

(19) DANMARK



(12) PATENTSKRIFT

(11) 169572 B1

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2430/87

(51) Int.Cl.5

C 30 B 33/00

(22) Indleveringsdag: 13 maj 1987

C 30 B 29/34

(41) Alm. tilgængelig: 09 feb 1988

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 05 dec 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 14 maj 1986 US 863083

(73) Patenthaver: Richard V. *Fournier; 260 Ridgelake Drive; Placentia; California 92670, US

(72) Opfinder: SAMME

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til bestråling af topas og det derved dannede produkt

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2430-87

Farveløs eller svagtfarvet topas bestråles med høj-energetiske neutroner til opnåelse af nogen farve og derefter med elektroner fra 1000 til 10000 megarad til udvikling af en ønsket forbedret "American Blue" farve. Formålet er at forøge værdien af forholdsvis "normale" himmelblå topas-stene ved at give dem en moderat dybere blå farve, som er karakteristisk for forholdsvis sjældne sten, eller en mere eftertragtet "Super Sky Blue". Yderligere farveforbedring opnås ved efter elektronbestrålingen at foretage en opvarmning til 121-482 °C i et tidsrum på 1-6 timer.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til behandling af topas ved kombineret anvendelse af højenergi neutron-bestråling og elektron-bombardement elektroner til opnåelse af et nyt og forbedret produkt således som angivet i indledningen til krav 1. Endvidere angår opfindelsen det ved denne særlige proces fremstillede topas-produkt.

Opfindelsen angår især en fremgangsmåde til behandling af farveløs eller svagtfarvet topas til opnåelse af et nyt produkt med en anden farve, især den moderat dybere blå farve, der beskrives som "American Blue", hvilken farve er af bedre kvalitet og højere værdi end farven af en oprindelig topas-sten. Ved en noget modificeret fremgangsmåde kan fremstilles en lysere blå farve end "American Blue", hvilken farve beskrives som "Super himmelblå".

Selvom det er kendt, at forskellige ædelstene, glasser og plastmaterialer ved bombardement med subatomiske partikler ofte ændrer farve samt andre egenskaber, er hverken grunden hertil eller mekanismen ved processen fuldstændig kendt. Med undtagelse af nogle få velkendte tilfælde er resultaterne af sådan bombardement med subatomiske partikler hverken forudsigelige eller nærliggende for et bestemt materiale eller en bestemt type bestråling.

Det er således kendt, at almindelig glas mister sin gennemsigtighed, når det udsættes for gammabestråling. Pyrex® er en særlig type glas, der bliver lysebrunt, og kvarts bliver purpurfarvet. Disse farver vil gradvis forsvinde, hvis glasset henstilles i lang tid eller udsættes for intens lysbestråling. Denne særlige egenskab er blevet anvendt til at detektere bestråling ved at iagttage mørkning af specielt behandlet glas, når det udsættes for yderligere bestråling, således som det er beskrevet i US patentskrift nr. 2 782 319. På den anden side er der udviklet forskellige glasser, som modstår den farveændrende

effekt af bestråling, se US patentskrift nr. 2 747 105.

Ligeledes er det kendt, at farve og transparent af plast-materialer kan påvirkes af nuclear bestråling, se US patentskrift nr. 2 855 517.

Fænomenet tilskrives hyppigt en forskydning af elektroner fra en del af materialet til en anden del af det resultat, at nogle af elektronerne indesluttet i farve- eller "F"-centret for materialet og derved ændrer dets isotropi og som følge deraf dets farve. (Stephenson, "Introduction to Nuclear Engineering," pp. 222, 256 og 350).

Den foreliggende opfindelse er baseret på den opdagelse, at en topas-sten, der er farveløs eller er svagt farvet, ved passende behandling i en to-trins proces med neutroner og derefter med elektroner kan opnås en permanent og fuldstændig ændret farve uden at forringe de øvrige egenskaber.

Det har endvidere vist sig, at man ved at tage topas-sten, som er farveløse eller har en svag farve, og underkaste dem først en høj-energi neutronbestråling og derefter en bestråling med højenergi-elektroner kan producere topas-sten med en ønskelig, forudsigelig og permanent farve.

Topas er som bekendt et naturligt forekommende aluminium-fluorsilikat, der angives at have formlen $\text{Al}_2\text{F}_2\text{SiO}_4$. Den findes i aflejringer dannet ved høj temperatur, og er sandsynligvis opstået ved indtrængen af smeltet lava i nærvær af fluorid og vanddamp. Som følge heraf er en del af fluoridet sædvanligvis erstattet med hydroxyl, hvilket giver et variabelt indhold af atomerne $[\text{Al}(\text{F},\text{OH})\text{SiO}]$.

Topas findes naturligt i mange forskellige farver (blå, gul, grøn, orange, violet, lyserød og de meget eftertrag-

tede farver guld til sherry), men stenene er sædvanligvis farveløse.

5 Den krystallinske struktur af topas blev bestemt uafhængigt af Pauling (1928) og af Alston og West (1928). De blev beskrevet som tilhørende den orthorhombiske centrosymmetriske rumgruppe pbnm, og strukturen har vist sig at tilhøre den nævnte rumgruppe (Ribbe og Gibbs, 1971).

10 En vigtig optisk egenskab ved mange ædelstene, herunder topas, er at de udmærker sig ved dichroisme eller pleochroisme. En sten med disse egenskaber vil ved betragtning i forskellige retninger udvise forskellige farver eller farvetoner, som kan ligne hver andre mere eller
15 mindre nøje, eller de kan afvige betydeligt. Pleochroismen for naturlige topas er tydelig, men ikke kraftig.

Produktionen af blå topas ud fra farveløse sten ved bestråling blev først rapporteret af F.H. Pough i 1957 som
20 en af et stort antal farveforandringer, som blev iagttaget i forskellige materialer, der blev underkastet strålebehandling. Processen blev genopdaget og rapporteret af Nassau i 1974 og af Nassau og Prescoat i 1975.

25 Mange fagfolk i ædelstenindustrien antog, at rapporterne om bestråling til fremstilling af blå topas gav en forklaring på den store forøgelse af mængden af blå topas, der fremkom på det nævnte tidspunkt. I løbet af de sidste ti år er mere end en million karat blå topas bragt på
30 verdensmarkedet.

Flere bestrålingstyper kan anvendes til at ændre farven for topas, herunder røntgenstråler og gammastråler, højenergiledede partikler og neutroner. Hidtil har dog kun
35 ioniserende bestråling, herunder gammastråler fra Co-60, højenergi elektroner fra acceleratorer og neutroner fra kernereaktorer vist sig generelt anvendelige.

En af hovedegenskaberne, der bestemmer den kommercielle værdi af topas-sten, er dens farve. Naturligt forekomende blå topas-sten er lyse i farven, og deres værdi på markedet er derfor begrænset.

5

Kun en lille procentdel af topas-sten, som er blevet bestrålet med elektroner, vil have en tilstrækkelig intens blå farve til at kunne markedsføres. Derfor vil omkostningerne ved at producere sten, som vil kunne sælges, blive forøget med omkostningerne til at producere sten, der ikke er salgbare.

10

Når farveløse eller svagt farvede topas-sten bestråles med neutroner, vil pleochroismen, som resulterer i forskellige farver, betragtet i forskellige akseretninger, hyppigt resultere i et uønsket gråt eller "blækagtigt" udseende for mange af stenene. Værdien af disse sten er meget mindre end for blå ædelstene af topkvalitet.

15

Når en farveløs eller lys topas udsættes for gammastråler, vil der udvikle sig mange farver fra gul til rødbrunt til brune nuancer for nogle af stenene ved forholdsvis lave strålingsdoser, dvs. doser under 1 megarad. Efterhånden som dosis forøges, vil der udvikles en grøngul til grønblå farve i nogle af stenene, afhængig af den bestemte stens natur. Hvis disse særlige sten derefter varmebehandles, kan der opstå en blå farve i stenen.

25

Selv om der som følge af egenskaberne for nogle sten opstår en intens blå farve, vil farven dog sædvanligvis være grå eller stålagtig blå.

30

For at elektronerne skal kunne trænge tilstrækkeligt dybt ind i en topas, kræves energier mellem 10 og 20 million elektrovolt. For at opnå sådanne energier er det nødvendigt at accelerere elektronerne ved hjælp af en af forskellige typer maskiner, såsom en lineær accelerator, en Van

35

de Graaff generator eller en betatron. En væsentlig fordel ved anvendelsen af elektronacceleratorer er, at den tilgængelige dosis-størrelse er meget højere end med gammastrålekilder, hvilket gør det muligt at behandle en given sten i løbet af få timer i stedet for flere måneder. En anden fordel består deri, at den gråblå farve, som opstår ved gammastråler og neutronstråler, ikke fremkommer generelt. I stedet vil sådanne sten, som har den nødvendige naturlige egenskab at kunne omdannes til en blå farve, kunne opnå en klar himmelblå farve.

Neutroner kan dannes på forskellige måder, men den mest praktiske metode til at udvikle de neutronintensiteter, som kræves til farvning af rimelige mængder topas i løbet af en rimelig tid, er at anvende en kernereaktor.

Generelt vil alle farveløse eller svagt farvede topasstenen opnå en blå farve, hvis de bestråles med en tilstrækkelig mængde højenergi-neutroner. Farven kan gøres mørkere end den mest intense farve, der opstår enten ved gammastråler eller elektroner. Pleochroismen af topas er meget udpræget for neutronbestrålede sten, idet farveakserne fremkommer som mørkeblå, lyseblå og grå. Denne egenskab resulterer i et bredt område af farver afhængig af orienteringen af krystalakserne i henseende til stene og typen af den anvendte skæring for den bestemte sten.

Resumé af opfindelsen

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til forbedring af farven af farveløs eller svagtfarvet topassten ved ny teknologi, samt de således forbedrede produkter.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen bliver den farveløse eller lyseblå topas først bestrålet med neutroner af

en tilstrækkelig styrke til at frembringe blå, brune, gule eller grønne farver eller en stålagtig, mørkeblå eller grå farve. Fremgangsmåden er ejendommelig ved, at den med neutroner bestrålede topas udsættes for bestråling med elektroner fra 1000 til 10000 megarad til opnåelse af den ønskede blå farve. Nogle typer topas-sten kan undertiden kræve opvarmning for at opnå den ønskede blå farve, men i de fleste tilfælde er dette ikke nødvendigt.

10 Beskrivelse af foretrukne udførelsesformer

Fundamentalt angår opfindelsen således en særlig fremgangsmåde til behandling af topas ved kombineret anvendelse af højenergi-neutronstråler og elektronbombardement til opnåelse af forædlet topas med nye egenskaber.

Især angår opfindelsen en fremgangsmåde, hvorved farveløse eller lyseblå topas-sten behandles til opnåelse af en ændret farve, især en moderat dybere blå farve, der beskrives som "American Blue". Topas af denne art har en bedre farve, en bedre kvalitet og har højere værdi end den oprindelige topas-ædelsten. En variation af denne proces kan anvendes til at producere topas-sten med en bestemt forbedret blå farvning, der kaldes "Super Sky"-blå. Denne farve er en mellemtung mellem himmelblå og American Blue.

Med den angivne proces kan man forøge værdien af de relativt "normale" himmelblå topas-sten ved at gøre farven for stenen moderat dybere, så den får en relativ "sjælden" og mere eftertragtet blå farve.

Metode til fremstilling af "Super Sky" - blå topas

Fremgangsmåden til forbedring af farven og kvaliteten af topas til opnåelse af en "Super Sky" - blå topas omfatter følgende trin:

En farveløs eller lyseblå farvet topas udsættes først for neutronbombardement af en tilstrækkelig styrke til opnåelse af nogen farve, således at topasen, når den efterfølgende udsættes for bestråling med elektroner af 1000-10000 megarad, vil få en blå farve. I de fleste tilfælde vil neutronbombardementet af topas producere en lyseblå farve. Det er dog ikke usædvanligt, at topas kan ændre sig fra sin oprindelige farveløshed eller næsten farveløshed til en brun, gul, grøn eller blå farve med forskellige nuancer og andre farvekombinationer. Den nødvendige dosis neutronstråler til opnåelse af den lyseblå farve vil naturligvis afhænge af forskellige faktorer, og blandt disse kan nævnes mængden af topas, som bestråles, varigheden af bestrålingen, den specifikke natur og egenskab for den behandlede topas og den relative størrelse af topas-sten. Et af de vigtigste nøgleelementer består deri, at topas behandles med en tilstrækkelig dosis neutronstråling. En sådan mængde neutronstråling opnås, når der i topasen er indført en farve. Det har således vist sig, at der foretrækkes en strålingsdosis af neutroner, som giver stenen en medium blå farve.

Den neutronbestrålede medium blå farvet topas bestråles derefter med elektroner i en mængde på mellem 1000 og 10000 megarad til dannelse af en bemærkelsesværdigt og forbedret "Super Sky"-blå farvet topas-sten.

Under tiden vil nogle af de med neutroner og elektroner bestrålede topas-stene som følge af deres særlige natur og egenskaber for topas-materialet ikke opnå den ønskede Sky Blue farve, men vil i stedet antage en grønblå eller grønlig gul farve. Hvis dette sker kan den ønskede Super Sky blå farve opnås ved yderligere behandling af stenen i nogle få timer, f.eks. fra 1 til 6 timer ved en temperatur mellem 121 °C og 316 °C. Ved opvarmningen har det vist sig, at næsten alle topas-sten, der varmebehandles på denne måde, vil have en meget ønsket farve og let vil

kunne sælges.

Metode til fremstilling af "American Blue" topas

- 5 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til forbedring af farve og kvalitet af topas ved fremstilling af topas med en såkaldt "American Blue" farve omfatter følgende trin:

10 En farveløs eller svagt farvet topas bestråles først med neutroner i en sådan dosis, at der opstår nogen farvning af topasen. I nogle tilfælde opstår der en stålaktig eller mørkeblå eller grå farve. Mængden af neutronbestråling til at fremkalde den blå farve vil naturligvis afhænge af mange forskellige faktorer og nogle få eksempler
15 herpå er mængden af topas, der bestråles, varigheden af bestrålingen, den specifikke natur og egenskaberne for den behandlede topas samt den relative størrelse af topas-stenen. Et af de afgørende og vigtigste elementer består deri, at topasen behandles med en tilstrækkelig stor
20 mængde neutronstråler. En sådan grad og mængde af neutronbestråling er opnået, når der i topasen er opstået en vis farvning. Det har naturligvis vist sig, at mængden af neutronbestråling er opnået, når der er opstået en vis farvning af topasen. I nogle tilfælde er denne dosis op-
25 nået, når topasen er blevet stålfarvet eller grå.

Den neutronbestrålede mørkeblå topas bliver derefter bestrålet med elektroner fra 1000 til 10000 megarad til opnåelse af en tydelig og forbedret "American Blue" farvet
30 topas-sten. American Blue er en ny, yderst klar og intens blå farve.

Ved den forudgående metode er der i visse tilfælde omtalt en farve som Super Sky Blue, idet nogle af de med neutroner og elektroner bestrålede topas-sten på grund af materialets særlige natur og egenskaber ikke vil opnå den
35 ønskede American Blue farve, men i stedet vil blive brun-

lig eller gullig. Når dette sker, kan den ønskede American Blue farve opnås ved yderligere behandling af topasen ved en varmebehandling i nogle få timer, dvs. fra 2 timer og opefter ved 121 til 482 °C. I praksis vil det foretrukne tidsrum for opvarmning af topasen ligge mellem 1 og 6 timer. Det vil endvidere forstås og bemærkes, at opvarmningen af topasen til opnåelse af den ønskede endelige farveforandring kan opnås ved lavere temperaturer. Sådanne lavere temperaturer ligger mellem 121 °C og opefter, men ved disse lavere temperaturer kræves længere tidsrum end ved anvendelse af højere temperaturer. Hvis temperaturen i stedet hæves til ca. 480 °C, kan den ønskede farve opnås på kortere tid. Ved denne opvarmningsproces har det vist sig, at næsten alle topas-stene, der varmebehandles på denne måde, vil opnå en meget eftertragtet farve og have en stor salgsværdi.

Det bemærkes, at fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes til alle variationer af topas og fra alle egne af verden samt forskellige topas-former, såsom rå og forformede sten, alle slags udskårne sten og alle former for slebne og polerede sten. Den beskrevne neutronbestråling omfatter behandling med neutroner af alle energier, der produceres fra isotope kilder, acceleratorer og kernereaktorer, men er ikke begrænset hertil. Elektronbestråling omfatter elektronstråler produceret ved en vilkårlig teknik og accelereret på enhver måde.

30

35

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til at fremkalde farveændringer af topas, hvorved en farveløs eller lyseblå topas bestråles i et neutron-miljø af et energiniveau, der er tilstrækkeligt til at frembringe blå, brune, gule eller grønne farver eller en stålagtig, mørkeblå eller grå farve, k e n d e t e g n e t ved, at den med neutroner bombarderede topas bestråles med elektroner af en dosis fra 1000 til 10000 megarad.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at neutronbestrålingen udføres til opnåelse af en stålagtig, mørkeblå eller grå farve.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at elektronbestrålingen udføres til opnåelse af en klar blå farve.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvor den ved neutronbestråling producerede farve er lyseblå eller mediumblå, k e n d e t e g n e t ved, at der efterfølgende bestråles med elektroner fra 1000 til 10000 megarad til opnåelse af en svagere blå farve end en klar blå farve.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2, 3 eller 4, k e n d e t e g n e t ved, at den behandlede topas yderligere opvarmes til en temperatur, der er tilstrækkelig til at fremkalde den ønskede farveforandring.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at den nævnte temperatur er mindst 121 °C.
7. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at temperaturen ligger mellem 121 °C og 482 °C.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 5, 6 eller 7, k e n d e -
t e g n e t ved, at temperaturen opretholdes i et tids-
rum fra 1 til 6 timer.

5 9. Fremgangsmåde ifølge krav 5, 6 eller 7, k e n d e -
t e g n e t ved, at topas-stenen holdes ved den nævnte
temperatur i et tidsrum på mindst 2 timer.

10 10. Klart blåfarvet topas fremstillet ved en fremgangsmå-
de ifølge ethvert af de foregående krav.

15

20

25

30

35