

Zonenschmelzen*

Von A. GÄUMANN und J. TROXLER

Institut für Technische Physik ETH, Zürich

Summary

In high concentrated systems of several components the basic laws of zone refining and directional freezing are no longer valid. The dependance on the concentration of the segregation coefficient, the change in concentration and the insufficient diffusion in the liquid phase have to be considered. A qualitative valuation of the conditions for segregation can be drawn out of the phase diagram, though sedimentation can influence it and even reverse the direction of segregation.

In preparative and analytical chemistry and in the investigation of phase relations directional freezing in systems of any concentration opens the way to interesting new possibilities.

Mit der technologischen Verwertbarkeit höchstreiner, strukturell genau definierter Festkörper erlebte nicht nur die anorganisch-präparative Chemie eine Wiedergeburt, sondern auch alle bekannten Trenn- und Kristallisationsverfahren wurden aufgegriffen, verfeinert, automatisiert. Unter diesen fanden als letzte, feinste Stufe die Einkristallverfahren besondere Beachtung, wobei – vor allem bei Metallen – die einseitige, gerichtete Erstarrung, also der Übergang Schmelze–Kristall, im Vordergrund stand. Seiner Wiederholbarkeit wegen erwies sich das schon 1928 von KAPITZA¹ vorgeschlagene zonenweise Erstarran äußerst erfolgreich. Durch Hintereinanderschalten mehrerer schmaler Schmelzzonen und die Verwendung langgezogener Barren wurde dieser gerichtete Erstarrungsprozeß zu einem hervorragenden, wirtschaftlichen Hochreinigungsverfahren – zur Zonenreinigung^{2, 3}.

Der außerordentliche Erfolg dieses Verfahrens – ursprünglich bei Germanium, später bei einer großen Anzahl von Metallen und Verbindungen – hatte zwei Konsequenzen:

- eine positive: ohne dieses multiplikative Hochreinigungsverfahren wäre die wirtschaftliche Herstellung reinsten Materialien für die angewandte Festkörperphysik in vielen Fällen kaum denkbar;
- eine negative: das zonenweise, gerichtete Erstarran eines Substanzbarrens wird, gerade dieses Erfolges wegen, überwiegend nur als Höchstreinigungsverfahren schon sehr reiner Stoffe betrachtet.

Nicht nur der größte Teil des vorliegenden Tatsachenmaterials, sondern auch die theoretischen Grundgleichungen für gerichtete Erstarrungsvorgänge umfassen nur die Trennverhältnisse schon weitgehend reiner Aus-

gangssubstanzen und haben daher auch nur im äußersten Randgebiet der Zustandsdiagramme, etwa bis zu Verunreinigungskonzentrationen von 1‰, Gültigkeit.

Grundlage zur Beurteilung möglicher Konzentrationsverschiebungen durch gerichtetes Erstarran einer Schmelze sind die entsprechenden Temperatur-Konzentrationsdiagramme. Es spielt dabei keine Rolle, ob es sich um einen einmaligen, einseitigen Erstarrungsvorgang oder um einen repetierbaren Zonenschmelzprozeß handelt.

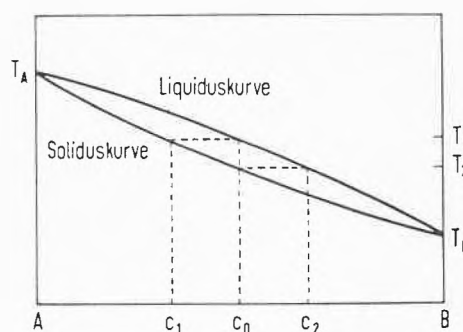


Abb. 1. Gleichgewichtsverteilungsverhältnis (k_0) beim Erstarren einer zweikomponentigen Schmelze

Das Verhältnis an Zweitkomponente (B) zwischen dem Erstarren (C_1) und der Schmelze (C_0) entspricht bei Gleichgewicht dem isothermen Konzentrationsverhältnis Solidus-Liquidus-Konzentration. Definitionsgemäß gilt für dieses Gleichgewichtsverteilungsverhältnis:

$$k_0 = \frac{C_1}{C_0} = \frac{\text{Konzentration in fester Phase}}{\text{Konzentration in flüssiger Phase}} = \frac{C_s}{C_l}$$

Daraus ergibt sich: bei $k_0 < 1$ ist das Erstarre ärmer an Zweitkomponente als die Ausgangsschmelze (C_0); bei $k_0 = 1$ findet keine Trennung statt, und liegt $k_0 > 1$, wird die Zweitkomponente beim Erstarren bevorzugt eingebaut.

Bei sehr reinen Ausgangsstoffen, also dann, wenn gerichtete Erstarrungsvorgänge nur als Höchstreinigungsverfahren betrachtet werden, sind die folgenden Vereinfachungen zulässig:

1. Der Gehalt an Verunreinigung in der Schmelze, die Ausgangskonzentration (C_0), bleibt während des ganzen Prozesses konstant.
2. In flüssiger Phase genügt die Diffusion zur steten, völligen Homogenisierung.
3. In fester Phase findet keine Diffusion statt.
4. Der Quotient C_s/C_l , der Seigerungs- oder Segregationskoeffizient, ist eine konzentrationsunabhängige Konstante.

* Vorgetragen am 2. Schweizerischen Treffen für Chemie, am 13. September 1968, anlässlich der 4. ILMAC in Basel.

¹ P. KAPITZA, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 119 (1928) 358.

² W. G. PFANN, *Zone melting*, 2. Auflage, John Wiley, New York 1966.

³ H. SCHILDKNECHT, *Zonenschmelzen*, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

Unter diesen Voraussetzungen läßt sich der Gehalt an Fremdstoffen (C_x) an einer beliebigen Stelle (x) des erstarrten Barrens berechnen oder aus analytischen Gehaltsbestimmungen über der Barrenlänge die Seigerungskonstante (k) ermitteln. Für zonenweises Erstarren gilt dann nach dem ersten Zonendurchgang:

$$C_x/C_0 = 1 - (1 - k) e^{-kx/b}.$$

Dabei entspricht b der Breite der langsam durch den festen Barren gezogenen Zone.

Die Zonenbreite ist demnach eine für die erzielbaren Trenneffekte mitbestimmende Größe, und es läßt sich zeigen, daß bei einmaligem Erstarren einer Schmelze eine Zonenbreite gleich der totalen Barrenlänge am wirkungsvollsten ist. Optimale Segregationseffekte könnten zudem nur mit pro Durchgang stetig abnehmender Zonenbreite erzielt werden. Praktisch wird beim Zonenreinigen allerdings mit konstanter Zonenbreite von höchstens $1/10$ Barrenlänge gearbeitet.

Aus diesen Tatsachen folgt, daß grundlegende Untersuchungen über Verteilungsverhältnisse mehrkomponentiger Systeme bei gerichteten Erstarrungsvorgängen vorteilhaft an einseitig kristallisierten Schmelzen durchgeführt werden. An Stelle der Zonenreinigungsgleichung tritt die auf denselben Vereinfachungen beruhende, 1931 von E. SCHEUER⁴ abgeleitete Seigerungsgleichung für verdünnte Systeme:

$$C_x/C_0 = k (1 - x/L)^{k-1}$$

L entspricht dabei der gesamten Barrenlänge, der Klammerausdruck $(1 - x/L)$ also dem an der Stelle x noch flüssigen Probestück.

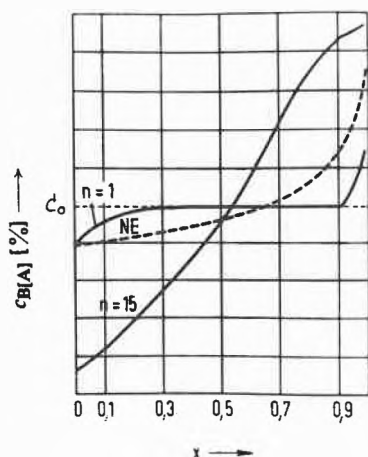


Abb. 2. Verteilungskurven

Abb. 2 zeigt zum Vergleich den experimentell bestimmten Gehalt an Zweitkomponente in Abhängigkeit der Barrenlänge

nach gerichtetem Erstarren (NE), nach einem Zonendurchgang ($n = 1$) und nach 15 Zonen ($n = 15$). Die Zonenbreite beträgt $L/10$, k ist 1 angenommen.

Deutlich sichtbar ist die bedeutend stärkere Konzentrationsverschiebung bei gerichtetem Erstarren als beim ersten Zonendurchgang und die multiplikative Steigerung des Trenneffekts bei wiederholtem, zonenweisem Erstarren. Die beiden Zonenschmelzkurven weisen zu Beginn der letzten Zonenbreite ($x = 0,9$) eine Astetigkeit auf, die Basisgleichungen sind daher für dieses letzte Teilstück nicht mehr zulässig.

Der Unterschied zwischen dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten (k_0), wie er sich aus dem T/C-Diagramm herleiten läßt, und dem Seigerungs- oder Segregationskoeffizienten (k) bei gerichteten Erstarrungsvorgängen erklärt sich aus der mechanisch vorgegebenen, einseitigen Erstarrungsgeschwindigkeit bei Seigerungsprozessen. Die Geschwindigkeitskomponente ist jedoch in den erwähnten, einfachen Grundgleichungen nicht berücksichtigt; diese Beziehungen haben daher nur für eine bestimmte Erstarrungs- oder Ziehgeschwindigkeit Gültigkeit.

Ursache zur Abhängigkeit des Seigerungskoeffizienten von der Erstarrungsgeschwindigkeit sind vorwiegend die Diffusionsverhältnisse in flüssiger Phase. Es wird ja postuliert (Bedingung 2), daß diese zu einer steten, völligen Homogenisierung der Schmelze ausreichen. Dies dürfte nur dann der Fall sein, wenn der Vorschub kleiner als die Diffusionsgeschwindigkeit ist.

Praktisch werden im allgemeinen wesentlich höhere Erstarrungsgeschwindigkeiten verwendet. Die ungenügende Diffusion muß daher zu einem Stau an Zweitkomponente vor der Erstarrungsfront führen.

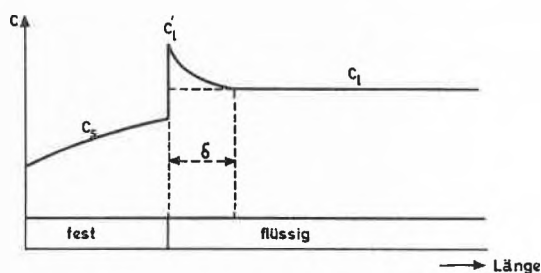


Abb. 3. Konzentrationsverhältnisse bei gerichtetem Erstarren

Die Stauwellenhöhe, d.h. der Konzentrationssprung an der Phasengrenze, und die Wellenbreite (δ) sind geschwindigkeitsabhängig. Der Gehalt an Zweitkomponente im Erstarrungsgebiet ist jedoch maßgebend für deren Einbau in fester Phase und da $C'_1 \neq C_1$ muß auch $k \neq k_0$ werden.

Von dieser Annahme ausgehend, entwickelten BURTON, PRIM, SLICHTER u. a.⁵ eine ebenfalls nur für hochverdünnte Systeme zulässige Korrekturgleichung.

⁴ E. SCHEUER, Z. Metallkde. 23 (1931) 237.

⁵ J. A. BURTON, R. PRIM und W. SLICHTER, J. Chem. Physics 21 (1953) 1987.

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)} e^{-v\delta/D}$$

v entspricht der Vorschubgeschwindigkeit in cm/sec; δ der Stauwellenbreite, und D dem Diffusionskoeffizienten. Je nach Rührung beträgt δ 10^{-1} bis 10^{-3} cm; D liegt um 10^{-5} cm²/sec.

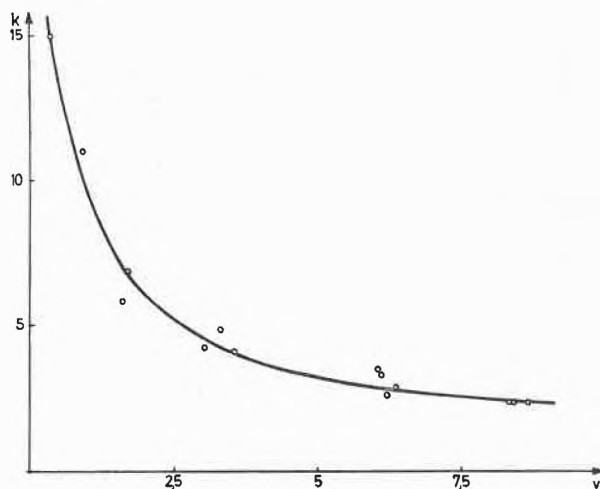


Abb. 4. Geschwindigkeitsabhängigkeit von k

Stauwellenbreite und Diffusionskoeffizient ändern sich in Funktion der Geschwindigkeit relativ wenig; der Seigerungskoeffizient muß daher angenähert logarithmisch von dieser abhängen. Experimentelle Untersuchungen von H. BRIDGERS⁶ am System Ge/B bestätigen, wie Abb. 4 zeigt, diese Feststellung.

Sollen nun gerichtete Erstarrungsvorgänge nicht nur zur Höchstreinigung schon weitgehend reiner Substanzen, sondern ganz allgemein als Präparations- und Kristallisationsverfahren beurteilt werden, genügen die erwähnten Randgleichungen nicht mehr. Drei der vier Grundannahmen:

- konstante Ausgangskonzentration in flüssiger Phase während des ganzen Prozesses,
 - völlig homogene flüssige Phase,
 - konzentrationsunabhängiger Seigerungskoeffizient,
- sind nicht mehr zulässig.

Es ist leicht einzusehen, daß bei hochverdünnten Systemen, beispielsweise bei einer Ausgangskonzentration von 10 ppm an Zweitkomponente, eine seigerungsbedingte Anreicherung dieser Komponente in flüssiger Phase um einen Faktor 10 ($k = 0,1$), also auf 100 ppm, bezogen auf das gesamte T/C-Diagramm, kaum ins Gewicht fällt. Anders ist dies bei einer Ausgangskonzentration von 10%, wo durch Zonenschmelzen oder gerichtetes Erstarren Gehalte von 50 und mehr % in der Schmelze erreicht werden. Eine laufende Korrektur der Konzentration im flüssigen Anteil wird notwendig, wobei in erster Näherung mit homogener Verteilung, ohne Berücksichtigung der Stauwelle, gerechnet werden kann.

⁶ H. BRIDGERS, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 648.

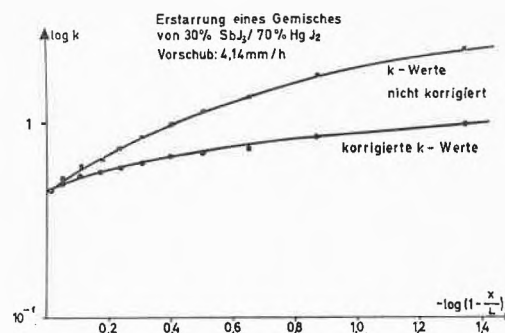


Abb. 5. Einfluß der C_0 -Änderung auf k

Ein Vergleich der korrigierten und der nicht korrigierten k/L -Kurven in logarithmischer Darstellung zeigt den wesentlichen Einfluß der Konzentrationsänderung in flüssiger Phase. In der gewählten Darstellung (Abb. 5) müßten die k -Werte bei Gültigkeit der Seigerungsgleichung auf einer Geraden liegen. Die Krümmung der korrigierten Kurven weist daher darauf hin, daß bei höher konzentrierten Systemen auch andere Grundannahmen der Basisgleichungen nicht mehr erfüllt sind.

Bei höheren Ausgangskonzentrationen muß eine zweite Voraussetzung der Basisgleichungen aufgegeben werden. Aus den Zustandsdiagrammen geht zudem eindeutig hervor, daß bei Verschiebungen über einen größeren Konzentrationsintervall Solidus- und Liquiduslinien nicht mehr als Gerade mit konstantem Spreizwinkel betrachtet werden dürfen. Der Seigerungskoeffizient selber ist also, entgegen der Grundvoraussetzung 4, keine kon-

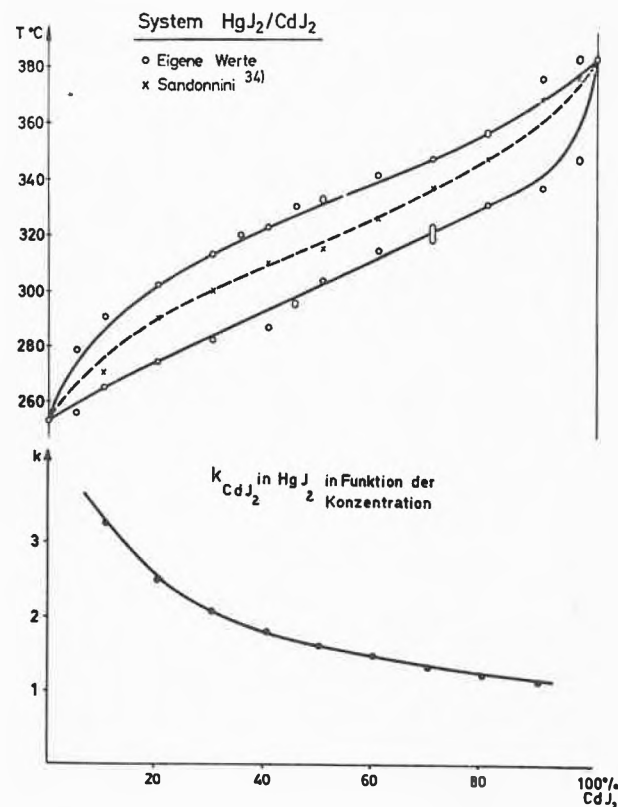


Abb. 6. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration

zentrationsunabhängige Konstante, sondern selbst bei Gleichgewichtsbedingungen mit dem jeweiligen Gehalt an Zweitkomponente verknüpft⁷.

Abb. 6 zeigt oben das Mischkristallsystem $\text{HgJ}_2/\text{CdJ}_2$, unten die daraus graphisch ermittelten Quotienten $C_s/C_l = k_0$. Die Verteilungskoeffizienten beziehen sich dabei auf die jeweilige CdJ_2 -Konzentration. Die ausgesprochene Abhängigkeit des Quotienten von den jeweiligen Konzentrationsverhältnissen beweist, daß nur bei kleinen Konzentrationsveränderungen mit einem konstanten Wert gerechnet werden darf.

Alle bisher betrachteten Effekte über Trennmöglichkeiten durch gerichtete Erstarrung lassen sich in ihrer Richtung qualitativ aus den entsprechenden Zustandsdiagrammen beurteilen. Eine quantitative Aussage ist allerdings der verschiedenen «Störfaktoren» wegen – Stauwelle, Diffusionsverhältnisse in flüssiger Phase, Konzentrationsabhängigkeit des Seigerungskoeffizienten – nicht möglich.

Die praktischen Konsequenzen des Zusammenhangs: Zustandsdiagramm – Seigerung – Zonenschmelzen zeigt für beliebig konzentrierte Systeme das folgende schematische Diagramm (Abb. 7).

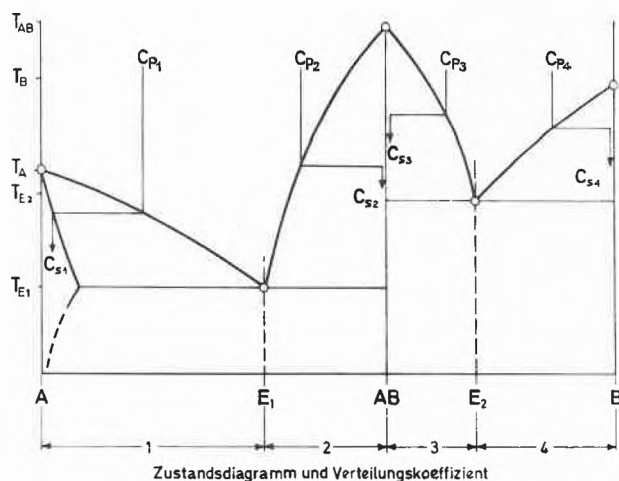


Abb. 7. Seigerungsverhalten und Zustandsdiagramm

Mischungen im Konzentrationsbereich 1 lassen sich in die Komponente A und in Eutekt E_1 aufspalten, ebenso Mischungen im Bereich 4 in B und Eutekt E_2 . Schmelzen mit Konzentrationen zwischen E_1 und E_2 müssen durch einseitige Erstarrung in die Verbindung AB einerseits und, je nach Lage, in E_1 oder E_2 aufgetrennt werden.

Es muß also möglich sein, durch Seigern oder Zonenschmelzen nicht nur Reinstelemente, sondern auch genau definierte Verbindungen (AB) oder genaue Eutektmischungen herzustellen. Dies hat sich z. B. bei der Reinigung und Kristallisation fester $3/5$ -Halbleiter (InSb) bestätigt. Interessant ist, daß neben Elementen oder definierten Verbindungen auch Eutektzusammensetzungen, also Zweiphasensysteme, als Endstufe erhalten

werden können. Diese Tatsache kann in der metallkundlichen Forschung, ja ganz allgemein bei thermoanalytischen Untersuchungen von Bedeutung sein.

Nicht aus den Temperatur-Konzentration-Diagrammen ersichtlich sind Effekte, die durch Struktur, thermische Eigenschaften und Dichteverhältnisse der festen Phase oder der Gegebenheiten unmittelbar an der Erstarrungsfront bedingt sind.

Genauere Betrachtungen über den Einfluß der Form der Erstarrungsfront – sie darf, vor allem bei schlechten thermischen Leitern, kaum als ideal eben, senkrecht zur Barrenachse angenommen werden – und des Wachstumsmechanismus führten zur Theorie der konstitutionellen Unterkühlung⁸. Basis dieser Theorie bildet die Überlegung, daß Konzentrationsveränderungen in flüssiger Phase vor der Erstarrungsfront, wie sie die Stauwelle bedingt, zu einer entsprechenden Veränderung der Erstarrungstemperatur und damit zu einer Verschiebung der Erstarrungsfront selber führen müssen. Stark gestörte Gitterpartien der Frontoberfläche werden dabei bevorzugt aufgeschmolzen, strukturell fehlerlose, günstig orientierte Stellen bleiben erhalten. Dies muß zu einer rauen, dendritischen Front, zu erschwertem Konzentrationsausgleich unmittelbar vor ihr und schließlich zu unkontrollierbaren Einschlüssen führen.

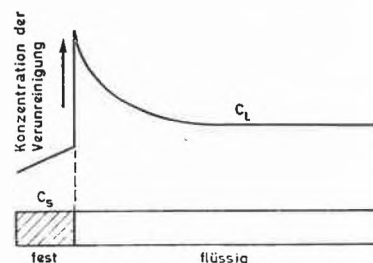
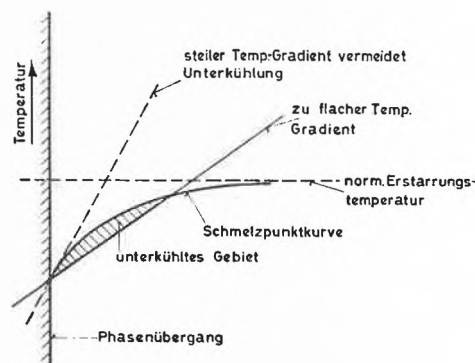


Abb. 8. Konstitutionelle Unterkühlung (Schema)

In Abb. 8 sind unten schematisch die Konzentrationsverhältnisse längs eines erstarrenden Barrens, oben der entsprechende Temperaturverlauf dargestellt. Der Konzentrationssprung an der Erstarrungsfront bedingt die Verschiebung der Erstarrungstemperatur, und im Stauwellengebiet einen entsprechenden

⁷ G. MATZ, *Chem.-Ing.-Techn.* 36 (1964) Nr. 4.

⁸ W. RUTTER, *Can. J. Physics* 31 (1953) 15. D. T. J. HURLE *et al.*, *Solid-State Electronics* 3 (1961) 37, 142.

Verlauf der Schmelzpunktskurve. Je nach dem apparativ gegebenen Temperaturgradienten führt dies zu einer mehr oder weniger breiten unterkühlten Zone vor der Phasengrenze, zu stärker oder schwächer wirksamer konstitutioneller Unterkühlung.

Als praktische Konsequenz ergibt sich aus dieser Theorie das Postulat nach einem möglichst steilen Temperaturgradienten im Übergangsgebiet flüssig/kristallin.

Als Endprodukt gerichteter Erstarrungsvorgänge wird ein fester Körper, genau definierter Zusammensetzung und Struktur, angestrebt. Es ist daher verblüffend, wie spärlich Angaben über den Einfluß der Struktur und der Orientierung der festen Phase auf Seigerungsvorgänge sind. Nicht nur die Staueffekte in flüssiger Phase und die gestörten Wachstumsvorgänge bei konstitutioneller Unterkühlung, sondern bei einkristallinem Erstarren muß auch die Kristallorientierung einen Einfluß auf die Seigerungsverhältnisse haben. Offene Gitter oder Gitterebenen werden im allgemeinen leichter Fremdatome einlagern können, also schlechtere Seigerung ergeben, als dicht besetzte Netzebenen.

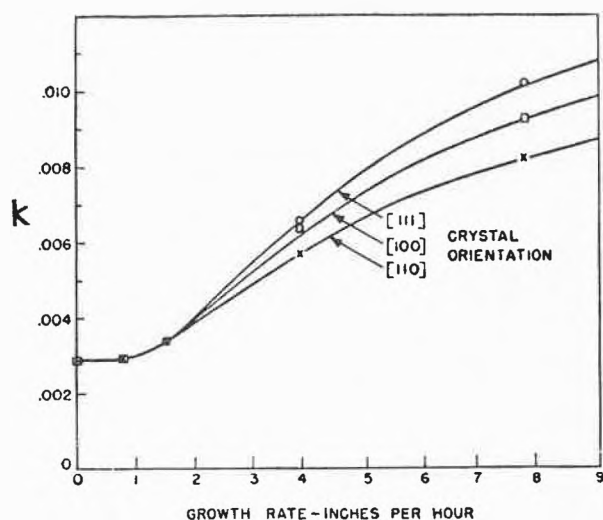


Abb. 9. Einfluß der Kristallorientierung auf das Seigerungsverhalten

Am hochverdünnten System Germanium/Antimon, also unter Erhaltung des Germaniumgitters (Diamanttyp), ergibt sich nach HALL⁹ die in Abb. 9 gezeigte Abhängigkeit des Seigerungskoeffizienten von der Geschwindigkeit und der Kristallorientierung. Vor allem bei größeren Erstarrungsgeschwindigkeiten zeigt sich selbst bei einem so hochsymmetrischen Gitter eine eindeutige Abhängigkeit des Seigerungskoeffizienten von der erstarrenden Gitterebene.

Ebenfalls auf einer räumlichen Betrachtung der festen Phase beruhen Versuche, den Seigerungskoeffizienten mit der Radiendifferenz zwischen Haupt- und Nebenkomponente in Beziehung zu bringen. Es könnte sich daraus eine qualitative Abschätzung von Trennmöglichkeiten durch gerichtetes Erstarren ohne Kenntnis der entsprechenden Zustandsdiagramme ergeben.

⁹ R. N. HALL, *J. Physics Chem.* 57 (1953) 836.

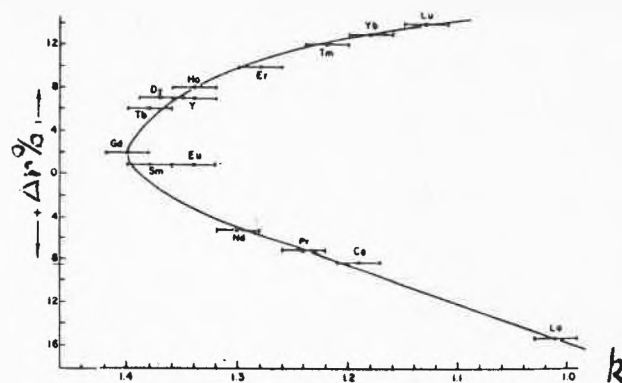


Abb. 10. Einfluß der Radiendifferenz auf den Seigerungskoeffizienten

In Abb. 10 ist der Seigerungskoeffizient in Funktion der Kationendifferenz (R Nebenkomponente – R Hauptkomponente) aufgetragen. Hauptkomponente ist Ca-Molybdat, Nebenkomponente sind SE-Niobate in einer Konzentration um 1%. Selbst für die sehr ähnlichen SE zeichnet sich, wie diese Messungen von BRIXNER¹⁰ zeigen, eine Verknüpfung Seigerungskoeffizient–Radiendifferenz ab, wobei scheinbar größere Differenzen zu schlechterer Seigerung führen.

Untersuchungen über Struktureinflüsse auf die Seigerung sind noch sehr spärlich und, da nur bei einkristallin erstarrten Proben eindeutige Aufschlüsse möglich sind, größtenteils auf hochverdünnte Systeme beschränkt. Sie bestätigen jedoch, wie auch die große Zahl der Einzelbestimmungen von Seigerungskoeffizienten bestimmter Fremdelemente in einer gegebenen Hauptkomponente und wie die entsprechenden Zustandsdiagramme schon erwarten lassen, daß jedem binären System eine spezifische Seigerungsgröße zukommt.

Dies führt auf eine praktisch wichtige, auch für höher konzentrierte Systeme geltende Anwendung gerichteter Erstarrungsprozesse: Es muß möglich sein, verschiedene Zusatzkomponenten in einer Basisschmelze durch Seigern oder Zonenschmelzen zu trennen, wenigstens ihre relative Konzentration längs des erstarrten Barrens zu verschieben. Diese Tatsache kann bei der Untersuchung von Naturstoffen in der organischen Chemie, bei der Spurenanreicherung in der analytischen Chemie und bei der Trennung ähnlicher Substanzen in der präparativen Chemie zu interessanten neuen Anwendungen multiplikativer Erstarrungsvorgänge führen.

Bei Einkristallverfahren nach BRIDGMAN, bei Untersuchungen über gerichtete Erstarrung und beim tiegelfreien Zonenreinigen von Silicium wird meist senkrecht, von unten nach oben, erstarrt. Die klassischen Arbeiten über die Zonenreinigung von Germanium und ein Großteil der heute zur Hochreinigung von Metallen oder Verbindungen benützten Anlagen arbeiten mit langgestreckten Schiffchen, und die Zone wandert waagrecht. Unterschiede der Seigerungseffekte, bedingt durch die Lage, wurden verschiedentlich festgestellt; systemati-

¹⁰ H. L. BRIXNER, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 621; *J. Elektrochem. Soc.* 114 (1967) 108.

sche Untersuchungen, vor allem auch bei höheren Konzentrationen an Zusatzkomponente, dagegen kaum durchgeführt. Weder die klassische Grundgleichung noch Korrekturgleichungen berücksichtigen zudem Schwerefeldinflüsse. Eigene Messungen haben ergeben, daß sowohl bei metallischen wie auch bei nichtmetallischen Systemen waagrechte Versuchsführung im ganzen Konzentrationsbereich zu den nach dem Zustandsdiagramm erwarteten Seigerungseffekten führt. Senkrechtes Erstarren dagegen ergibt je nach Konzentration und System, Übereinstimmung mit dem T/C-Diagramm, völliges Ausbleiben der erwarteten Seigerung oder gar deren Umkehrung¹¹.

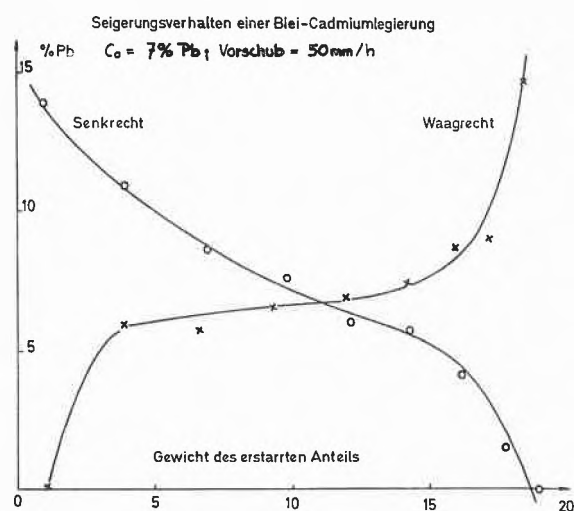


Abb. 11. Einfluß des Schwerefeldes auf die Seigerung

Eine Blei/Cadmium-Legierung mit 10% Blei als Ausgangskonzentration ergibt in Abhängigkeit der Lage die in Abb. 11 dargestellte Bleiverteilung längs des einseitig erstarrten Barrens. Die Kurve für waagrechte Erstarrung entspricht den aus dem Zustandsdiagramm gegebenen Verteilungsverhältnissen, während dieselbe Mischung bei senkrechter Seigerung, sonst denselben experimentellen Bedingungen, eine völlige Umkehrung des Trenneffektes ergibt.

Eine Voraussage auf das Seigerungsverhalten eines gegebenen Systems in Funktion der Lage ist aus dem Zustandsdiagramm also nur insofern möglich, daß waagrechte Versuchsführung die den Phasenverhältnissen entsprechende Verteilung ergibt. Richtwerte zum Lageeinfluß lassen sich jedoch aus der Überlegung herleiten, daß zwischen der homogenen Schmelze und dem erstarrten Teilstück ein Temperaturgebiet durchlaufen werden muß, in dem Schmelze und Kristalle nebeneinander auftreten – das T-C/Feld zwischen Liquidus- und Soliduslinie. In diesem Zweiphasengebiet können sich Sedimentationseffekte der Seigerung überlagern (Konzentrationsverschiebungen durch Sedimentation sind in der Metallkunde und in der Petrographie bekannt).

Diese Erklärung wird durch die folgenden drei Tatsachen gestützt:

1. Der Dichteunterschied zwischen Festem und Flüssigem ist in allen untersuchten Systemen den lagebedingten Verschiebungen proportional.
2. Langsamere Erstarrung verstärkt den Sedimentationseffekt.
3. Flachere Temperaturgradienten führen ebenfalls zu verstärkter Sedimentation.

Wenn auch die Berechnung eines Sedimentationsfaktors – z.B. gestützt auf das Stokessche Gesetz – bisher nicht möglich ist, so läßt sich doch aus Dichtewerten, besser aus der Differenz der Dichte fest-flüssig, die Richtung dieses Zusatzeffektes beurteilen. Diese Feststellung ermöglicht die Wahl der günstigsten Erstarrungsrichtung – waagrecht, senkrecht abwärts oder aufsteigend – für ein gegebenes System. Besonders interessant wird der Einfluß der Sedimentation bei gerichteten Erstarrungsvorgängen noch dadurch, daß sie die einzige Möglichkeit bieten, die Trennrichtung – bezogen auf das T/C-Diagramm – umzukehren.

Es ist nicht möglich, und es wäre vielleicht auch wenig sinnvoll, all diese mitbestimmenden Faktoren in einer einzigen, allgemeingültigen Seigerungs- oder Zonenschmelzgleichung zusammenzufassen. Fest steht nur, daß jede einphasig schmelzbare Mischung durch Seigerungsprozesse, vor allem durch repetierbares Zonenschmelzen, in ihre Komponenten aufgespalten werden kann, daß sich die Art der Endprodukte und deren Trennrichtung qualitativ voraussagen lassen.

Als Höchstreinigungsverfahren hat sich das Zonenschmelzen ohne Zweifel bewährt. Daß sich jedoch dieser wiederholbare, gesteuerte Erstarrungsprozeß auch für andere Probleme vorteilhaft einsetzen läßt, zeigen die folgenden Beispiele.

Es steht fest, daß verschiedene Verunreinigungen einer Hauptkomponente unterschiedliche Segregationskoeffizienten aufweisen und daß in hochverdünnten Systemen mit einem individuellen, konstanten Trennverhältnis gerechnet werden darf. Betrachten wir daher die Zonenreinigung nicht von der Hauptkomponente, sondern von den Verunreinigungen her, wird diese zum ausgezeichneten, selektiven Spurenanreicherungsverfahren. Es ist nicht nur möglich, Spurenelemente soweit anzureichern, daß ihr analytischer Nachweis gelingt, sondern ihr nun bestimmbarer Gehalt – z.B. am Barrenende – läßt bei bekannten Erstarrungsbedingungen auch semiquantitative Schlüsse auf den Restgehalt im reinen Barrenstück und auf den anfänglichen Durchschnittsgehalt zu. Es ist eigentlich erstaunlich, daß diese analytische Möglichkeit kaum ausgenutzt wird. Handelt es sich doch bei Spurenanreicherungsproblemen um hochverdünnte Systeme; die einfachen Randgleichungen sind daher noch zulässig, die Resultate dementsprechend recht genau.

¹¹ J. TROXLER, Diss. ETH 1968: Über das Seigerungsverhalten binärer Systeme beliebiger Konzentration.

Wie schon mehrfach erwähnt, sind die Zustandsdiagramme der untersuchten Systeme die wichtigste Basis zur Beurteilung der durch gerichtete Erstarrung erzielbaren Trenneffekte und der dabei als Endprodukte möglichen Substanzen. Konsequenterweise müßten sich umgekehrt aus der durch Seigerung erreichten Konzentrationsverteilung innerhalb eines gerichtet erstarrten Barrens Rückschlüsse auf das T/C-Diagramm der Mischschmelze ergeben.

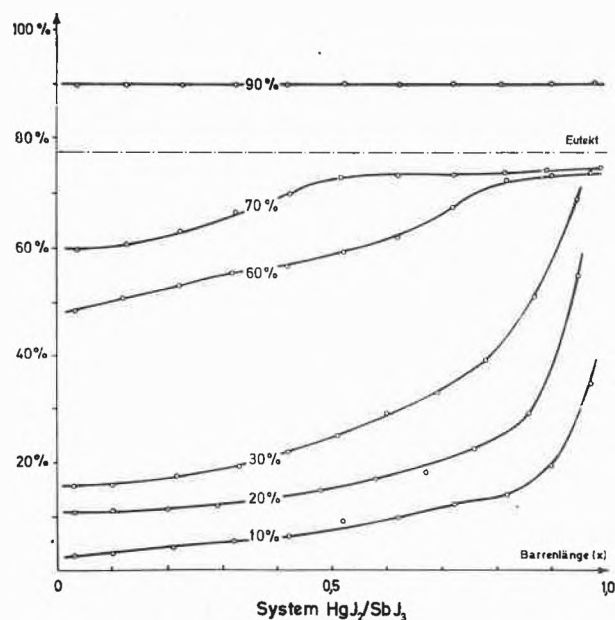


Abb. 12. Konzentrationsverteilung nach gerichteter Erstarrung und Zustandsdiagramm

Diese Meßreihe zum einfachen Eutektsystem $\text{HgJ}_2/\text{SbJ}_3$ ¹² zeigt für verschiedene Ausgangsmischungen den jeweiligen, analytisch bestimmten Gehalt an SbJ_3 längs des geseigerten Barrens. Die Eutektzusammensetzung liegt bei 77,5% HgJ_2 ; erstarrt wurde senkrecht mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 4 mm/h.

Während die niedrig konzentrierten Mischungen (10 bis 30% HgJ_2) zu normalen Verteilungskurven führen, bricht bei höheren Konzentrationen (60 bis 70% HgJ_2) und bei Erreichung der Eutektzusammensetzung jede Seigerung ab. Aus der Extrapolation der erreichten Grenzkonzentration ergibt sich angenähert das Eutektverhältnis.

Mischungen auf der SbJ_3 -Seite des Eutekts weisen jedoch im Widerspruch zum T/C-Diagramm keine Konzentrationsveränderung längs des Barrens auf. Diese Diskrepanz erklärt sich daraus, daß bei diesen Mischverhältnissen Sedimentationseffekte – HgJ_2 ist im Überschuß und wesentlich schwerer als die Schmelze – der Seigerung entgegenlaufen.

Weil der Seigerungsquotient dem isothermen Konzentrationsverhältnis zwischen Solidus- und Liquiduslinie eines Zustandsdiagramms entspricht, müßte sich

auch aus ihm und einer dieser Kurven die zweite bestimmen lassen. Dies könnte nicht nur eine Bestätigung thermoanalytischer Messungen, sondern auch eine Präzisierung oft schwer bestimmbarer Randwerte ermöglichen. Allerdings sind derartige Rückschlüsse recht ungenau. Es werden dabei ja Ergebnisse dynamischer Messungen mit stationären Gleichgewichtsverhältnissen gekoppelt, ohne daß eine exakte, mathematische Beziehung zwischen ihnen und zwischen all den verschiedenen «Störfaktoren» bei Seigerungsprozessen besteht. Präzisionsbestimmungen von Phasenverhältnissen aus Seigerungswerten werden daher erst möglich sein, wenn eine allgemeine, genaue Zonenschmelzgleichung entwickelt werden kann.

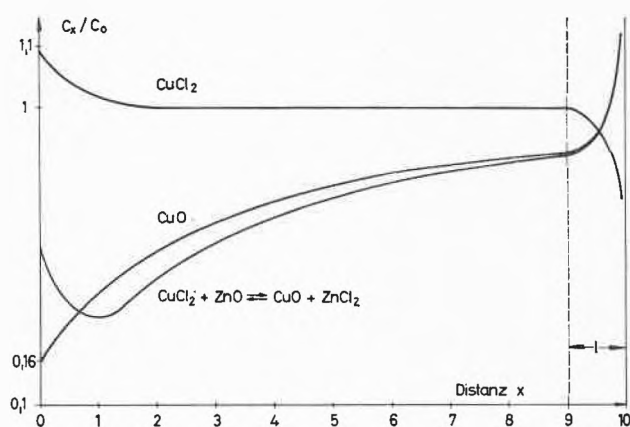


Abb. 13. Beeinflussung der Seigerung durch Schmelzzuschläge¹³

Abb. 13 zeigt die Verteilungsverhältnisse von Kupfer in Funktion der Barrenlänge für die drei Mischungen: $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$; ZnCl_2/CuO ; $\text{ZnCl}_2\text{CuCl}_2 + \text{ZnO}$ nach einem Zonendurchgang bei einem Ausgangsgehalt an CuCl_2 von 1% (waagrechte Versuchsanordnung).

Eindeutig geht aus dem Kurvenvergleich hervor, daß der ZnO -Zuschlag eine Umlagerung des reinen Chloridsystems ins ZnCl_2/CuO -System bewirkt, daß sich also in der flüssigen Zone die Bruttoreaktion $\text{CuCl}_2 + \text{ZnO} = \text{CuO} + \text{ZnCl}_2$ abspielt, was eine wesentlich bessere Abtrennung des Kupfers ermöglicht.

Außer durch Zuschläge läßt sich ein Mischsystem auch durch Reaktionen zwischen Schmelze und Gasphase beeinflussen. Eines der schönsten Beispiele hierzu ist die Entfernung von Bor aus Silicium durch Verwendung von feuchtem Wasserstoff als «Schutzgas» während der Zonenreinigung. Bor wird dabei zu Boroxyd umgesetzt, und dessen Abtrennung ist – im Gegensatz zu metallischem Bor – durch Seigerung möglich. Wie wirksam Reaktionen mit der Gasphase sein können, verdeutlicht auch das folgende Diagramm (Abb. 14).

¹² A. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 543.

¹³ A. GÄUMANN, *Chimia* 18 (1964) 300.

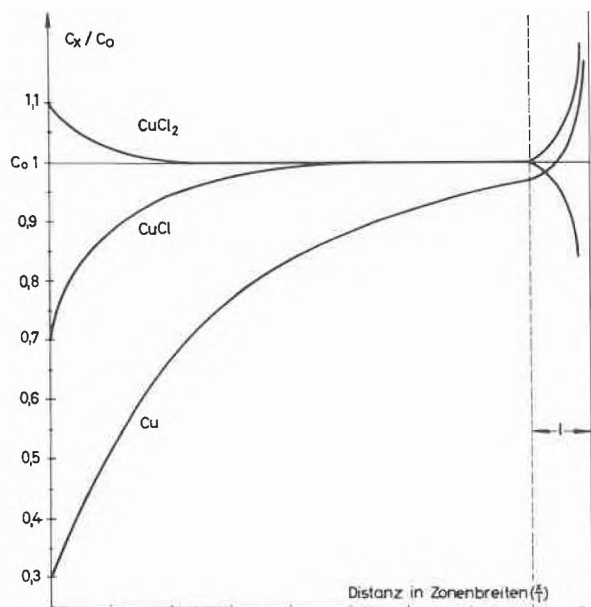


Abb. 14. Beeinflussung der Seigerung durch Reaktionen mit der Gasphase

Die drei analytisch nach einem Zonendurchgang bestimmten Verteilungskurven entsprechen den Systemen $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$; $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}$; ZnCl_2/Cu mit einem Grundgehalt von jeweils 1% Kupfer, wie sie mit Argon als Schutzgas bei waagrecht Versuchsführung erhalten werden. Mit Wasserstoff als Schutzgas dagegen tritt unbeachtet der Ausgangsmischung nur die dem System ZnCl_2/Cu entsprechende Segregationskurve auf. In der Schmelzzone wird also CuCl_2 bei etwa 300 °C durch Wasserstoff bis zu Metall reduziert.

Wenn bei der Zusammenfassung der Grundlagen behauptet wurde, jede einphasig schmelzbare Mischung könne durch Seigerungsprozesse aufgetrennt werden, so bedarf dies in zweierlei Hinsicht noch einer Ergänzung.

Das soeben besprochene Verteilungsdiagramm (Abb. 14) zeigt eine sehr starke Seigerung für Kupfermetall in Zinkchlorid. Es steht jedoch fest, daß die Löslichkeit von Kupfer in dieser Salzschnmelze längst nicht 1% beträgt, daß also die Schmelzzone zweiphasig sein muß. Wie sich jedoch feste Partikel in einer Schmelze beim Seigern verhalten, ist nicht abzuschätzen, da sich unter diesen Bedingungen Sedimentation und konstitutionelle Unterkühlung besonders stark bemerkbar machen müssen. Es läßt sich daher nur festhalten, daß auch bei übersättigten, zweiphasigen Schmelzen Seigerungseffekte auftreten können.

Die einzelnen Komponenten eines Mischsystems müssen selbstverständlich genügende thermische Stabilität bei mehrmaligem Schmelzen und Erstarren besitzen, untereinander nicht reagieren und bei der Zonentemperatur einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck aufweisen. Ein Nichtbeachten dieser letzten Bedingung führt zur Verdampfung der entsprechenden Komponente, was einerseits eine zusätzliche Trennung bedeuten kann, andererseits jedoch die Ergebnisse des Erstarrungsvorganges wesentlich verfälscht.

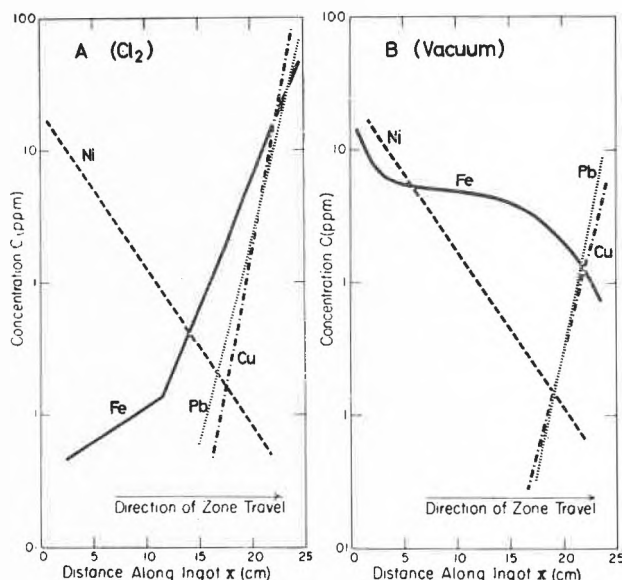


Abb. 15. Dampfdruck und Seigerung

Die beiden Figuren der Abb. 15 entsprechen den Ergebnissen zweier Versuchsreihen über das Verhalten von je 10 ppm Pb-, Ni-, Cu- und Eisenchlorid in Silberchlorid¹⁴. Beide Diagramme geben die Verteilungsverhältnisse bei identischen apparativen Bedingungen nach 70 Zonen wieder. Der einzige Unterschied besteht darin, daß in einem Fall unter 1 Atm Chlor, im andern unter Vakuum gearbeitet wurde. Während für Pb, Ni, Cu kein Klimaeinfluß feststellbar ist, scheint sich die Seigerungsrichtung bei Eisenchlorid umzukehren, was im Widerspruch zum T/C-Diagramm stehen würde. Diese Umkehr hat jedoch mit dem gerichteten Erstarrungsprozeß nichts zu tun, sondern sie ist durch selektives Abdampfen und Rückkondensieren des Eisenchlorides bedingt.

Die allgemeine Beurteilung der für gesteuerte, einseitige Kristallisationsprozesse maßgebenden Grundlagen und die verschiedenen Beispiele zeigen, daß die Möglichkeiten des Zonenschmelzens keineswegs mit der Präparation höchstreiner Stoffe erschöpft sind. Über die erzielbaren Effekte lassen sich allerdings nur qualitative Aussagen machen, denn trotz des reichhaltigen Tatsachenmaterials sind wir von einer exakten, allgemeinen Lösung der Zonenschmelzvorgänge noch weit entfernt.

Die Einseitigkeit, mit der vor allem in der Praxis multiplikative Erstarrungsvorgänge nur als Höchstreinigungsverfahren eingesetzt werden, erklärt wohl diese Diskrepanz zwischen der technologischen Bedeutung des Verfahrens und seiner theoretischen Beherrschung. Die Zonenreinigung und ihre Erweiterung auf Zonenschmelzen und Zonenkristallisieren beliebiger Systeme scheinen so betrachtet ein interessantes Beispiel dafür, daß oft der technische Fortschritt der Grundlageforschung vorausseilt, ja erst den Impuls zur wissenschaftlichen Ergründung, zur theoretischen Bearbeitung eines Problems gibt.

Die eigenen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden uns in verdankenswerter Weise durch Mittel des Institutes für Technische Physik an der ETH, der Stiftung und des Entwicklungsfonds Seltene Metalle und des Schweizerischen Nationalfonds ermöglicht.

¹⁴ F. MOSER, J. Appl. Physics 32 (1961) 48.