



Article [www.geminterest.com](http://www.geminterest.com) :  
Site Internet dédié à la gemmologie et à  
l'étude des pierres.

## Thermo-chimie & traitement thermique des saphirs (et corindons)

Traduction par J.-M. Arlabosse<sup>1</sup>

Si l'on parle de traitement thermique sur les corindons, on utilisera probablement les termes de "pression partielle en oxygène" et "pression partielle en hydrogène" en parlant de l'atmosphère à l'intérieur du four. La pression partielle en oxygène décrit la partie de la pression totale qui est attribuée à l'oxygène. Par exemple la pression partielle en oxygène de l'air est de 0.2 atmosphère (atm) tant que l'oxygène représente 20% de l'air.

A haute température, l'état de valence des impuretés avec la concentration et la nature des points de défaut dans un cristal d'oxyde (comme le saphir) peuvent être changés en modifiant la pression partielle en oxygène et par conséquent changer la couleur.

Les points de défaut les plus concernés sont les atomes d'oxygènes ou d'aluminium manquants (espace vacant), les atomes d'oxygènes ou d'aluminium supplémentaire (atomes interstitiels), ou des électrons supplémentaires ou manquants (trous).

Quand la pression partielle en oxygène augmente, les sites vacants en oxygène décroissent et les oxygènes interstitiels augmentent. De la même façon, l'aluminium interstitiel décroît et les sites vacants croissent.

Comment change l'intérieur du cristal alors que toutes ces réponses aux changements de la pression partielle en oxygène ont lieu à la surface du cristal?

Certains des points défectueux sont très mobiles à haute température et peuvent se déplacer par diffusion dans ou hors du cristal.

L'oxygène lui ne diffuse pas réellement dans ou hors du cristal tant son taux de diffusion est lent.

L'effet de l'oxydation ou de la réduction sur la couleur en réponse aux fluctuations de la pression partielle est plutôt accompli par le déplacement plus rapide des points de défaut.

La pression partielle en hydrogène, est aussi importante car les atomes de ce gaz, sont si petits qu'ils peuvent diffuser rapidement dans le saphir et participer aux réactions chimiques à l'état solide.

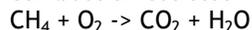
D'autres gaz typique de l'atmosphère d'un four comme CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, etc. ne diffusent pas dans le saphir à des degrés significatifs du fait de la relativement grosse taille de leurs atomes.

Comment l'atmosphère du four est elle contrôlée?

Le saphir est souvent traité thermiquement dans un four où brûle du gaz naturel, propane, huile, charbon avec de l'air et/ou oxygène.

Les pierres sont exposées à une atmosphère faite de gaz résultants de la combustion à haute température.

Par exemple, si le four brûle du gaz naturel, qui est le plus souvent du méthane (CH<sub>4</sub>) avec de l'oxygène (O<sub>2</sub>), la réaction de combustion est essentiellement:



Comme décrit, cette formule indique qu'il y a exactement assez d'oxygène pour brûler tout le méthane en dioxyde de carbone et vapeur d'eau (la ratio méthane/oxygène est alors de 0.5). Alors nous avons une combustion totale et une flamme neutre.

Si nous avons plus qu'assez d'oxygène il apparaît un excès de ce dernier dans le gaz de combustion résultant.

Si au contraire nous avons insuffisamment d'oxygène pour avoir une combustion complète, alors du monoxyde de carbone CO et de l'hydrogène H<sub>2</sub> seront présent dans le gaz de combustion et la pression partielle en oxygène (pO<sub>2</sub>) est très basse.

En changeant le ratio de méthane et d'oxygène alimentant la flamme du four, l'ensemble des pressions partielles en oxygène et hydrogène des gaz de combustion qui font l'atmosphère du four peuvent être contrôlées sur une grande gamme mais pas de façon indépendante.

Toutefois, la température du four est quelque peu dépendante du ratio méthane/oxygène dans le mélange gazeux alimentant la combustion.

Par exemple, si le ratio est très haut ou très bas, on ne pourra généralement pas garder le four aux hautes températures désirées.

Les fours électriques, eux, peuvent contenir n'importe quelle composition d'atmosphère et ce à n'importe quelle température.

Dans une autre approche du traitement thermique, les pierres sont emballées avec du charbon ou des sucres dans des creusets partiellement scellés pour créer une atmosphère réductrice.

Tant que le charbon et/ou le sucre existe, la pression partielle en oxygène est très basse.

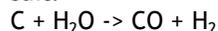
En fait, cette pression partielle pO<sub>2</sub> est plus basse que la pression optimale pour des saphirs riche en fer.

Avec la présence du carbone, la pression partielle à 1300°C et 1800°C doit être respectivement inférieure à 10<sup>-16</sup> et 10<sup>-14</sup> atmosphère (atm).

Ce qui n'est généralement pas reconnu sur ce type de réduction c'est l'importance du rôle de l'hydrogène.

Dans un climat tempéré, le charbon de bois contient usuellement de 8 à 12% d'eau.

Tant que la température augmente, l'eau est éliminée mais elle rentre aussi en réaction en phase vapeur avec le carbone comme suit:



Ce qui crée une atmosphère qui à une égale proportion de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

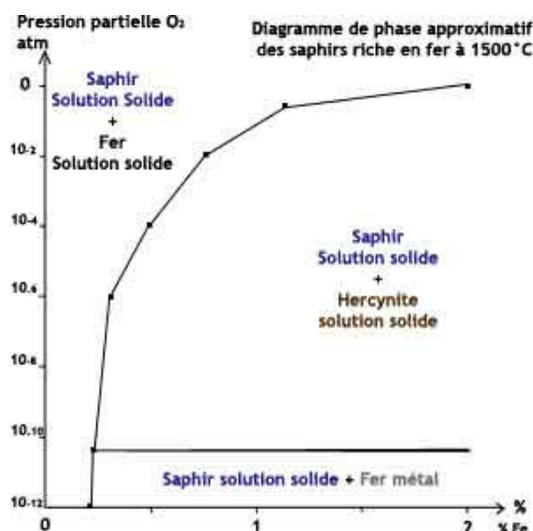
De ce fait les réductions accomplies dans un environnement composé de charbon sont usuellement plus du fait de l'hydrogène

généralisé que de l'équilibre avec une très basse pression partielle en oxygène définie par l'excès de carbone.

Une situation en relation avec cette dernière réaction sur le charbon existe aussi avec des sucres, des goudrons, et autres matières organique.

Le sucrose, par exemple, revêt la formule brute approximativement C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>. Quand il est chauffé à haute température, il se décompose en créant une atmosphère avec presque autant de monoxyde de carbone que d'hydrogène.

Dans ces conditions, la pression partielle en oxygène est faible mais encore une fois, la réduction est menée par l'hydrogène.



La précipitation de l'hercynite (Fe(II)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) "spinelle de fer" peut contraindre les conditions de réductions dans les saphirs à haute teneur en fer.

Dans ce cas si l'on applique une atmosphère très réductrice avec des pressions partielles en oxygènes de l'ordre de 10<sup>-7</sup> atm on tombe dans le domaine de formation de l'hercynite. Si l'on rend l'atmosphère très réductrice, on tombe dans le domaine de précipitation du fer métal. Si l'on applique des conditions oxydantes avec de hautes pressions partielles en oxygène, on arrive dans la zone où le fer est en solution solide. (voir schéma ci contre)

De fait, la précipitation de l'hercynite limite la profondeur de la réduction pour les saphirs riches en fer.

Les profils température / temps pour les traitements thermiques des corindons sont le plus souvent établis en fonction de la durée de vie des manchons renfermant les pierres et des éléments du four que pour des raisons particulières de traitement des saphirs.

A 1700°C la diffusion des points de défaut répondants à la pression partielle en oxygène, diffusion d'hydrogène et dissolution de rutile requière moins d'une heure pour équilibrer 15 ct de pierres (dans le cas de l'étude d'un traitement des saphirs du Montana cf article complet G&G winter 1993).

De ce fait, une heure à cette température sera suffisante.

La grande résistance des corindons aux chocs thermiques pouvant induire des fractures, peu permettre un chauffage à 1700°C en une heure ou moins et un refroidissement avec la même rapidité.

Toutefois les composants du four peuvent ce détériorer rapidement dans ces conditions.

De ce fait les cycles de chauffe et refroidissement sont plus fonction de raisons économiques que thermochimique.

**Bibliographie :**

EMMETT J.L., Douthit R.D., (1993) Gems & Gemology Vol. XXIX, Heat Treating the sapphire of Rock Creek, Montana.

1 : <http://www.geminterest.com> ; [geminterest@hotmail.com](mailto:geminterest@hotmail.com)