

GSP – Gem-Note, News & Data

Arlabosse Jean-Marie - France - French Riviera

v1.1 FR - Finalisé : 2018-02-05 – révision 2018-05-15

<http://www.gemsolidphase.com/publications.php>

Coup d'Œil sur les Céramiques Transparentes Nanosital®.

Auteurs : Jean-Claude Frediani (1), Jean-Marie Arlabosse (2)

Mots clef : Céramique, Nanosital, Terres rares - REE, Verre, Yttrium, Zirconium.

Abstract: The manufactured materials, of the “Nanosital®” brand, are interesting imitations of natural gemstones. The claimed properties of color, brilliance and hardness will make, these synthetic materials, advantageous substitutes for the glass-materials that are often less brilliant and/or more scratchable. The different results obtained on a sampling of stones from this brand, allow us to see that the cut stones will be, for the most part, easily differentiated through standard gemology tests and the use of the spectroscope (observation of specific visible spectra). Difficult cases of analysis (e. g. rolled/frosted stones, certain colors) will be easily identifiable with advanced equipment as the compositions and the different spectral profiles are specific to this very type of material.

Résumé : Les matériaux manufacturés de marque « Nanosital® » sont d'intéressants matériaux d'imitation des gemmes naturelles. Les propriétés de couleur, brillance et dureté annoncées feront, de ces matières de synthèse, d'avantageux substitut aux verres qui eux sont souvent moins brillants et/ou plus rayables. Les différents résultats obtenus sur un échantillonnage de pierres issues de cette marque permettent de voir que les pierres taillées seront, pour la plupart, facilement différenciées via les tests de gemmologie standard et l'usage du spectroscope (observation des spectres visibles spécifiques). Les cas difficiles d'analyses (e.g. pierre roulée/dépolie, certaines couleurs) seront eux facilement identifiables avec les équipements avancés tant les compositions et les différents profils spectraux sont spécifique de ce type de matériau.

Introduction :

L'année 2017 à vue l'émergence, notamment via les réseaux sociaux, d'une marque de gemmes manufacturées aux couleurs riches et vives. Ce matériau, commercialisé sous le nom « Nanosital® » est, selon la brochure, une céramique transparente. C'est-à-dire un solide issu d'une fusion par frittage (différente de la fusion classiquement utilisée pour les verres - Futura Science). Cette marque semble être un prolongement des matériaux « Nanocrystal » ayant vu le jour vers 2011 (GemologyOnline).

Alors que les verres traditionnels (type Crown ou Flint - Wikipedia) ont des éclats vitreux, les échantillons de Nanosital® collectés par l'un des auteurs (JCF) montrent des brillances suggérant des indices de réfractions supérieurs à ceux des verres classiques.

Bien que les verres à hauts indices de réfractions existent, ils sont souvent tendres et facilement rayables. Le type de céramique transparente Nanosital®, elle, se réclame d'une dureté de 7 (sur l'échelle de Mohs) lui conférant une durabilité qui sera exploitable pour la confection de bijoux.

C'est en cela qu'il sera utile de mieux connaître les caractéristiques gemmologiques de ce matériau afin de pouvoir le différencier des gemmes naturelles qu'il tend à imiter.





Fig.1 : Vue d'ensemble des 20 échantillons (33 pierres) de Nanosital® collectés par l'un des auteurs (JCF).

Fig.1: Overview of the 20 samples (33 stones) of Nanosital® collected by one of the authors (JCF).

Matériel et méthode :

- Une sélection de 33 pierres comprenant 2 bruts et 31 pierres taillées dont 4 en cabochons et représentant environ 20 couleurs différentes a été réalisée (Fig.1).
- La diffraction des rayons X sur poudre (eng. XRPD) a été réalisée avec une diffractomètre D2 Phaser BRUKER de 2nd génération équipé avec un tube à rayons X de 300W (30 KV @ 10mA) avec anode en cuivre.
- La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (eng. FTIR) a été faite avec un spectromètre Alpha Bruker ayant un détecteur DLaTGS à faible bruit, équipé de son module de capture de signal en réflectance spéculaire et opérant à une résolution fixée à 4 cm⁻¹.
- La spectrométrie de fluorescence X en dispersion d'énergie (eng. EDXRF) a été collectée avec un spectromètre maison utilisant une tube à rayons X avec une anode en argent sous 25 kV et 15 µA et un détecteur CCD au silicium, capable de détecter les éléments du Potassium (K) à l'Uranium (U).
- La spectrométrie dans le visible-proche infrarouge (eng. Vis-NIR) a été réalisée via un spectromètre OceanOptic USB4000 de résolution 1 nm, équipé d'un montage maison de capture du signal impliquant une sphère d'intégration.

Résultats :

Les résultats de gemmologie standard, collectés par l'un des auteurs (JCF - Tableau I), confirment que certains échantillons (E1,2,7,16 et 19) montrent un phénomène de changement de couleur suivant le type de lumière utilisée comme éclairage (i.e. A: incandescence ; F7: fluorescente ; D65: lumière du jour, etc.). Les autres échantillons, eux, montrent plutôt des changements de nuances (plus ou moins marqués).

Les indices de réfractions relevés sur les pierres taillées sont au moins supérieurs à 1.620 et peuvent aller jusqu'à 1.750.

Au polariscope, ces pierres ne rétablissant pas la lumière et ne montrent aucun motif notable de tension interne. Ce comportement isotrope suggère un matériau amorphe (verre, céramique transparente) ou de

cristallisation cubique.

Les pierres n'ont pas montré de réaction notable sous l'effet d'un aimant. Les densités vont de 3.18 à 4.40 avec 90% d'entre elles supérieures à la densité du diodomethane (i.e. 3.32).

Sous irradiation ultraviolette les réactions sont variables en couleurs, en intensités et selon la longueur d'onde utilisée (UV Court, UV Longs, cf Tableau I).

Au laboratoire, l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (XRPD) du brut E20 montre que ce matériau est amorphe et qu'il s'agit donc d'un verre ou d'une céramique transparente car aucun pic de diffraction (attendus pour un matériau cristallisé) n'a été vu.

D'un point de vue structurel et compositionnel (FTIR - Tableau II, Fig.2), trois types de profils se dégagent. Le profil1, le plus répandu, montre trois bandes vers 543, 780 et 1040 cm^{-1} et avec un pic principal centré sur 1200 cm^{-1} . Deux variantes de ce profil1 sont données par l'échantillon E3 qui montre son pic principal vers 1147 cm^{-1} et les deux pierres de l'échantillon E16 (i.e. E16a et E16b) qui ne montrent plus la bande à 1040 cm^{-1} et dont le pic principal est décalé à 1218 cm^{-1} .

Le profil2 est celui des deux pierres de l'échantillon E9 (i.e E9a et E9b). Ce profil2 montre des bandes vers 535, 625, 775, 845, 1180 cm^{-1} et un pic principal vers 1290 cm^{-1} .

Le troisième profil est celui de l'échantillon E18 qui, bien qu'il soit ressemblant au profil2, montre des bandes supplémentaires et des décalages de bandes à 525, 650, 792, 868, 945, 1000, 1180 et 1278 cm^{-1} .

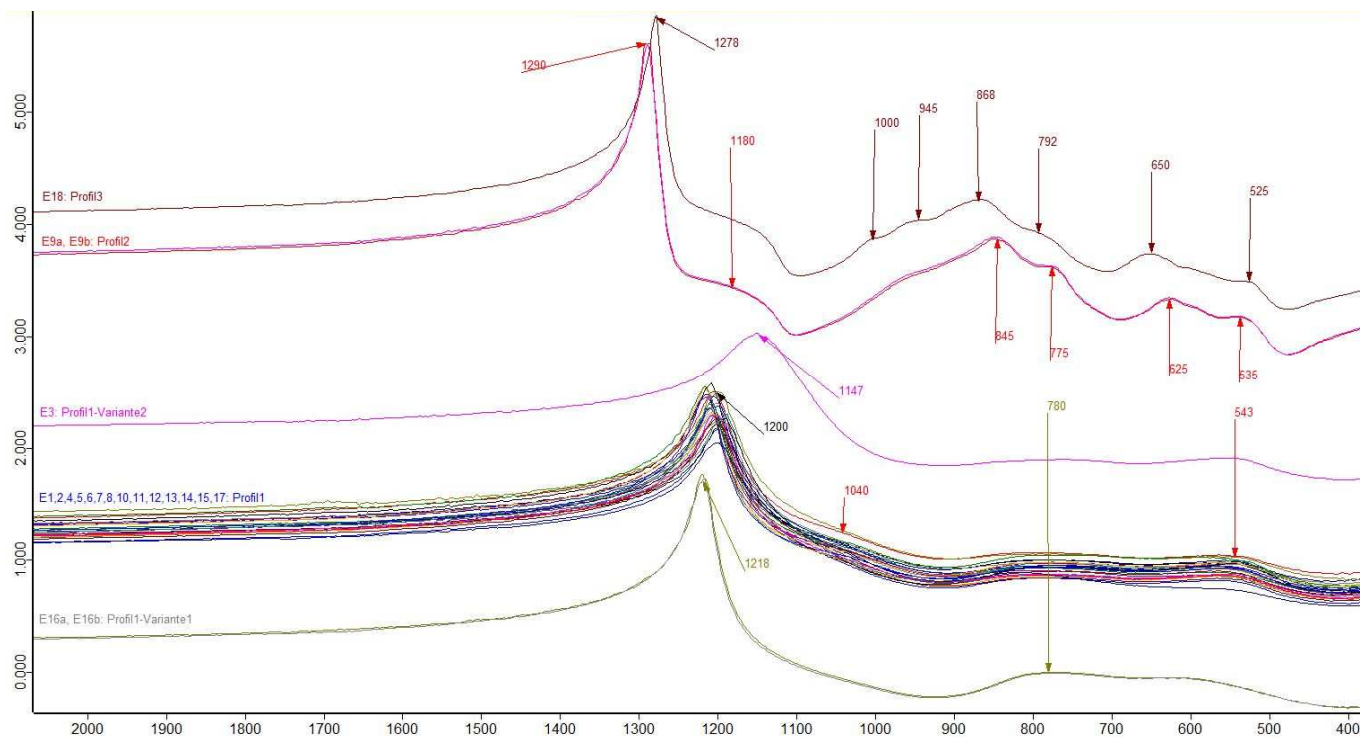


Fig.2 : Spectres infrarouge en réflectance spéculaire des différents échantillons de Nanosital®.

De bas en haut : Profil1-Variante1(E16a, E16b), Profil1 (E1,2,4,5,6,7,8,10,11,12,13,14,15,17), Profil1-Variante2 (E3), Profil2 (E9a, E9b), Profil3 (E18).

Fig.2: Infrared spectra in specular reflectance of the Nanosital® samples. From bottom to top : Profile1-Variation1 (E16a, E16b), Profile1 (E1,2,4,5,6,7,8,10,11,12,13,14,15,17), Profile1-Variation2 (E3), Profile2 (E9a, E9b), Profile3 (E18).

La spectrométrie de fluorescence X (EDXRF - Tableau II, Fig.3) détecte l'Yttrium (Y) et le Zirconium (Zr) comme étant des éléments importants de la composition de la plupart de ces matériaux (Note : Silicium (Si) et/ou Aluminium (Al) et oxygène (O), décrits comme présents dans la brochure des Nanosital®, ne seront pas détectable avec ce spectromètre et ces réglages).

Les pierres qui ne contenaient pas ces éléments spécifiques montraient plus volontiers du Zinc (Zn), Titane (Ti) ou Nickel (Ni).

Des terres rares (REE) telles que Praséodyme (Pr) et Néodyme (Nd) (complexe parfois nommé « didyme») ou Erbium (Er), Holmium (Ho) ou encore Lanthane (La) ou Gadolinium (Gd) ont été observés. Les éléments Cuivre (Cu), Baryum (Ba), Gallium (Ga) mais aussi Tantale (Ta) ont également pu être détectés dans certaines pierres. Le Cobalt (Co) a pu être détecté dans les pierres E11a et E11b d'un bleu intense.

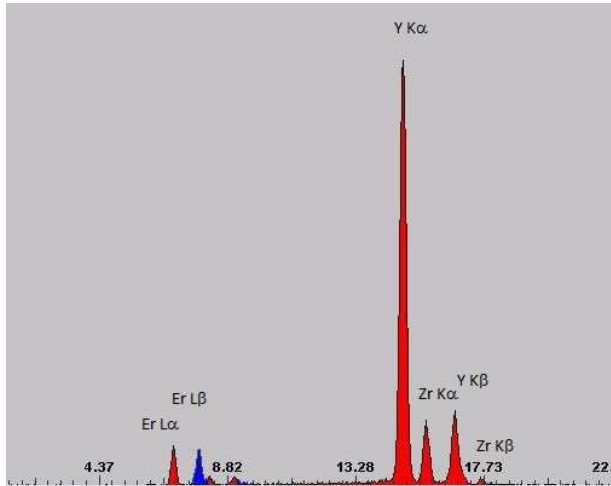


Fig.3 : Exemple de spectre de fluorescence X en dispersion d'énergie (EDXRF) de l'échantillon E6 qui indique la présence d'Yttrium (Y, lignes Kα et Kβ), de Zirconium (Zr, lignes Kα et Kβ), d'Erbium (Er, lignes Lα et Lβ).

Fig.3: Example of an energy dispersive X ray fluorescence spectra (EDXRF) of the sample E6 indicating the presence of Yttrium (Y, Kα and Kβ lines), zirconium (Zr, Kα and Kβ lines), Erbium (Er, Lα and Lβ).

La spectrométrie d'absorption dans le domaine visible-proche infrarouge (Vis-NIR – Tableau II, Fig.4) montre, dans de nombreux cas, des spectres avec beaucoup de pics et bandes très marqués. Ces absorptions se rencontrent dans les échantillons dopés aux terres rares (Pr, Nd, Er, Ho..) et sont souvent à l'origine des phénomènes de changements de couleurs.

Les absorptions données par un dopage via des métaux de transition comme le Cuivre (Cu), le Cobalt (Co) ou le Nickel (Ni) ont plus souvent la forme de larges bandes parfois accolées.

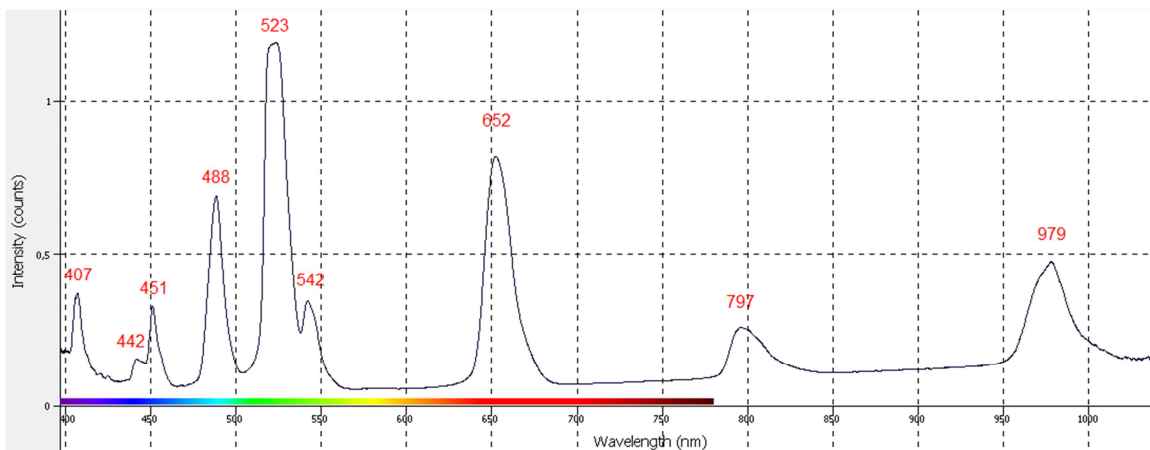


Fig.4 : Exemple de spectre d'absorption dans le visible-proche infrarouge (Vis-NIR - échantillon E6).

Les différents pics et bandes d'absorptions donnant ici la couleur rose sont majoritairement donnés par l'Erbium (Er).

Fig.4: Example of an absorption spectra in the visible near infrared range (Vis-NIR - sample E6).

The different absorption peaks and bands giving a pink color are mainly given here by Erbium (Er).

Tableau I : Observation venant des tests de gemmologie standard.









































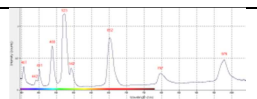
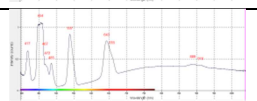
ID	Photo F7	Photo A	Mass e (ct)	Densité	Indice de réfraction	Polariscope	Réaction UVC	Réaction UVL
E1			3,37	3.79	1.688	Pierre reste noire. Ni croix, ni trame,	Nulle	Nulle
E2			1,50	3.33	1.672		Nulle	Faible Jaune
E3			1,10	4.40	1.714		Nulle	Nulle
E4			2,54	4.30	1.671, 1.671		Nulle	Bleuté
E5			3,20	3.76	1.670, 1.670		Nulle	Faible Blanc-bleuté
E6			3,08	3.67	1.671, 1.671		Faible Rouge	Faible Jaune
E7			3,04	3.53	1.669, 1.669		Nulle	Moyenne Jaune
E8			3,08	3.65	1.667, 1.664		Faible Jaune	Moyenne Jaune
E9			2,86	3.28	1.620, 1.620		Nulle	Nulle
E10			3,01	3.59	1.668, 1.668		Nulle	Moyenne Blanche
E11			4,60	3.48	1.672, 1.672		Nulle	Moyenne Blanche
E12			2,65	4.07	1.690, 1.670		Nulle	Faible Blanche
E13			1,86	4.33	1.684, 1.684		Nulle	Faible Jaune
E14			3,14	3.61	1.660, 1.660		Nulle	Nulle
E15			2,85	3.56	1.661, 1.662		Faible Blanche	Nette Blanche
E16			3,50	3.18	1.626, 1.626		Nulle	Nulle
E17			3,31	3.67	1.750		Nulle	Nulle
E18			1,80	3.36	1.640		Nulle	Nulle
E19			/	/	/		Nulle	Nulle
E29			/	/	/		Faible Blanche	Forte Blanche



Tableau II : Résultats issus des techniques de laboratoire :

ID	Spectre FTIR	Spectre EDXRF (Eléments détectés plus lourds que S)	Photo F7	Spectre Vis-PIR (nm) (B bande / BL bande large / E épaulement / P pic)
E1	Profil1	Y, Zr , Pr , Nd		460B, 513+524B, 585B, 625P, 682P, 748B, 804B, 865E-878P, 1000BL 
E2	Profil1	Y, Zr, Ho, Hf		417B, 453B, 468P-472E, 485P, 538P, 643P-655E, (888, 913) 
E3	Profil1- Variante2	La, Ho, Nd, Er, (Possible Faible Ta)		407P, 418P, 431P, 454B, 473P, 488P, 524+537B, 584B, 650B, 682P, 741+750B, 798+806B, 866E-879P, 979P 
E4	Profil1	Y, (Faible Zr)		Pas de pic notable : Continuum avec ~600BLE-~675BLE-~865BL 
E5	Profil1	Y, Er		406P, 430P, 451P, 475P, 488P, 513E-522P, (525), 652P-E680, 742+749B, 797E-805P, 864E-878P, 979P 
E6	Profil1	Y, Zr, Er, (Possible Faible Ta)		407P, 442P, 451P, 488P, 523B, 542P, 652P, 797P, 979P 
E7	Profil1	Y, Zr, Ho, (Possible Faible Hf)		417P, 454B, 467P-472E, 485P, 537P, 643P-655E, (888-910) 
E8	Profil1	Y, Cu		Continuum avec petits pics (440P, 447P, 470P), 483P, 800BL 
E9	Profil2	Zn, Zr, Ni, (Possible Faible Ba)		435BL, 600+635BL-680E-770E 
E10	Profil1	Y, Cu, (Possible Faible Ga)		Pas de pic notable : Continuum avec 525BL, 600E-670E-825BL 
E11	Profil1	Y, Cu, (Faible Co)		522BL, 595E-655BL, 810BL 
E12	Profil1	Y, Zr, Nd, Er, (Possible Faible Gd, Ta)		407P, 430P, 451P, 474P, 488, 513E-523B, 583B, (626), 652P, 682, 741+749B, 798+805B, 864E-878P, 979 
E13	Profil1	La, Pr		445B, 470P, 483P, 588P, 1005BL 
E14	Profil1	Y, Nd (Possible Faible Gd)		465BL, 512+527B, 584B, 625P, 682P, 747B, 894B, 865E-878 
E15	Profil1	Y, (Possible Faible Ga, Ba)		520BL, 590B, 635B 
E16	Profil1- Variante1	Zr, Y, Nd		430P, 461E-475P, 513P, 526P, 583P, 626P, 682P, 741+749B, 798+805B, 864E- 

				877P	
E17	Profil1	Y, Ti, Er (Possible Faible Ta)		490BL, 524B, 541P, 652P, 797P, 978P	
E18	Profil3	Zr, Ni, Zn		(446BL), 600E-640BL, 690BL, 770BL	
E19	/	Y, Zr, Pr, Nd		/	/
E20	/	Y, Zr, Cu, Ba, (Possible Faible Ga)		/	/

Conclusion :

Les matériaux Nanosital® taillées seront, pour beaucoup, facilement identifiable par les tests de gemmologie standard. Pour les pierres brutes ou roulées, le spectroscope sera nécessaire pour identifier un éventuel spectre caractéristique (e.g. spectre de terres rares).

Au laboratoire, sur pierre taillé ou non, l'identification de ces nouveaux matériaux ne posera pas de problème particulier. Les propriétés spectroscopiques étant en effet très différentes de celle des pierres naturelles de couleurs approchantes.

Bibliographie :

<https://nanosital.com/>

- Dernière visualisation 2018-01-22

https://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_d%27indices_de_r%C3%A9fraction

- Dernière visualisation 2018-01-22

<https://www.futura-sciences.com/sciences/actualites/physique-developpement-ceramique-transparente-838/>

- Dernière visualisation 2018-01-22

<https://www.gemologyonline.com/Forum/phpBB2/viewtopic.php?f=8&t=23400>

- Dernière visualisation 2018-01-22

<https://www.gemologyonline.com/Forum/phpBB2/viewtopic.php?f=24&t=13877>

- Dernière visualisation 2018-01-22

(1) Jean-Claude Frediani : Bijoutier joaillier gemmologue, membre du CRG

(2) Jean-Marie Arlabosse : Auteur de www.geminterest.com, Laboratoire de Gemmologie Indépendant - Gem Solid-Phase : www.gemsolidphase.com