

⁽¹⁹⁾ RU ⁽¹¹⁾ 2 051 864 ⁽¹³⁾ C1

(51) MOK⁶ C 01 B 33/113

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

- (21), (22) Заявка: 5002451/26, 26.07.1991
- (46) Дата публикации: 10.01.1996
- (56) Ссылки: Патент США N 3497367, кл. 106-42, 1965
- (71) Заявитель: Самойлович Лидия Александровна, Марьин Анатолий Александрович, Самойлович Михаил Исаакович
- (72) Изобретатель: Самойлович Лидия Александровна, Марьин Анатолий Александрович, Самойлович Михаил Исаакович

8 8

(73) Патентообладатель: Самойлович Лидия Александровна, Марьин Анатолий Александрович, Самойлович Михаил Исаакович

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА

(57) Реферат:

Использование: ювелирная промышленность. Сущность изобретения: в структуру опала вносится частичное разупрочнение 38 счет послойного формирования опаловидного осадка изкремнезема, отличающихся размерами частиц в чередующихся слоях на 10 - 15%, а также придания глобулам полигональных фарм путем дегидратационной обработки при 100 - 150°C и последующего пневматолитового отжига при 350 - 400°C и давлении 80 - 200 атм в течение 2 - 10 ч. Для заполнения межглобулярного пространства предложено использовать кремнезоль, который переводится в стеклообразное состояние путем термообработки при 400 - 600°C в течение 1 - 2 ч. 1 з. п. ф-лы.

ე ე



(19) **RU** (11) **2 051 864** (13) **C1** (51) Int. Cl.⁶ **C 01 B 33/113**

RUSSIAN AGENCY FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 5002451/26, 26.07.1991

(46) Date of publication: 10.01.1996

- (71) Applicant: Samojlovich Lidija Aleksandrovna, Mar'in Anatolij Aleksandrovich, Samojlovich Mikhail Isaakovich
- (72) Inventor: Samojlovich Lidija Aleksandrovna, Mar'in Anatolij Aleksandrovich, Samojlovich Mikhail Isaakovich
- (73) Proprietor: Samojlovich Lidija Aleksandrovna, Mar'in Anatolij Aleksandrovich, Samojlovich Mikhail Isaakovich

(54) METHOD OF PRODUCTION OF SYNTHETIC NOBLE OPAL

(57) Abstract:

刀

FIELD: jewelry industry. SUBSTANCE: partial loss of strength is introduced in the opal structure due to laminar forming of opal-like deposit from silica globules differing in the sizes of particles in alternating layers by 10 to 15%, as well due to shaping of globules into polygonal shapes by way of dehydration treatment at 100 to

150 C and subsequent pneumatolytic annealing at a temperature of 350 to 400 C and pressure of 80 to 200 atm for 2 to 10 h. For filling the interglobular space it is offered to use silicasole, which is changed to a glass-like state by thermal treatment at 400 to 600 C for 1-2 h. EFFECT: facilitated procedure. 2 cl

Изобретение относится к промышленности синтеза минерального сырья и может быть использовано для получения синтетического благородного опала аналога природного благородного опала, используемого в ювелирной промышленности.

Природный благородный опал является одним из самых дорогих и красивых камней. Разнообразная игра цветов (иризация) в благородном опале обусловлена дифракцией пространственной света от решетки, образованной одноразмерными глобулами аморфного кремнезема, преимущественно полигональных форм, пространство между катарыми цементирующим заполнено природном веществом (B кремнеземом), незначительно отличающимся (0,01-0,02) по показателю преломления от показателя преломления самих глобул. Цвет иризации зависит от размера глобул (150 нм. голубой, 450 нм красный), а интенсивность игры от степени упорядоченности структуры, от состава и структуры заполняющего межглобулярное пространство вещества. По характеру рисунка цветовые пятна в природных опалах разнообразны и зависят от доменной структуры И степени разупорядоченности. Микроструктура благородного природного представлена плотнейшей гексагональной или кубической упаковкой из полигональных деформированных сферических одноразмерных (в пределах одного домена) кремнезема. глобул аморфного контактирующих между собой по сегментам; межглобулярное пространство заполнено частично или полностью монолитным, не рассеивающим свет стекловидным кремнеземом; одновременно наблюдается иризация в различных частях спектра. преломления Показатели **1**,4**1**-1,46, микротвердость 4,5-6 ед. по Моосу, по химическому составу SiO₂ - nH₂O₃ при этом SiO₂ ≈ 90%

Известен способ, в котором благородный опал получают из монодисперсных суспензий частицами кремнезема аморфного 150-450 размерами HM. частицы упаковываются центрифугированием или седиментацией в упорядоченную структуру, дифрагирующую свет, опаловидный осадок дегидратируется на воздухе сначала при затем при 400-900°C. Межглобулярное пространство заполняется кремнеземом из более мелких глобул SiO 2 или другим веществом с показателем. преломления, отличающимся от показателя преломления глобул на величину 0,01-0,1.

Недостатком этого способа является то, что опаловидный осадок, получаемый с использованием суспензии с глобулами одного размера и сферических форм, не дает разноцветных пятен при определенном освещении; заполнение межглобулярного пространства кремнезолями, состоящими из мелких частиц кремнезема, приводит к рассеянию света на этих частицах, что снижает прозрачность опала и яркость цветов иризации; дегидратация на воздухе при 100 °C слабо упрочняет структуру, так как частицы между собой имеют лишь точечное соприкосновение, опаловидный материал хрупкий, а сама дегидратация при 100 °C сопровождается сильной трещиноватостью;

высокотемпературная обработка на воздухе при 400-900°C дает относительно слабое упрочнение, так как глобулы остаются почти. сферическими и имеют между собой лишь точечные контакты. Микротвердость таких образцов не превышает 4 ед. по шкале Мооса. В целом, синтетический благородный опал, полученный по описанному выше способу, не имеет яркой пятнистой иризации, прозрачности и микротвердости в случае заполнения межглобулярного пространства кремнеземом, а при заполнении органикой опаловидный материал квалифицируется как имитация благородного опала. Отсутствие полигональных форм глобул и определенного разупорядочения структуры делает такой достаточно отличающимся ювелирным характеристикам от природного.

Задачей изобретения является получение благородного опала, максимально приближающегося по ювелирным характеристикам к природному опалу.

Поставленная задача решается тем, что в известном способе получения благородного опапа включающем получение монодисперсных суспензий из сферических глобул аморфного кремнезема, их упаковку в упорядоченную структуру, термообработку и заполнение межглобулярного пространства кремнеземом, дополнительно проводят следующие операции, являющиеся отличительными признаками изобретения. Структура опаловидного осадка формируется послойно, для осаждения каждого слоя используется монодисперсная суспензия с заданным размером частиц, а каждый следующий слой осадка формируется из суспензии с размерами частиц, на +10-15% отличающихся от предыдущей суспензии; опаловидный осадок дегидратируется в две стадии, а именно: сушкой при 100-150°C, а затем подвергается пневматолитовому отжигу при 350-400°C и давлении 80-200 атм в течение 2-10 ч; межглобулярное пространство заполняется пропиткой, представляющей собой кремнезоль такого состава, что при последующей термообработке осуществляется золь гель стекло переход.

Различия размеров глобул в каждом слое на 10-15% связано с тем, что при размерах глобул, отличающихся меньше 10% эффект в цвете иризации осадка незначителен, а при отличии размеров глобул больше 15% образуется переходный разупорядоченный слой, не дающий иризацию, что нарушает декоративно-художественный вид опала.

Частичное разупорядочение структуры за счет полигонизации сферических глобул вследствие их сращивания упрочняет опал и проводится в два этапа дегидратацией в температурном интервале 100-150°C в течение 10-30 ч и последующим пневматолитовым отжигом при 350-400°C и давлении паров воды 80-200 атм в течение 2-20 ч. Нижний предел дегидратации 100°C определяется температурой кипения воды в порах большого диаметра, а верхний 150°C температурой кипения воды в более мелких порах.

Такая обработка способствует переносу ${\rm SiO_2}$ в место контакта глобул и, кроме того, создает внешнее давление, снижающее капиллярные силы, в порах и тем предотвращает растрескивание образца.

-3-

Method of Production of Synthetic Noble Opale

Время пневматолитового отжига также определено опытным путем. Оптимальное время обработки 5 ч, при времени меньше 2 ч полигонизация глобул незначительная, а при обработке больше 10 ч глобулы сильно деформируются, структура становится спекшейся, пористость, необходимая для заполнения межглобулярного пространства, исчезает, а материал становится непригодным для пропитки кремнезолями.

Параметры пневматолитового отжига. определенные опытным путем (350-400°C и 80-200 атм), взаимосвязаны. так как определяются соотношениями температура-давление-плотность водяного пара. При параметрах ниже 350°C и 80 атм эффект полигонизации глобул незначителен, упрочнение слабое, а при параметрах 400°C и 200 атм, наоборот, глобулярная структура сильно искажается, глобулы сильно спекаются, материал становится непригодным для пропитки кремнеземом.

Стеклообразное состояние кремнезема в межглобулярном пространстве обеспечивает яркую иризацию цвета, так как снижается рассеяние от монолитной, прозрачной массы. Его количество 5-15% определяется тем, что при количествах ниже 5% иризация слабая, так как в этом случае лишь межглобулярного пространства заполнено стеклом, остальные 80% воздухом или парами воды, а при 15% стекла 60% межглобулярного пространства заполнено стеклом. Достичь более высокого заполнения межглобулярного пространства составляет 25% от всей системы) практически не удается, так как размер межглобулярного пространства слишком мал (≈1/4 размера глобулы), а по мере заполнения кремнеземом еще более уменьшается.

Интервал термообработки пропитанного кремнезолем материала 400-600°С обусловлен тем, что именно в этом интервале происходит переход золя в стеклообразное состояние, а показатель преломления образующегося стекла (зависит от температуры обработки) создает эффект дифракции света. При температуре ниже 400°С переход в стекло не происходит, а выше 600°С положительный эффект не усиливается.

Время термообработки 1-2 ч установлено практически меньше 1 ч полный переход в стекло не осуществляется, а при времени обработки больше 2 ч положительного эффекта нет.

В результате формируется упорядоченная структура, с элементами разупорядочения, свойственная природному благородному опалу: глобулы кремнезема прочно связаны между собой, имеют площади касания в виде сегментов, сами глобулы из сферических становятся полигональными; межглобулярное пространство частично заполнено прозрачным стекловидным кремнеземом. имеющим отличающийся OT глабул показатель преломления: опаловидный осадок имеет текстурированную, пятнистую по цвету и форме структуру. По физическим

Преимущества предложенного способа по сравнению со способом, изложенным в прототипе, заключается в следующем: по $(SiO_2 nH_2O)$, химическому COCTABY микроструктуре, физическим характеристикам микротвердости (5-6 ед. по Моосу), (1,43-1,45),показателю преломления плотности $(2,0-2,1 \text{ г/см}^3)$. интенсивности иризации и форме цветовых пятен благородный опал, полученный предложенным способом, является аналогом природного благородного опала, а по некоторым второстепенным характеристикам его превосходит лаже (стабильности иризации во времени, механической прочности, устойчивости к трещиноватости). Такие опалы, практически не отличимы от природных и высоко ценятся на мировом рынке.

Пример 1 (прототип). Готовят монодисперсную суспензию, состоящую из сферических частиц аморфного кремнезема размером преимущественно 250 которой седиментацией ипи центрифугированием получают осадок, имеющий упорядоченную, дифрагирующую структуру. Затем осадок упрочняют сначала сушкой при комнатных условиях в течение недели, затем при 100°C на воздухе в течение нескольких часов, а затем при 600°C 2 ч. После этого образцы пропитывают 1% -ным свежим кремнезолем, состоящим из частиц размером ы10 ммк, и сушат до достижения разницы в показателе сфер и кремнезема в преломления межглобулярном пространстве 0,01-0,1. Операции пропитки кремнезолем и сушки повторяют несколько раз до тех пор, пока межглобулярное пространство частично или полностью заполнится кремнеземом (до 40-50 Полученный материал упорядоченную структуру, состоящую из сферических частиц кремнезема, имеющих точечные контакты друг с другом, вещество в межглобулярном пространстве находится в виде ксерогеля, рассеивающего свет, иризация слабая, преимущественно в зеленых тонах, другие цвета спектра еле заметны, пятнистость отсутствует, образцы пористые и непрозрачные, плотность 1,9 г/см⁻³, микротвердость 3,9 по Моосу.

Пример 2. Готовится суспензия путем реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в спиртоаммиачной среде. Для этого смешивается 100 мл С $_2$ Н $_5$ ОН с 2,2 мл 30%-ного водного раствора аммиака и 4 мл ТЭОС, смесь ставится на 30 мин на встряхиватель типа АВУ-6с, а затем оставляется на 1,5-2 ч в покое. Получается суспензия со сферическими глобулами аморфного кремнезема размером 200 нм. Суспензия заливается в центрифужную пробирку и центрифугируется при значении g=500 в течение 1 ч. Гиролизат сливается,

примеру 2, но дегидратационную обработку

ведут при 90°C. В результате получают

хрупкий материал, глобулы сферические, и

при дальнейших операциях материал

опаловидный мокрый осадок остается на дне пробирки. Затем в эту пробирку заливается новая порция суспензии, приготовленной описанным способом, за исключением того, что соотношение компонентов изменяется: 100 мл C_2H_5OH , 2,5 мл 30%-ного NH_4OH и 4 мл ТЭОС (размер частиц 225 нм. т.е. на 12% больше чем в 1-м случае), и снова центрифугируется для получения 2-го слоя опаловидного осадка. Аналогично осаждаются 3 и 4-й слои, при этом до 3-го и 4-го слоев при тех же соотношениях ТЭОС и спирта берется соответственно 3,0 и 3,5 мл. аммиака. Размер частиц при этом будет 250 нм и 280 нм. Затем влажный опаловидный осадок высушивается при комнатной температуре до отделения от пробирки, помещается на держателе и переносится в специальный герметически закрываемый контейнер и термообрабатывается при 120°C в термостате в течение 20 ч при закрытой крышке контейнера. После охлаждения до комнатной температуры образцы вынимаются и подвергаются пневматолитовому отжигу в автоклаве. Для этого в автоклав заливается вода из расчета 5% свободного объема, автоклав герметически закрывается и ставится в нагревательную печь. Температура в режиме 375°C, давление 140 атм, время выдержки 5 ч. Далее печь отключается, автоклав охлаждается, открывается, образцы вынимаются для следующей процедуры пропитки кремнезолем.

Method of Production of Synthetic Noble Opale

Кремнезоль с концентрацией 10-20 мас. готовится в виде гидролизата по золь-гель-стекло методу. Исходные T900, компоненты: зтаноп дистиллированная вода и соляная кислота. Молярное сотношение ТЭОС:С ₂H₅OH:H₂O:HCl1:4:4:0,7. Компоненты перемешиваются 0,5 ч. Опаловидный осадок помещается в термостойкий стакан, заливается полученным кремнезолем и помещается в термошкаф. Далее проводят гелирование при 50°C, затем температура поднимается со скоростью 100°C/ч до 500°C и выдерживается 1,5 ч. Печь отключается, образцы охлаждаются до комнатной температуры и очищаются от пропитки, которая легко отслаивается от образцов. Процедура пропитки и термообработки повторяется 4 раза. Полученные образцы имеют яркую иризацию голубого и зеленого цвета, при распиле пятнистую (форма пятен и их размер зависят от направления спила и толщины слоев). Микротвердость по шкале Mooca 5-6 ед. плотность 2 г/см³, полупрозрачные, микроструктура в виде полигональных глобул, упорядоченных в кубическую содержание решетку, SiO ₂ стекла 9 мас.

Пример 3. Операции по получению благородного опала те же, что в примере 2, но используются суспензии с размерами частиц, отличающиеся на 5% в каждом слое опаловидного осадка. Результат тот же, что в примере 2, за исключением того, что иризация в голубых тонах без пятнистости.

Пример 4. Операции по получению благородного опала те же, что в примере 2, но используются суспензии с размерами частиц, отличающимися в каждом слое на 20% Результат аналогичен результату примера 2, но между иризирующими слоями

растрескивается.

Пример 6. Операции по получению благородного опала те же, что в примере 2, но используются суспензии, отличающиеся по размеру частиц на 10% результат тот же, что в примере 2, но наблюдались отдельные цветовые пятна от фиолетовых до желтых цветов.

Пример 7. Операции те же, что в примере 2, но дегидратационную обработку ведут при 160°С. Результат аналогичен примеру 2, но затрачивается больше электроэнергии.

П р и м е р 8. Операции по получению благородного опала те же, что в примере 2, но используются суспензии, отличающиеся по размеру частиц на 15% Результат аналогичен примеру 2, но наблюдались цветовые пятна от фиолетовых до красных цветов.

Пример 9. Операции те же, что в примере 2, но дегидратационную обработку ведут при 100°С в течение 30 ч. В результате глобулы полигонизуются, материал упрочняется и пригоден для дальнейших операций.

Пример 10. Операции те же, что в примере 2, но дегидратационную обработку ведут 8 ч. В результате глобулы сохраняются сферическими, упрочнение слабое, непригодное для дальнейших операций.

Пример 11. Операции те же, что в примере, но дегидратационную обработку ведут 10 ч. В результате глобулы полигонизуются, материал упрочняется для дальнейших операций.

Пример 2. Но дегидратационную обработку ведут 32 ч. Результат аналогичен примеру 2, но затрачивается больше электроэнергии и с ростом продолжительности обработки возрастают трудозатраты без положительного эффекта.

Примере 2, но пневматолитовый отжиг проводят при 340 °С. В результате частицы незначительно деформируются, конечная микротвердость ниже 4 ед. по Моосу и материал обладает повышенной хрупкостью.

Примере 2, но пневматолитовый отжиг ведут при 350°С и давлении 100 атм в течение 7 ч. Результат аналогичен результату примера 2, а именно получен тот же эффект, но за более длительный промежуток времени.

Пример 15. Операции те же, что в примере 2, но пневматолитовый отжиг ведут при 400°С и давлении 200 атм в течение 2 ч. Результат аналогичен результату примера 14, а именно получен тот же эффект, но за более короткий промежуток времени.

П р и м е р 16. Операции те же, что в примере 2, но пневматолитовый отжиг ведут при 410°С. В результате сферы сильно спекаются, структура становится непригодной для стадии пропитки.

Пример 17. Операции те же, что в

-5-

примере 2, но пневматолитовый отжиг ведут при давлении 70 атм и 400°С. В результате глобулы неполигонизуются, структура хрупкая, непригодная для стадии пропитки.

П р и м е р 18. Операции те же, что в примере 2, но пневматолитовый отжиг ведут при 210 атм и 350°С. В результате глобулы сильно деформируются, структура становится непористой и, следовательно, непригодной для стадии пропитки.

Пример 19. Операции те же, что в примере 2, но пневматолитовый отжиг ведут 1 ч. В результате глобулы полигонизуются, материал слабо упрочнен.

Пример 20. Операции те же, что в примере 2, но время обработки 2 ч. В результате глобулы полигонизуются, материал пригоден для последующей пропитки кремнезолем.

Пример 21. Операции те же, что в примере 2, но обработку ведут 10 ч. В результате глобулы полигонизуются и материал пригоден для последующей пропитки кремнезолем.

Пример 22. Операции те же, что в примере 2, но пневматолитовый отжиг ведут 11 ч. В результате глобулы сильно деформируются, материал непористый и непригоден для последующей пропитки кремнезолем.

Пример 23. Операции те же, что в примере 2, но термообработку ведут при 390 °C. В результате кремнезем в межглобулярном пространстве не переходит в стеклообразное состояние. Образцы тусклые, иризация неяркая.

Пример 24. Операции те же, что в примере 2, но термообработку ведут при 400 °C. В результате кремнезем в межглобулярном пространстве переходит в стеклообразное состояние. Иризиция нормальная, образцы полупрозрачные.

Примере 2, но термообработку ведут при 600 °C. В результате кремнезем в межглобулярном пространстве переходит в стеклообразное состояние, иризация яркая, образцы прозрачные.

Пример 26. Операции те же, что в примере 2, но термообработку ведут при 620 °C. Результат аналогичен примеру 2, но затрачивается больше электроэнергии и возрастают трудозатраты без положительного эффекта.

П р и м е р 27. Операции те же, что в примере 2, но термообработку ведут 0,5 ч. В результате кремнезем в межглобулярном пространстве остается в виде ксерогеля, рассеивающего свет. Образцы получены тусклые, иризация неяркая.

П р и м е р 28. Операции те же, что в примере 2, но термообработку ведут 1 ч. В результате кремнезем в межглобулярном пространстве переходит в стеклообразное состояние. Иризация средняя, образцы полупрозрачные.

Пример 29. Операции те же, что в примере 2, но термообработку ведут 2 ч. В результате весь кремнезем в межглобулярном пространстве находится в стекпообразном состоянии. Получены образцы с яркой иризацией, прозрачные.

Пример 30. Операции те же, что в примере 2, но термообработку ведут 3 ч.

Результат аналогичен примеру 23, но затрачивается больше электроэнергии и с ростом продолжительности термообработки возрастают трудозатраты без положительного эффекта.

Пример 31. Операции те же, что в примере 2, но пропитку кремнеземом проводят один раз. В результате 3 кремнезема всей системы находится в стеклообразном состоянии, иризация слабая, образцы непрозрачные, пористые.

Пример 2. но процедура пропитки и термообработки повторяется два раза. В результате 5% кремнезема всей системы находится в стеклообразном состоянии, иризация нормальная, образцы полупрозрачные, слабопористые.

Примере 2. но процедуру пропитки и термообработки проводят 7 раз. В результате 15% кремнезема всей системы находится в стекпообразном состоянии. Иризация яркая, образцы непористые, прозрачные.

Пример 34. Операции те же, что в примере 2, но процедуру пропитки и термообработки проводят 10 раз. Результаты аналогичны описанным в примере 33, но расходуется больше электроэнергии и трудозатрат без положительного эффекта.

Предлагаемый способ получения благородного опала позволяет получать синтетический благородный практически неотличаемый от природного. По заключению американских экспертов из Нью-Йоркского геммологического института (США), синтезированный нами квалифицирован как природный. Стоимость природных опалов на мировом рынке составляет 80-800 американских долларов за карат (в зависимости от типа и качества). Поэтому получение благородного опала является исключительно выгодным объектом производства, поскольку себестоимость производства одного карата не превышает 20-80 руб (в зависимости от типа и качества), а опыт мировой торговли синтетическим ювелирным сырьем показывает, что цена на него составляет 10-30% от стоимости природного сырья аналогичного качества и типа.

Формула изобретения:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА, включающий осаждение опаловидного осадка из предварительно полученной монодисперсной суспензии, содержащей сферические глобулы аморфного кремнезема, сушку, термообработку осадка и последующую пропитку кремнезолем, отличающийся тем, что операцию осаждения проводят послойно, причем для образования каждого последующего слоя берут суспензию, содержащую глобулы размером, на 10-15% отличающимся OT предыдущих, термообработку осуществляют пневматолитовым отжигом в присутствии паров воды в течение 2-10 ч при температуре 350-400°C и давлении 80-200 атм, после стадии пропитки кремнезолем проводят повторную термообработку при 400-600°C в течение 1-2 ч, а для пропитки берут кремнезоль в количестве, обеспечивающем содержание стеклообразного кремнезема в

Method of Production of Synthetic Noble Opale

продукте после повторной термообработки 5-15 об.% от всего кремнезема.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что сушку ведут при 100-150°C в течение 10-30 ч.

2051864 C1

5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			
40			
45			
50			
<i>55</i>			