

Barium und Zirkonium als Gettermetalle

Chemische Bindung unerwünschter Gase

Dr. Lucien F. Trueb,
In der Oberwis 9, CH-8123 Ebmatingen (Schweiz)
Tel/Fax ++411 980 1210
e-mail: lucien.trueb@bluewin.ch

Seine wichtigste Anwendung findet elementares Barium als verdampfbarer Getter in Fernseh- und Computerbildröhren. Andererseits wird Zirkonium als nichtverdampfbarer Getter vorwiegend in der Lampenindustrie eingesetzt. Mit diesen Metallen werden letzte Spuren unerwünschter Gase chemisch gebunden. Auf Gettermetalle spezialisiert ist in Europa die Firma Chemetall GmbH in Frankfurt a. M.

Verdampfbare Barium-Getter

Sowohl Glühlampen wie Leuchtstoffröhren, zu denen auch die sogenannten Energiesparlampen gehören, sind mit Edelgasen (vorwiegend Argon, gelegentlich auch Krypton oder Xenon) gefüllt. Auf Hochvakuum evakuiert sind andererseits Fernseh-, Bildschirm- und Röntgenröhren sowie die klassische Elektronenröhre, die sich vor allem als Hochleistungs-Senderöhre gehalten hat. Um die Lebensdauer gasgefüllter und evakuierter Systeme zu verlängern, werden hochreaktive Gettermetalle eingesetzt. Sie haben die Aufgabe, letzte Spuren der Luftgase Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf zu binden. Durch Gettern kann man in Vakuumröhren einen Restdruck von einem Hundertmillionstel Millibar erreichen (10^{-8} mbar). Auf diese Weise verzögert man die Versprödung der Wolframwendel und die Alterung der Leuchtstoffe.

Bei Bildröhren wird eine Barium-Aluminium-Legierung (55 % Ba und 45 % Al) als Gettermetall eingesetzt. Sie ist unter normalen Atmosphärenbedingungen weitgehend anlauffest, während reines Barium langsam mit Luftsauerstoff und Wasserdampf reagiert und sich zum Oxid umwandelt. Die Barium-Aluminium-Legierung kann darum in der Form eines Stanzteils ohne besondere Massnahmen in die Röhre eingebaut werden. Nach dem Verschmelzen und Evakuieren der Röhre wird der Getter von aussen induktiv erhitzt, wobei praktisch nur das flüchtigere Barium verdampft. Die Innenoberfläche der Röhre erhält dabei einen spiegelnden Bariumbelag.

Nach demselben Prinzip werden Radoröhren mit Barium gegettert; aus diesem Grund ist ihr Glaskolben innen mindestens teilweise metallisiert. Beim Bariumgetter wirkt das chemisch aktive Metall nur einmal, das heisst während des Verdampfungsvorgangs. Es verbindet sich mit den im Kolben vorhandenen Gasen unter Bildung von Bariumoxid, -nitrid und -hydrid, die sich als Festkörper mit dem Metallfilm an der

Glasoberfläche niederschlagen. Ein Teil der Restgase kann auch an der Bariumoberfläche chemisorbiert werden, was einer oberflächlichen Anlagerung unter Bildung chemischer Verbindungen entspricht. Selbst Edelgase werden im Bariumfilm durch Okklusion immobilisiert.

Herstellung der Barium-Aluminium-Getterlegierung

Das Gettermetall Barium gewinnt man in zwei Stufen aus Bariumcarbonat, das zuerst mit fein gemahlener Holzkohle vermischt und bei 1200 bis 1250 °C reduzierend calciniert wird. Man erhält dabei Bariumoxid, das seinerseits gemahlen, mit Aluminiumgriess vermischt, zu Tabletten verpresst und im Hochvakuum bei 1100 bis 1200 °C zu elementarem Barium und Bariumaluminat ($BaO \cdot Al_2O_3$) umgesetzt wird. Es lässt sich bei dieser Reaktion nicht vermeiden, dass ein Teil des Barium-Rohstoffs in den Abfall geht. Das Barium verdampft und kondensiert im vorderen, gekühlten Teil der Retorte; dabei entstehen feinkristalline Massen. Anschließend wird die bisher gekühlte Zone bis über den Schmelzpunkt des Bariums erhitzt (725 °C), so dass flüssiges Metall abgezogen werden kann. Man vergiesst es zu Stangen von etwa 22 mm Durchmesser und 40 cm Länge, die unter Paraffinöl oder in Argon aufbewahrt werden, um es vor dem Luftsauerstoff zu schützen. Zur Herstellung der Getterlegierung wird Barium nach der Zugabe von Aluminium im Induktionsofen unter Argon aufgeschmolzen. Die dabei entstehende intermetallische Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 1050 °C ist so spröde, dass sie sich unter Schutzgas zu einem Pulver mit einer Korngrösse von 10 bis 100 Mikrometer mahlen lässt. Zu Gettermassen wird es pulvermetallurgisch, das heisst durch Pressen und Sintern, verarbeitet.

Permanent wirkende Zirkonium-Getter

Gasgefüllte Energiesparlampen und Longlife-Leuchtstoffröhren sind mit einem nichtverdampfenden Getter ausgerüstet. Er besteht meist aus feinkörnigem Zirkonumpulver mit einem Partikeldurchmesser um 5 Mikrometer. In der Form einer Suspension, z. B. mit Aluminiumpulver und Bindemitteln, wird der Getter durch Auftupfen oder Aufspritzen in die Lampe eingebracht. Er bindet die Luftgase unter Bildung von Zirkoniumoxid, -nitrid, -carbid, -hydrid usw. Pro Lampe sind 50 bis 100 Milligramm Zirkonium erforderlich, um den Gasraum während der ganzen Lebensdauer der Röhre zu gettern.

Bei Leuchtstoffröhren wird das Zirkonium auf den Metallzylinder aufgebracht, der den Glühdraht umgibt. Dieses Substrat erreicht eine Betriebstemperatur von etwa 400 °C, dabei läuft die Reaktion mit den restlichen Atmosphärgasen sehr effizient ab. Vorgängig muss aber der Getter aktiviert werden. Dazu wird das Material bei gewissen Lampentypen durch den Glaskolben hindurch auf 200 bis 500 °C induktiv erhitzt. Leuchtstoffröhren werden in einer der letzten Produktionsstufen in einem Durchlaufofen erhitzt, wobei gleich auch der Getter aktiviert wird.

Longlife-Leuchtstoffröhren werden in Europa von einem schwedischen Unternehmen fabriziert. Sie weisen eine dreimal längere Lebensdauer auf als gewöhnliche Röhren der unteren Preiskategorie (30000 Stunden versus 8000 bis 12000 Stunden). Dies ist unter anderem dem Einsatz eines Zirkonium-Getters zu verdanken, der auch die Lichtausbeute positiv beeinflusst. Die Alterung der Leuchtstoffe verläuft nämlich um so schneller, desto mehr Verunreinigungen die Gasfüllung enthält.

Getter-Zirkonium

Elementares Zirkonium in Pulverform wird normalerweise durch Reduktion von Zirkoniumdioxid (ZrO_2) mit Calcium oder Magnesium hergestellt. Man geht dabei aus von natürlichem Zirkoniumdioxid in der Form des Minerals Baddelyit, das in Südafrika und Australien vorkommt. Zirkoniumdioxid wird auch durch Aufschluss von Zirkon ($ZrSiO_4$) aus den australischen Mineralsanden in einer Natriumhydroxidschmelze gewonnen. Die Wahl des Rohstoffs richtet sich unter anderem nach der zu erzielenden Korngrösse beim Endprodukt.

Für die Reduktion zum Metall genügt es, das Gemisch von Zirkoniumdioxid und Erdalkalimetall (Calcium oder Magnesium) in einer gasbeheizten Retorte auf 200 °C zu erhitzen. Die Reaktion ist stark exotherm, so dass nach

Anlaufen der Reaktion die Temperatur fast schlagartig auf über 1000 °C ansteigt. Nach dem Erkalten wird der Reaktorinhalt aufgebrochen, gemahlen und mit Salzsäure gelaugt. Schliesslich wird das Zirkonumpulver filtriert, nochmals gewaschen und unter Inertgas getrocknet.

Kompaktes Zirkonium ist bis 500 °C oxidationsfest und brennt erst, wenn es auf Weissglut erhitzt wird. Fein verteiltes Zirkonium andererseits ist pyrophor; selbst im halbfleuchten Zustand ist es sehr leicht entzündlich und empfindlich gegen elektrostatische Entladungen, es verbrennt unter starker Lichtentwicklung, wobei Temperaturen bis 4000 °C erreicht werden. Die Verbrennungswärme des Zirkoniums pro Volumeneinheit ist höher als diejenige von Aluminium und Magnesium. Aus allen diesen Gründen muss Zirkonumpulver sehr vorsichtig in geerdeten Edelstahlbehältern und unter Schutzgas gehandhabt werden.

Auf Grund seiner hohen Energiedichte wird Zirkonumpulver mit einem Partikeldurchmesser von weniger als 10 Mikrometern in steigendem Mass nicht nur als Getter, sondern auch für pyrotechnische Anwendungen wie Zünder von Sprengstoffladungen, Artilleriegeschossen und Handgranaten verwendet. Für solche Zwecke setzt man in der Regel auch langfristig sehr stabile Zirkonium-Nickel-Legierungen ein, die durch Erhitzen des mit Nickelpulver vermischten Zirkonumpulvers unter Inertgas hergestellt werden. Durch Umwandlung ins Hydrid versprödet die Legierung und kann dann in Kugelmühlen zur gewünschten Feinheit gemahlen werden. Zirkonumpulver wird neuerdings auch als Bestandteil des Zünders für Airbags und pyrotechnische Gurtstraffer verwendet.

Der Verfasser dankt Thomas Grob, Bernd Sermond und M. Bick (Chemetal GmbH, Frankfurt a.M. und Hanau) für ihre Mitarbeit bei der Vorbereitung dieses Artikels. Weiterführende Literatur: Lucien F. Trueb: Die chemischen Elemente. S.-Hirzel-Verlag, Stuttgart und Leipzig 1996. ISBN 3-7766-0674-X.

erschienen in: Neue Zürcher Zeitung vom 05. Juni 1996