilisable étaient tout juste visibles à l'œil nu (de l'ordre du dixième de millimètre) avant traitement thermique. Le spinelle fond et se diffuse dans le corindon.



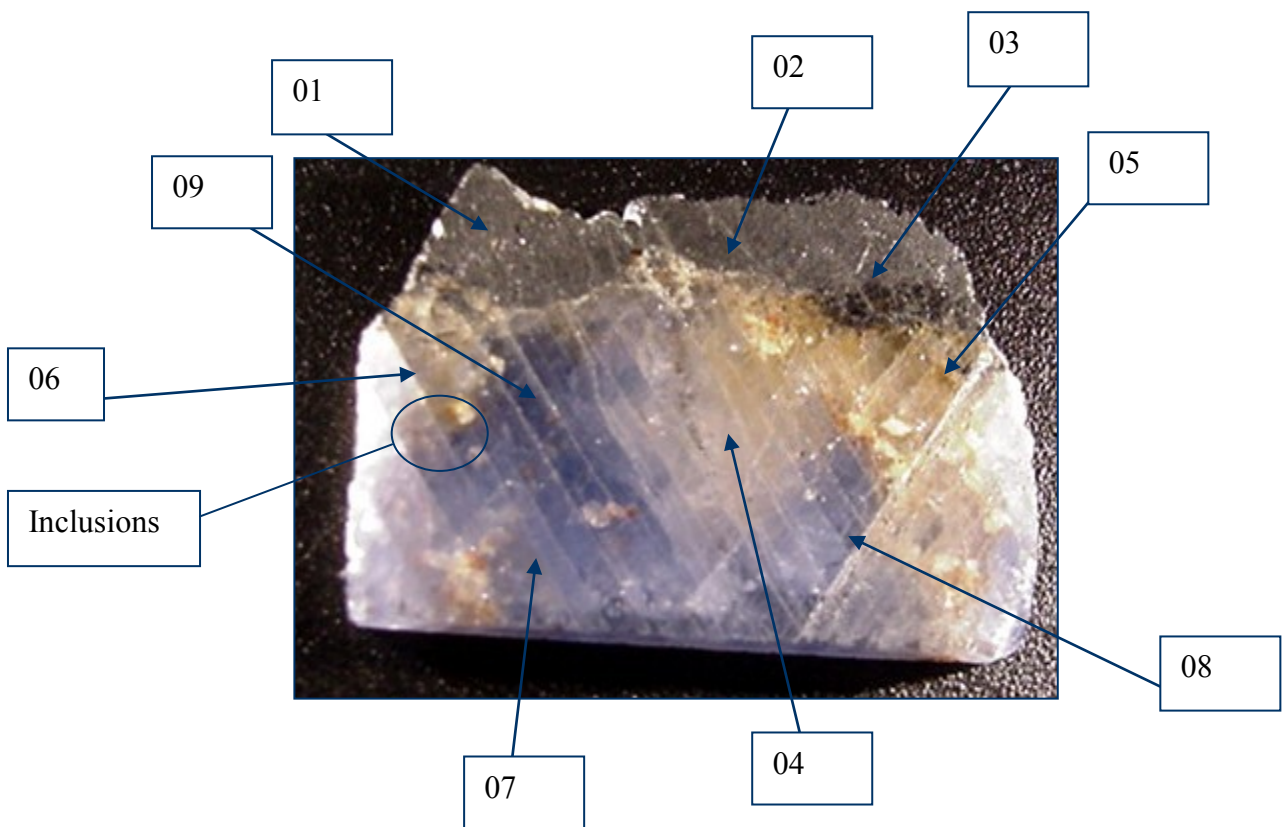
1 cm

4 Moyens mis en œuvre et travail réalisé

4.1 Caractérisation

Des analyses ont été réalisées sur un corindon de couleur bleu par *Electron Discharge Spectrometry*. La pierre étudiée présentait un profil intéressant en ce sens que plusieurs couleurs étaient présentes sur la pierre d'origine.

Nous souhaitions obtenir une cartographie des différentes compositions chimiques, en particulier les quantités de fer et de titane. En effet la couleur prépondérante était le bleu caractéristique de paires $\text{Fe}^{2+} / \text{Ti}^{4+}$. Au vu des recuits oxydants ultérieurs, il est peut probable que des paires $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ aient pu apparaître et ainsi influencer la coloration bleue.



Echantillon analysé

Trois analyses ont été effectuées dans la gangue noire. On retrouve les mêmes éléments que ceux trouvés sur une autre gangue noire par diffraction X (Al, Fe, Mg).

Six analyses ont été effectuées dans le corindon. Les points analysés présentaient des couleurs nettement variées pour déterminer l'influence de la composition sur la couleur. Au niveau composition, toutes ces analyses se sont révélées être identiques. Seuls l'aluminium, le fer et le magnésium ont pu être détectés. La quantité de fer présent dans le corindon est de l'ordre de 1 %. La présence de titane n'a pas pu être décelée. Mais devant les faibles quantités attendues (0 à 100 ppm), il est normal que cet élément n'ait pu être détecté.

Il ne pourra donc pas être fait de corrélation entre la couleur, la composition chimique et éventuellement l'état de valence des impuretés.

Six autres analyses ont été menées sur des inclusions. Elles ont montré des compositions très différentes de ce que l'on pouvait trouver dans la matrice des corindons. Les éléments rencontrés sont les suivants :

- Phosphore (P)
- Chlore (Cl)
- Calcium (Ca)
- Fer (Fe)
- Magnésium (Mg)
- Aluminium (Al)
- Silicium (Si)
- Potassium (K)
- Lanthane (La)
- Cérium (Ce)
- Argent (Ag)
- Néodyme (Nd)

Les spectres des différentes analyses sont proposés en annexe.

4.2 Moyens mis en œuvre

Tous les recuits ont été réalisés dans un four résistif dénommé Astro. Les caractéristiques de ce four sont les suivantes :

- Résistor en graphite
- Montée jusqu'à 1800 °C en une heure
- Descente jusqu'à la température ambiante (four coupé) en environ 3 heures
- Choix de l'atmosphère (argon, azote, oxygène, azote hydrogéné)
- Régulation par Eurotherm (7 segments de 99 heures maximum). Possibilité d'imposer des rampes de montée et de descente en température.

Une seule pièce de ce four reste fragile et m'a d'ailleurs causé quelques soucis. Il s'agit du tube d'alumine qui effectue l'étanchéité entre la chambre contenant le creuset et le résistor en graphite. A haute température, peut-être sous l'effet du serrage (contraintes), de petites fissures sont apparues, ne garantissant plus l'étanchéité. Le tube d'alumine fritté est garanti pour être utilisé jusqu'à 1900 °C. Lors de mes recuits, je n'ai pas dépassé 1750 °C (température relevée à l'endroit exact du creuset). Mais il est probable qu'à l'extérieur du tube, en regard du résistor, la température soit supérieure à celle relevée à l'intérieur. Aucune mesure n'a cependant pu être réalisée sur la face extérieure du tube pour confirmer cette hypothèse en raison de problèmes d'accessibilité.

Dès la première fissure, le four doit être mis hors service. En effet, en cas de recuit sous atmosphère oxydante, il est absolument nécessaire d'éviter le contact entre le graphite chaud (jusqu'à 1900 °C) et l'oxygène. En mode normal de fonctionnement, le résistor est baigné dans un flux d'argon de 3 l/mn.

De même, en cas de fuite avec l'air extérieur, il peut être dangereux de travailler sous atmosphère réductrice. L'oxygène contenu dans l'air et l'hydrogène utilisé peuvent conduire à un mélange détonant.

4.2.1 Etalonnage

Les températures atteintes lors des recuits (jusqu'à 1750 °C) ne permettent pas de lire la température au niveau du creuset tout au long du cycle. En effet, la durée de vie des thermocouples Pt-Rh 6-30 est très faible à ces températures. Un thermocouple W-Re aurait été plus adapté. Malheureusement, celui-ci cristallise à ces températures et il est impossible de le manipuler sans le casser. Or, l'ouverture du four est conçue de telle manière qu'il est nécessaire de démonter le thermocouple de mesure entre chaque manipulation.

Le thermocouple présent dans la boucle de régulation de température est situé à l'extérieur du résistor en graphite (voir schéma simplifié du four Astro). A cet endroit-là, la température est environ 300 °C inférieure à celle mesurée au niveau du creuset. La durée de vie de ce thermocouple en est donc nettement améliorée. Cela impose cependant d'effectuer un étalonnage pour connaître la température réelle dans la chambre de recuit en fonction de la consigne appliquée. Une montée en température a donc été effectuée dans les conditions d'un recuit (présence du creuset, flux de gaz). Pour différentes consignes appliquées, la température réelle a été mesurée. On peut noter que dans la gamme de températures utilisées,

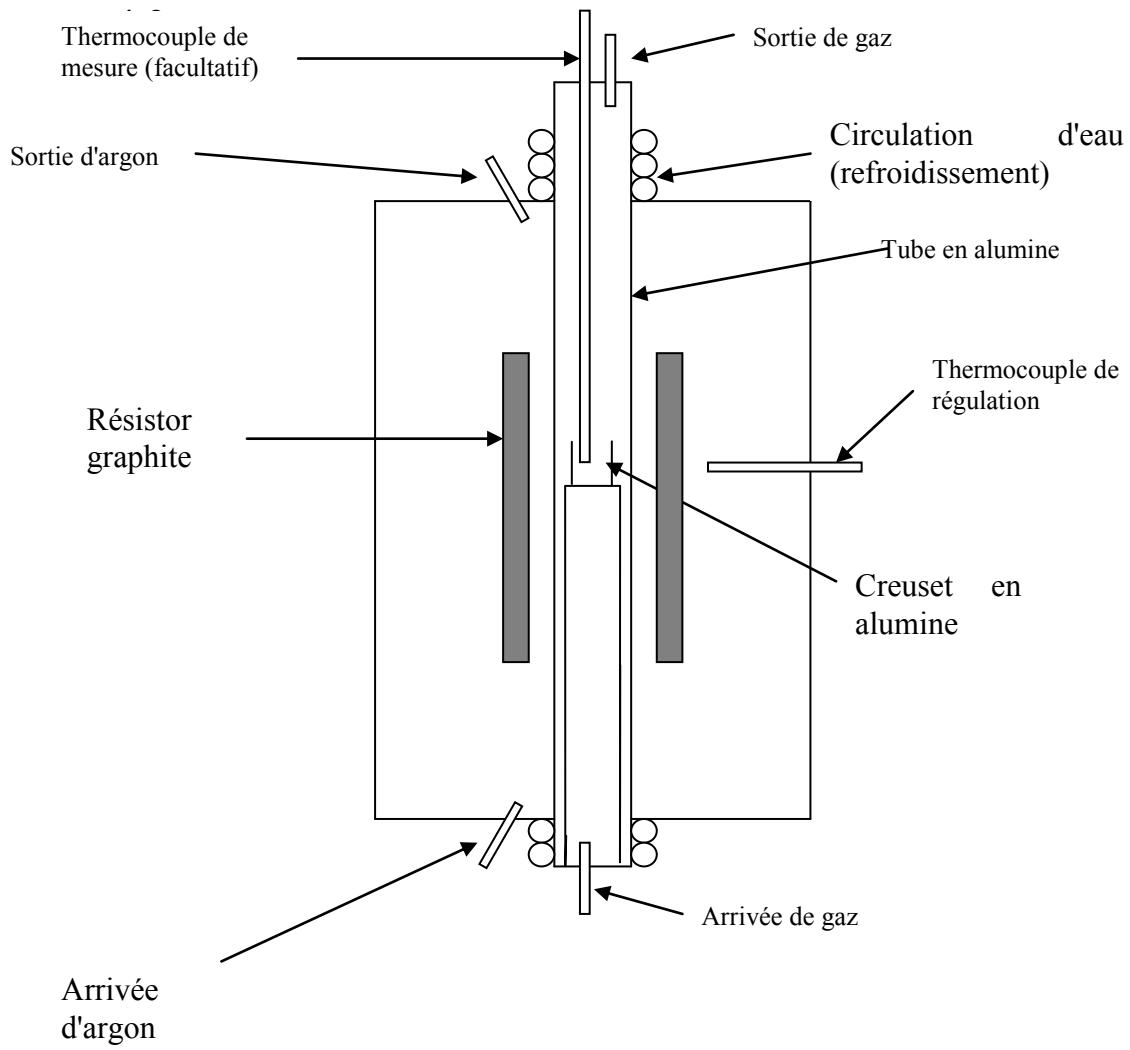
l'écart entre les valeurs relevées par le thermocouple de régulation et le thermocouple de mesure reste sensiblement constant.

La courbe d'étalonnage est présentée en annexe.



La bête...

4.2.2 Schéma simplifié du four de recuit Astro



Nettoyage des pierres

4.3.1 Nettoyage chimique

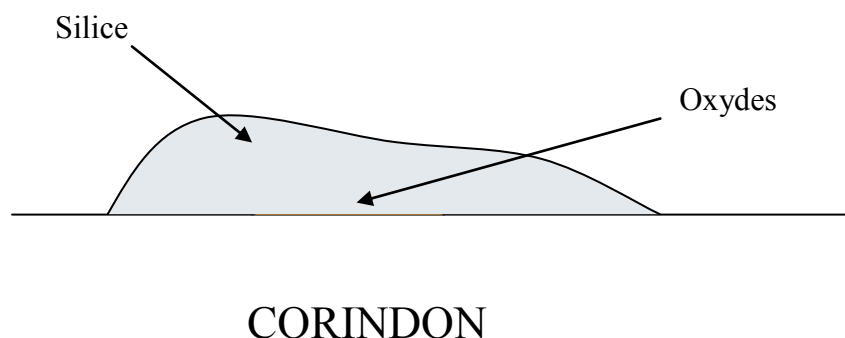
Avant traitement thermique, les pierres sont nettoyées mécaniquement et chimiquement. Les attaques chimiques sont celles qui s'avèrent être les plus faciles à réaliser. Plusieurs méthodes ont été testées au début de l'étude pour déterminer la plus performante, tant au niveau chimique proprement dit qu'au niveau de la rapidité. Voici les acides et leurs mélanges testés :

- Acide chlorhydrique (HCL, 33 %)
- Acide nitrique (HNO₃, 65 %)
- *Eau régale* (mélange 1/4 HNO₃, 3/4 HCl)
- Acide fluorhydrique (HF)
- Mélange HNO₃ / HF

L'acide sulfurique (H₂SO₄) a également été utilisé en vue d'éliminer une partie du rutile, soluble dans cet acide. Cette attaque acide a rapidement été abandonnée devant le peu de résultats obtenus. Apparemment, l'attaque n'était efficace qu'en surface, sans pénétrer au cœur de la pierre par ses nombreuses fissures.

Pour juger l'efficacité des attaques, les pierres ont chaque fois été pesées avant et après attaque. La couleur de l'acide a aussi donné de bonnes indications quant à la nature des oxydes présents (teinte jaune prise par l'acide chlorhydrique en présence d'oxydes de fer). Il apparaît que les silicates représentent en général la masse la plus importante de corps étrangers. Cette quantité peut parfois atteindre plusieurs % de la masse brute. Les oxydes (principalement de fer) sont en quantité moindre (de l'ordre de 0,5 % en moyenne).

Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant en premier lieu un mélange HNO₃ / HF, suivi d'une attaque dans l'*eau régale*. Cet ordre est justifié par le fait que certains oxydes peuvent se trouver "prisonniers" entre le corindon et la silice qui représente généralement un volume nettement plus important que celui occupé par les oxydes.



4.3.2 Nettoyage mécanique

Malgré les attaques acides, certains corps étrangers restent présents à la surface des corindons et doivent absolument être supprimés. Ce nettoyage se révèle parfois être délicat de part la difficulté à séparer le corindon de la substance étrangère.

Devant les moyens à mettre en œuvre (matériel adapté indisponible), les pierres présentant des impuretés à leur surface après attaque chimique n'ont pas été chauffées, la préférence se faisant pour les pierres de meilleure qualité.

Cependant, beaucoup de pierres présentaient à leur surface une gangue noire de composition inconnue. Des analyses plus poussées ont été entreprises pour déterminer plus précisément une méthode visant à éliminer ce cristal parasite.

Après séparation du corindon et réduction en poudre fine, un échantillon a été apporté au service de caractérisation par rayons X pour analyses. Cette gangue noire s'est avérée être un spinelle contenant du magnésium et du fer. La formule chimique la plus proche est très certainement $MgFe_{0,6}Al_{1,4}O_4$. Le spectre obtenu n'est pas exactement celui du corps pur mais s'en rapproche grandement (cf. annexe). Ces légères différences viennent du fait que s'agissant d'un cristal naturel, un grand nombre d'impuretés à l'état de trace doivent être présentes modifiant sensiblement la composition chimique du cristal ainsi que sa maille cristallographique.

Les spinelles sont en général des corps très stables, très faiblement attaquables par les acides. La poudre noire a été plongée dans de l'acide sulfurique concentré pendant une semaine. Elle a changé de couleur pour devenir blanche. Aucune trace de dissolution n'est apparue. Il semble donc qu'un traitement mécanique soit la seule solution efficace pour supprimer cette gangue.

Ces analyses, infructueuses au niveau chimique ont toutefois apporté des informations intéressantes d'un point de vue géologique. Le fait que de tels spinelles se forment dans la zone où l'on trouve des corindons renseignent sur la formation géologique de la zone minière et peuvent être d'une aide précieuse pour la prospection.

4.4 Préparation des échantillons

Certaines pierres de taille importante (supérieure à 10 carats environ) ont permis de tirer plusieurs échantillons. Ceci est particulièrement intéressant si l'on considère que l'on peut effectuer différents recuits sur des échantillons de composition chimique très similaire. En général les grosses pierres présentaient une qualité et une transparence moyenne. Cette transparence étant un critère très important, tous les échantillons ont été préparés de manière à pouvoir être comparés. C'est la raison pour laquelle des lames d'une épaisseur de 2 mm ont été polies. Après une découpe à 2,5 mm à l'aide d'une scie diamantée, les traitements suivants ont été appliqués :

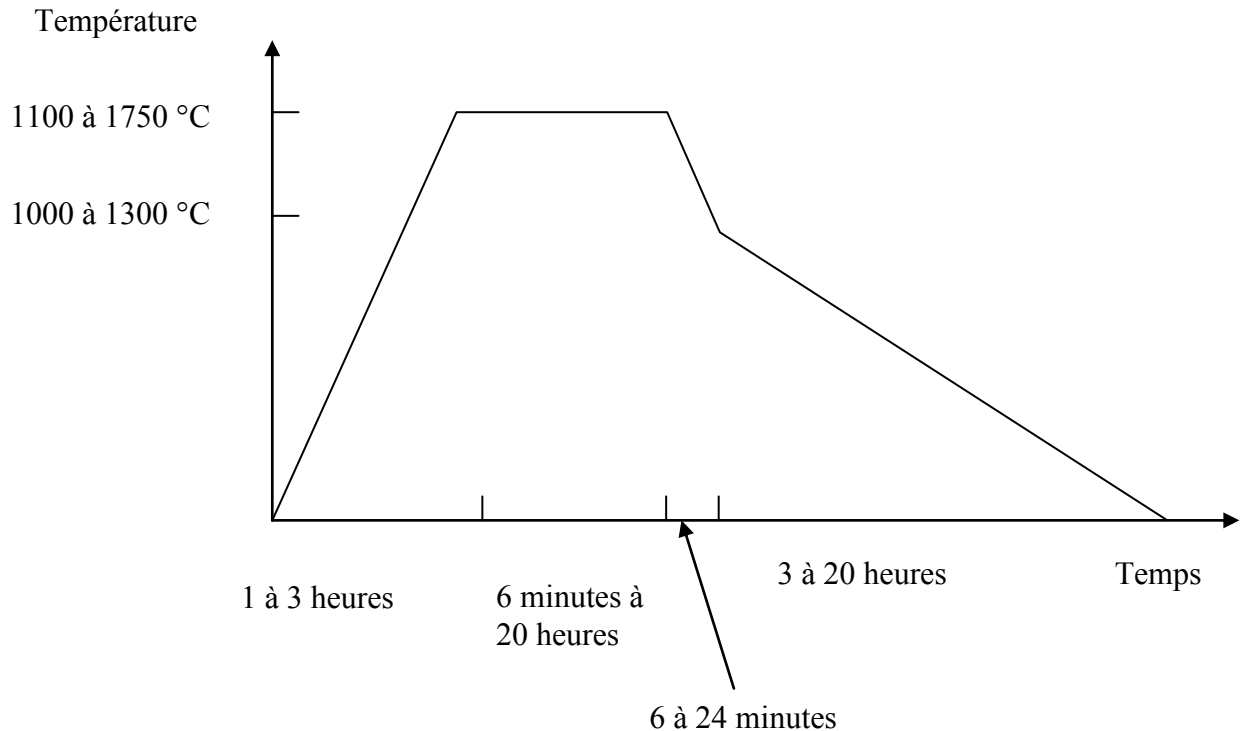
- Collage à la cire de plusieurs échantillons sur une même cale
- Rodage au carbure de bore, grain 200
- Rodage au carbure de bore, grain 400
- Rodage au carbure de bore, grain 600
- Polissage sur soie avec un mélange alcool/poudre de diamant 1 μm

Les deux surfaces sont polies jusqu'à ce que la lumière soit bien réfléchie.

4.5 Différents recuits et leurs résultats

De nombreux recuits ont été réalisés en faisant varier autant que possible les paramètres que sont le cycle de température (rampe montée, temps de palier, rampes de descente), la température maximale atteinte, l'atmosphère ainsi que les conditions thermiques.

En ce qui concerne le cycle de température, dans presque tous les cas, il avait l'allure suivante :

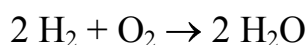


L'atmosphère joue un rôle prédominant dans la qualité du recuit. Trois cas peuvent être envisagés à pression atmosphérique (le four utilisé ne permet pas de monter en pression ou de faire le vide dans la chambre de recuit) :

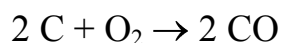
- Neutre : utilisation d'argon ou d'azote
- Oxydant : utilisation d'oxygène pur ou mélangé à de l'azote
- Réducteur : utilisation d'hydrogène mélangé à de l'azote (concentration maximale H_2/N_2 5 %) ou de graphite.

L'utilisation d'oxygène naissant (par décomposition de peroxydes) a été envisagée pour son efficacité. Mais devant l'efficacité déjà très importante de l'oxygène pur, cette idée a été abandonnée.

Une atmosphère réductrice est obtenu en faisant réagir l'oxygène libre avec l'hydrogène suivant la réaction :



Une autre possibilité est d'utiliser du carbone graphite ou toute autre substance contenant du carbone. Dans ce cas-là, l'oxygène réagit selon la réaction :



Cette deuxième méthode est réputée être moins efficace que la première mais peut s'avérer être intéressante selon les cas.

Outre le cycle de température et l'atmosphère, des recuits ont été menés en faisant varier le conditionnement des pierres. Deux creusets en alumine ont été testés. La seule différence entre les deux provenait des trous percés ou non dans leur fond. Il semble que cela influence sensiblement le flux de gaz à proximité des pierres chauffées. De même, les corindons ont parfois été recuits dans de la poudre d'alumine fine ou dans d'autres agents.

Des pierres provenant de différents endroits ont subi les mêmes recuits pour pouvoir étudier les différences de comportement en fonction de la qualité de la pierre originale. En moyenne, trois pierres d'aspect et de couleur différents étaient placées dans le creuset lors de chaque recuit.

4.5.1 Recuits neutres

Avant même de travailler sur la couleur, la transparence et la clarté de la pierre doivent retenir toute l'attention. Comme nous l'avons vu précédemment, ces caractéristiques de la pierre sont en relation étroite avec les cristaux de rutile présents en son sein. Il n'est donc pas nécessaire de réduire ou d'oxyder un quelconque élément pour agir sur le TiO_2 . C'est la raison pour laquelle de nombreux recuits ont été réalisés sous atmosphère neutre en faisant varier tous les paramètres, excepté la nature du flux de gaz. Concernant ce dernier, deux possibilités se sont présentées : l'argon ou l'azote. L'argon couramment utilisé est plus pur, contenant en particulier moins d'oxygène. Cependant, aucune différence notable n'a pu être observée entre l'utilisation de ces deux gaz. Devant le prix de revient inférieur de l'azote, celui-ci a eu notre préférence.

La rampe de montée ne semble pas affecter la qualité de la pierre. La température maximale (en général comprise entre 1600 °C et 1750 °C) est atteinte en 2 heures. Cette valeur a été choisie pour avoir une chauffe relativement rapide sans pour autant se situer aux limites techniques du four et donc de participer à une usure prématurée.

Les premiers recuits ont été menés simplement en posant les cristaux naturels au fond du creuset en veillant bien à ce qu'ils ne soient jamais en contact pour éviter tout risque de diffusion d'une pierre à l'autre. Les pierres traitées étaient originellement translucides en lumière transmise. Certaines pierres présentaient une faible translucidité sous éclairage par fibre optique. Devant l'impossibilité manifeste à les rendre transparentes, les pierres tombant dans

cette catégorie ont été abandonnées et nos efforts se sont concentrés sur des gemmes présentant une meilleure qualité avant recuit.

D'après ce que l'on peut lire dans les publications, le simple fait de chauffer au delà de 1650°C et de refroidir correctement suffit à supprimer le voile constitué par les aiguilles de rutile. Au niveau du temps de palier, les deux extrêmes (6 minutes d'une part et 20 heures d'autre part) ont montré que le temps de palier influençait sensiblement la qualité des corindons. Aucune différence notable n'a pu être observée entre un recuit d'une heure et celui de 20 heures. Il semble donc qu'au-delà d'une heure à 1700°C, la diffusion du TiO₂ en solution solide ait atteint son maximum. Par contre, des paliers trop courts ne permettent pas une diffusion homogène des aiguilles de rutile dans l'ensemble de la pierre.

Après recuit, à peu d'exceptions près, toutes les pierres présentaient un plus mauvais aspect général qu'avant traitement. Il s'agissait en fait de fractures et de petites fissures qui donnaient à la pierre l'impression d'être opaque. Un refroidissement lent (jusqu'à 20 heures) améliore sensiblement le problème sans pour autant le résoudre entièrement.

Nous nous sommes aperçus que les fissures étaient présentes avant le traitement thermique, certainement dues aux conditions de formation géologique. Faiblement visibles, leur taille était accentuée lors du recuit.

Une légère amélioration a été obtenue en plaçant les pierres dans de la poudre d'alumine. Mais dans ce cas-là, l'oxygène de l'air piégé dans la poudre ne permettait pas de considérer l'atmosphère comme neutre et ce malgré un long balayage à l'azote.

De bien meilleurs résultats ont été obtenus avec l'utilisation de tetraborate de sodium (Na₂B₄O₇, H₂O), communément appelé *borax*. Un peu de cette poudre est mélangée dans de l'eau distillée. Les pierres sont ensuite plongées dans cette solution saturée. Une fois l'eau évaporée, le recuit est lancé normalement. Aux hautes température atteintes, les borax fond et comble les fissures. Il se peut (certains chauffeurs le prétendent, mais ça n'a pas été vérifié) que le borax réagisse avec le corindon pour "guérir" la pierre. Certaines fissures sont visiblement comblées, mais il n'a pas été possible de déterminer si ce traitement avait affecté les fissures proches du cœur de la pierre. Un essai de taille s'avère nécessaire pour voir si l'ensemble de la pierre a été amélioré.

4.5.2 Recuits oxydants

Conformément à la théorie, un recuit sous atmosphère oxydante fait perdre au corindon sa teinte bleue. Pour des températures comprises entre 1500 °C et 1750 °C, une pierre parfaitement bleue devient totalement incolore, même pour de très faibles concentrations en oxygène. Nous avons été surpris par la vitesse avec laquelle les pierres réagissent. Une diminution notable de la couleur bleue peut être perçue avec un flux composé de 98 % d'azote et de 2 % d'oxygène pendant une période 6 minutes. La montée en température ainsi que le refroidissement avaient pourtant été réalisés sous azote pur.

Le choix des paramètres est donc très subtil pour obtenir la couleur désirée. Dans notre cas, peu de saphirs bleus doivent être éclaircis.

Cette réaction des pierres est néanmoins un atout lorsque l'on cherche à traiter des rubis ou des saphirs mauves / violets. Certains rubis présentent un cœur bleu qu'il est donc aisé d'éliminer. En ce qui concerne les saphirs violet, un recuit oxydant relativement court

(quelques minutes) permet de les rendre roses, ce qui est généralement appréciable commercialement parlant.

Un seul essai sur un saphir jaune / brun a pu être réalisé. Après un recuit de 6 minutes avec 2 % d'oxygène, il est devenu rose pâle. Ce phénomène n'a pas pu être reproduit et ne peut donc pas être considéré comme significatif.

4.5.3 Recuits réducteurs

Des tentatives de recuits sous atmosphère réductrice sur des saphirs bleus se sont toutes soldées par des échecs. Quelles que soient les durées de paliers ou les concentrations en hydrogène (concentrations comprises entre 0,1 % et 5 % d'hydrogène dans de l'azote), les pierres sont ressorties brunes voire noires. Elles semblaient avoir été "brûlées". Parfois même, la pierre déjà fissurée avant traitement est ressortie du four à l'état de poudre noire.

Un seul recuit a pu être mené en mettant de petits morceaux de graphite dans le creuset, en veillant bien à ce qu'ils n'entrent pas en contact avec les pierres. Un résultat surprenant s'est produit. La pierre partiellement bleue et incolore a pris une teinte bleue / verte pâle quasiment uniforme. Mais le plus surprenant est que la pierre a subi des fusions locales allant jusqu'à percer l'échantillon de part en part. Pourtant, la température atteinte (1700 °C) est loin de la température de fusion du corindon (environ 2000°C).

Toutes les pierres contenant du chrome et ayant donc une teinte rose à rouge noircissent lors de recuits réducteurs.

5 Conclusion et perspectives

Cette première partie de l'étude a permis de mieux comprendre un certain nombre de mécanismes régissant la coloration des corindons précieux. Toutefois, des essais de recuits n'ont été effectués que sur des rubis et des saphirs bleus, roses et violets. Aucune étude sérieuse n'a été entreprise sur des corindons de couleur jaune, verte ou orange. Cette partie sera sans aucun doute très délicate puisque les phénomènes physico-chimiques participant à ces colorations sont mal connus.

Outre les essais de traitement thermique, nous avons pu obtenir des informations intéressantes quant au potentiel des différentes pierres destinées à être traitées. Nous pouvons dès aujourd'hui écarter certaines pierres qui ne pourront pas être rendues transparentes et qui ne pourront donc pas être taillées à facettes.

De nombreuses expériences sont encore à réaliser. Il sera particulièrement important de maîtriser les recuits réducteurs en vue d'améliorer la couleur bleue de certains saphirs. Nous avons des pistes intéressantes (utilisation de graphite, par exemple) qu'il sera nécessaire d'explorer plus méticuleusement.

Aucun essai de diffusion n'a pu être effectué. Pourtant, ce procédé sera largement exploité au niveau industriel. A partir de publications et de brevets divers, il nous faudra adapter ces procédés aux caractéristiques intrinsèques de nos pierres.

Enfin, et c'est le but ultime de l'étude, les pierres dont la qualité ne permet pas de les tailler à facettes, mais qui présentent une couleur intéressante devront être fondues puis recristallisées par tirage Czochralski. Cette partie de l'étude sera réalisée en dernier pour deux raisons : d'une part le matériel nécessaire n'est pas encore à disposition et d'autre part, il sera préférable de se lancer dans le tirage qu'une fois que le rôle des impuretés aura été bien cerné.

6 BIBLIOGRAPHIE

Ted Themelis, *The heat treatment of ruby and sapphire*, 1992, Gemlab Inc

Richard W. Hughes, *Ruby and Sapphire*, 1997, RWH Publishing

Revue de gemmologie A. F. G., n°100 septembre 1989, la microfluorescence et ses applications en gemmologie.

Revue de gemmologie A. F. G., n°140 juillet 2000, l'origine de la couleur des gemmes

Revue de gemmologie A. F. G., n°141/142 janvier/février 2001, *dossier central*, traitement thermique des saphirs, les corindons diffusés, "glass-filled rubies" ou rubis rebouchés.

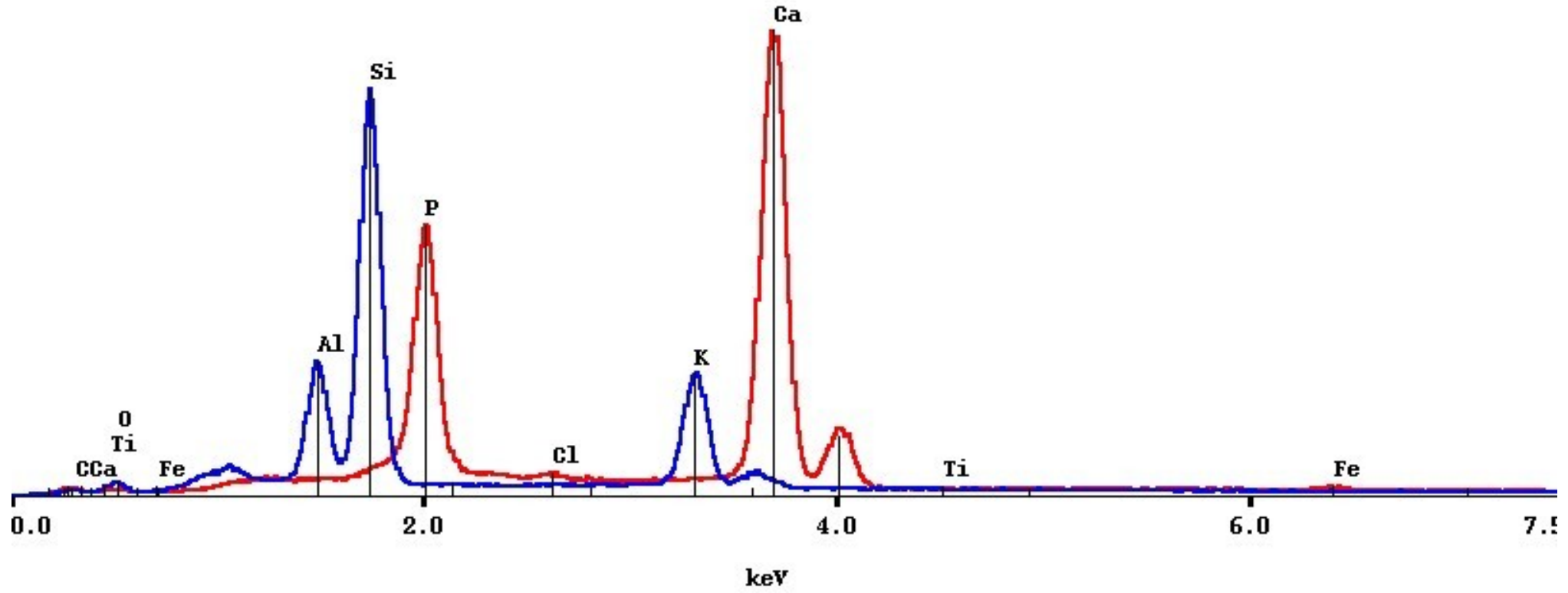
Emmet J.L et Douthit T.R., *Heat treating the sapphires of Rock Creek, Montana*, Gems and Gemology, 1993

Carr, Ronald Ray, Nisevich, Stephen Dale, brevet 3,950,596, *Altering the appearance of corundum crystals*, 13 avril 1976

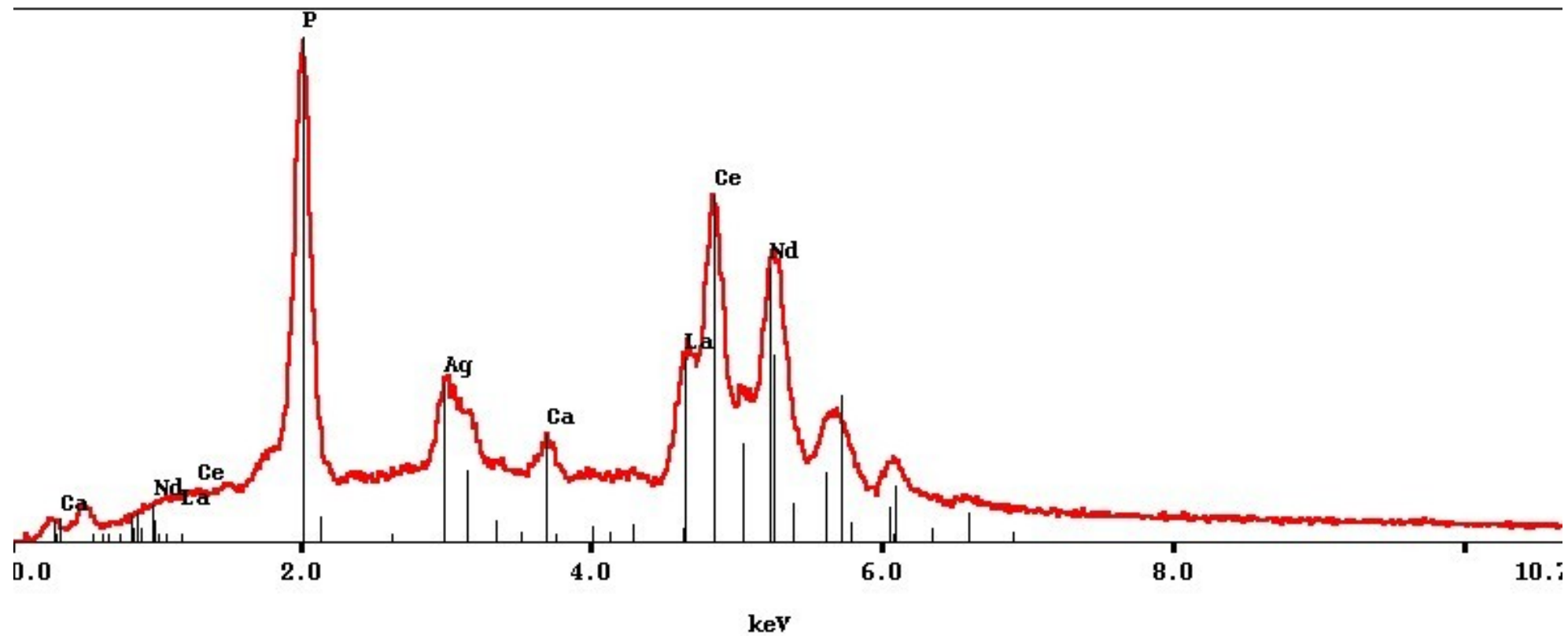
Carr, Ronald Ray, Nisevich, Stephen Dale, brevet 4,039,726 , *Altering the appearance of corundum crystals*, 2 août 1977

7 ANNEXES

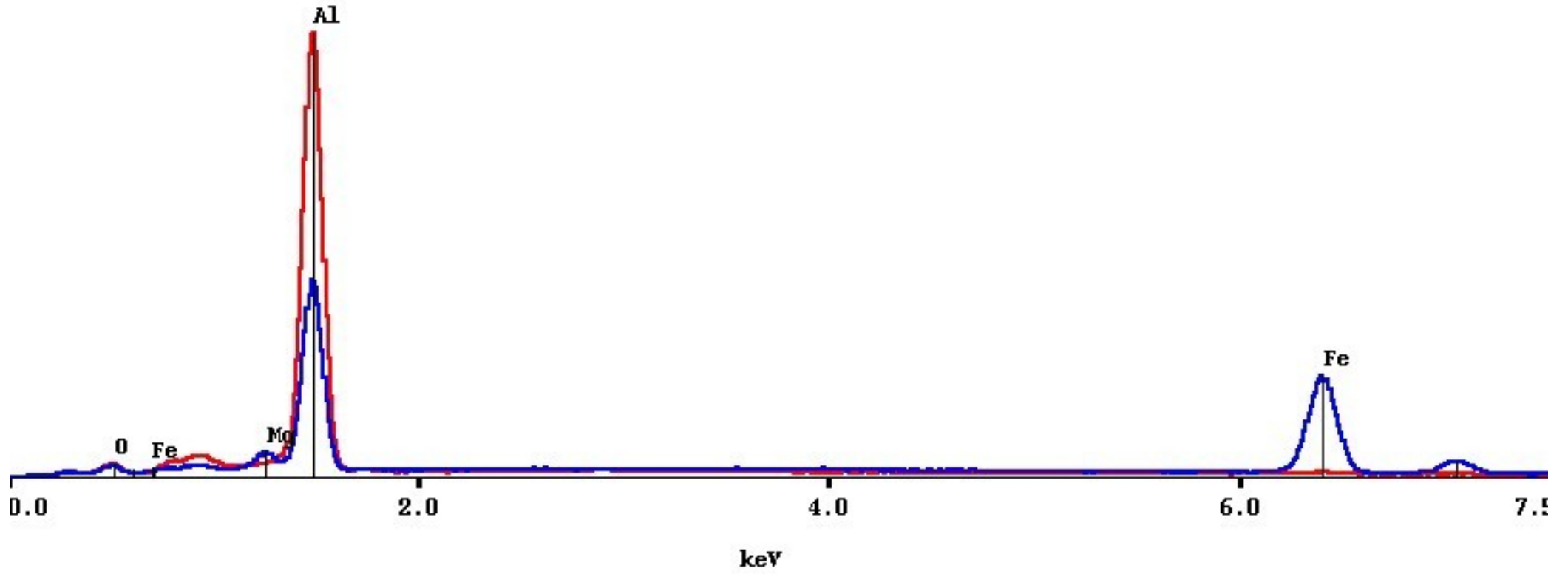
— * BE3011 inclusion : P + Ca + traces Fe et Mg
— * BE3013 inclusion : Al + Si + K



— * BE3016 inclusion : P + Ag + Ca + La + Ce + Nd + Nd?



— * BE306 partie claire : Al + traces Fe
— * BE301 partie sombre : Al + Fe + traces Mg



Grossissement des inclusions

