



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 140925

(51) Int. Cl.² C 01 F 17/00

(21) Patentsøknad nr. 781307

(22) Inngitt 14.04.78

(23) Løpedag 14.04.78

(41) Alment tilgjengelig fra 03.09.79

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 03.09.79

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av yttriumoksyd med særlig store partikler.

(71)(73) Søker/Patenthaver FORSKNINGSGRUPPE FOR SJELDNE JORDARTER,
Middelthuns gate 27,
Oslo 3.

(72) Oppfinner MARTIN DUGAN, Kløfta,
NORVALD GJELSVIK, Oslo.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sonja Smith-Meyer Hoel, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off. skrift nr. 2015519

Vanlig kommersiell tilgjengelig yttriumoksyd har en partikkelstørrelse på mellom 1 og 20 μ m. Dette oksyd består imidlertid av meget ujevne partikler, og det er derfor vanskelig å mate det ut fra siloer etc. idet det klumper seg slik at materialet ikke flyter i jevn strøm. Videre vil pulveret pakke dårlig, slik at materialet ofte inntar større volum enn nødvendig. Dette er særlig av betydning hvor man skal smelte yttriumoksyd og ønsker å fylle mest mulig oksyd i en bestemt digelstørrelse.

Yttriumoksyd fremstilles vanligvis ved at man feller yttriumoksalat ved å bringe sammen en løsning yttriumioner med oksalationer i fast eller oppløst form. Selv om man ved fellingen oppnår store velformede krystaller av yttriumoksalat, vil disse ved direkte etterfølgende tørking og gløding falle fra hverandre og gi et oksyd som har mindre partikkelstørrelse enn i det utfelte oksalat. Man oppnår da det ovenfor beskrevne oksyd med partikkelstørrelse mellom 1 og 20 μ m og med uregelmessige partikler. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen holdes den felling som oppstår ved at yttriumioner og oksalationer bringes sammen, ved en temperatur på 90 -100⁰C i fra 1/2 til 24 timer. Oksalatet vil da omdannes til ny krystallform med mere kubiske krystaller som ved gløding ikke faller fra hverandre, men stort sett beholder sin form frem til det ferdige oksyd. Dette gir da en mulighet for å regulere partikkelstørrelsen i det ferdige yttriumoksydet ved å regulere partikkelstørrelsen i oksalatet. Denne muligheten har man i bare begrenset grad når man fremstiller et normalt oksalat. Det er således ikke primært målet å øke krystallstørrelsen i yttriumoksalatet før gløding, men å fremskaffe en krystalltype som kan glødes til oksyd uten å falle fra hverandre. Bare å øke krystallstørrelsen ved den velkjente

prosess å holde yttriumoksalatkrystallene varme over i en viss tid, er således ikke nok.

Det nye ved nærværende fremgangsmåte er at man samtidig med økningen av krystallstørrelsen frembringer en omkrystallisering til en ny krystallstruktur som har andre og bedre egenskaper enn den man startet med. Ved å regulere tiden for varmebehandlingen kan størrelsen av partiklene i det ferdige oksyd til en viss grad bestemmes. Det er ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppnådd partikkelstørrelser på 5 - 50 μ m samtidig som pulvervekten av oksydet er økt til 1,4 - 1,8 kg pr. liter mot ca. 1 kg pr. liter for vanlig oksyd. Ved bruk av det nye oksyd med store partikler har man f. eks. kunnet fylle opp til 1,8 kg i en liters digel mens man ved vanlig oksyd bare kunne få anbragt ca. 1 kg i samme digel. Dette er av stor betydning ved smelting av yttriumoksyd, idet kapasiteten for en digel økes til bortimot det dobbelte. Det har fra produsenter av TV-fosforer lenge vært uttrykt ønske om fremstilling av et yttriumoksyd med større partikkelstørrelse, og dette ønsket er imøtekommet med fremgangsmåten ifølge ansøkingen. Det har også vist seg at vanlig yttriumoksyd på grunn av klebingstendensen vanskelig lar seg pelletisere på automatisk pelletiseringsmaskin fordi oksydet ikke flyter i mateapparatet, men kleber til veggene og danner broer og hullrom i siloene.

Yttriumoksyd fremstilt etter den nye prosessen har nesten ingen klebingstendenser, men flyter jevnt i ethvert mateutstyr uten noen av de nevnte ulemper som vanlig yttriumoksyd har. Det nye oksydet kan derfor doseres automatisk både lett og nøyaktig.

Varmebehandlingen kan foregå umiddelbart etter utfelling i samme eller i en egen apparatur uten å separere krystaller og løsning. Man kan også separere fra krystallene og vaske dem og så utføre omkrystalliseringen ved å kombinere den med tørking og kalsinering. Andre muligheter finnes også, og enhver slik praktisk kombinasjon av utfelling, varmebehandling, tørking og kalsinering som måtte finnes fordelaktig, dekkes av nærværende oppfinnelse.

Det kan gis følgende eksempler på utførelse. Partikkelstørrelsen i oksydene er angitt i μm (10^{-6}).

Eksempel 1

En løsning av yttriumnitrat inneholdende 15 g Y/l ble tilsatt oksalsyre inntil tilnærmet hele yttriuminnholdet var utfelt som oksalat. Fellingen ble delt i to. En del ble straks vasket, tørket og glødet til oksyd. Den andre delen ble oppbevart i moderluten i 20 timer ved 95 - 100°C. De opprinnelige oksalatkrySTALLene i den varmebehandlede delen av fellingen var da omkrystallisert til en ny type med mer kubisk form. Fellingen ble så vasket, tørket og glødet til oksyd. Partikkelstørrelsen i de ferdige oksydene ble bestemt ved sedimentasjon. Resultatet er gitt i følgende tabell:

Behandling av oksalat	Vekt% mindre enn angitt størrelse									
	1 μm	2 μm	3 μm	5 μm	10 μm	15 μm	20 μm	30 μm	40 μm	50 μm
Ingen	0	11	30	55	96					
Ca. 100°C i 20 timer			0	0	5	10	20	50	80	96

Eksempel 2

Yttriumoksalat ble felt som i eksempel 1, men nå ble hele fellingen vasket. En del ble slemmet opp i vann og holdt ved 95 - 100°C i 20 timer. Den ble så filtrert, tørket og glødet til oksyd. En annen del ble straks tørket og glødet til oksyd. Partikkelstørrelsesfordelingen i de to oksydene ble nå følgende:

Behandling av oksalat	Vekt% mindre enn angitt størrelse							
	1 μm	2 μm	3 μm	5 μm	10 μm	20 μm	30 μm	40 μm
Ingen	0	10	30	57	99			
Ca. 100°C i 20 timer			0	2	33	67	95	

Eksempel 3

En løsning av yttriumnitrat inneholdende 15 g Y/l ble tilsatt ammoniumoksalat inntil praktisk talt hele yttriuminnholdet var felt som oksalat. Fellingen ble så behandlet som i eksempel 2. Størrelsesfordelingen i de ferdige oksydene ble nå følgende:

Behandling av oksalat	Vekt% mindre enn angitt størrelse						
	1 μ m	2 μ m	3 μ m	5 μ m	10 μ m	20 μ m	30 μ m
Ingen	0	9	32	64	95		
Ca. 100 ⁰ C i 20 timer		0	3	20	60	90	

Eksempel 4

Yttriumoksalat ble fremstilt og behandlet som i eksempel 2, men nå ble det tatt prøver etter 2, 3 og 4 timer. Partikkelstørrelsesfordelingen i de ferdige oksydene ble nå følgende:

Behandling av oksalat	Vekt% mindre enn angitt størrelse							
	1 μ m	2 μ m	3 μ m	5 μ m	10 μ m	20 μ m	30 μ m	40 μ m
Ingen	0	9	27	58	95			
Ca. 100 ⁰ C i 2 t.	0	6	25	59	95			
" " 3 t.		0	11	18	59	94		
" " 4 t.		0	1	4	47	91	95	

Eksempel 5

En løsning yttriumnitrat med 1 g Y/l ble felt med oksalsyre. Fellingen ble delt i tre. En del ble vasket og glødet til oksyd nr. 1. En annen del ble vasket, slemmet opp i vann og holdt ved 95 - 100⁰C i 20 timer før den ble glødet til oksyd nr. 2. Den tredje delen ble holdt ved 95 - 100⁰C i 20 timer i moderluten. Den ble så vasket og glødet til oksyd nr. 3. Partikkelstørrelsesfordelingen ble følgende:

Oksyd nr.	Vekt% mindre enn angitt størrelse									
	1 μ m	2 μ m	3 μ m	5 μ m	10 μ m	15 μ m	20 μ m	30 μ m	40 μ m	50 m
1	2	16	38	68	98					
2					0	3	7	24	55	92
3						0	0,5	2	3	9

Eksempel 6

Yttriumoksalat ble felt og behandlet som i eksempel 5, men det ble benyttet en løsning som inneholdt 50 g Y/l. Partikkelstørrelsesfordelingen i de ferdige oksydene ble følgende:

Oksyd nr.	Vekt% mindre enn angitt størrelse									
	1 μ m	2 μ m	3 μ m	5 μ m	10 μ m	15 μ m	20 μ m	30 μ m	40 μ m	50 m
1	0	13	40	66	95					
2				5	17	31	50	86	97	
3				8	20	32	34	35	40	65

Eksempel 7

Yttriumoksalat ble fremstilt og behandlet som i eksempel 1, men det ble nå benyttet en yttriumkloridløsning med 15 g Y/l. Partikkelstørrelsesfordelingen i de ferdige oksydene ble:

Behandling av oksalat	Vekt% mindre enn angitt størrelse							
	1 μ m	2 μ m	3 μ m	5 μ m	10 μ m	20 μ m	30 μ m	40 m
Ingen	0	10	38	72	96			
Ca. 100 ⁰ i 20 timer	0	3	10	20	40	83	95	

Som man ser, medfører varmebehandlingen en vesentlig økning i partikkelstørrelsen.

KRAV

1. Fremgangsmåte til fremstilling av yttriumoksyd med særlig store partikler ved utfelling av yttriumoksalat fremkommet ved at yttriumioner er bragt i kontakt med oksalationer, k a r a k t e r i s e r t v e d at det utfelte yttriumoksalat holdes ved en temperatur på $90 - 100^{\circ}\text{C}$ for et tidsrom fra 1/2 - 24 timer, for dannelse av en krystallform av yttriumoksalat som tørkes og glødes til oksyd uten å desintegrere.
2. Fremgangsmåte som i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at varmebehandlingen kombineres med utfellingen til ett enkelt trinn.
3. Fremgangsmåte som i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at varmebehandlingen kombineres med den etterfølgende tørking og gløding til yttriumoksyd i ett prosesstrinn.