



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

160 975

Int.Cl.³

3(51) C 03 C 3/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 03 C/ 2085 89

(22) 20.10.78

(45) 11.07.84

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, 1199 BERLIN, RUDOWER CHAUSSEE 5; DD;
(72) MUELLER, SIEGFRIED, DR. DIPL.-CHEM.; KUEHNE, KLAUS, PROF. DR. DIPL.-CHEM.; TIETZ, URSULA;
SCHROEDER, MARGRET, DIPL.-CHEM.; DD;
WILLFAHRT, MANFRED, DIPL.-CHEM.; STEINBORN, GABRIELE, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KIESELGLAS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kieselglas aus Massenquarzrohstoffen, wie Quarzkies, Gangquarz, Quarzit oder Quarzsand, die nach bisher bekannten Aufbereitungs- und Schmelzverfahren hinsichtlich des Blasengehaltes kein qualitätsgerechtes Kieselglas ergaben. Bei dem Verfahren wird der mechanisch und/oder chemisch aufbereitete Quarzrohstoff mit einer Alkalimetallverbindung, aus der bei Temperaturen bis 1750 °C Alkalimetallionen oder Alkalimetalloxid freigesetzt werden bzw. entstehen, dotiert und in einer Vakuum-Schmelzapparatur einer thermischen Reaktion und einer Schmelze unterworfen. Es resultiert ein praktisch blasenfreies Kieselglas, das keine nennenswerte Erhöhung des Alkaligehaltes gegenüber dem Ausgangsmaterial aufweist. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß die Rohstoffbasis erweitert wird, die Durchführung der Reaktion und der Schmelze in einem Aggregat erfolgen kann und die Methode im Vergleich zu bekannten Verfahren technisch und energetisch wesentlich geringeren Aufwand erfordert. Außerdem wird die Gefährdung der Arbeitskräfte durch den silikogen wirksamen Cristobalitstaub weitgehend unterbunden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Kieselglas

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kieselglas aus Gangquarzen, Quarziten, Quarzkiesen oder Quarzsanden, die sich nach den bisher bekannten Aufbereitungs- und Schmelzverfahren nicht zu qualitätsgerechtem Kieselglas verarbeiten lassen.

Das Verfahren kann Anwendung finden in Betrieben der glasherstellenden Industrie.

Die Produkte sind einsetzbar zur Herstellung von Kieselglas-erzeugnissen, wie z. B. für Quecksilberhochdruckdampflampen, Halogenlampen, Substrate in der Halbleitertechnik oder im chemischen Geräte- und Apparatebau.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß von den Quarzrohstoffen nur einige, wie z. B. Bergkristall oder bestimmte Vorkommen von Gangquarzen und Quarziten, nach den bisher üblichen Verfahren der mechanischen und chemischen Aufbereitung sowie der Schmelztechnologie zu einem Kieselglas guter Qualität verarbeitet werden können.

Ein gasblasenarmes bzw. -freies Einschmelzen von zwar chemisch ausreichend reinen Kieselglasrohstoffen, die gas- und flüssigkeitsgefüllte Einschlüsse aufweisen, bereitet bisher Schwierigkeiten bzw. ist nicht möglich.

Diese Probleme ergeben sich aus der Tatsache, daß während des Einschmelzvorganges auf Grund der hohen Temperatur der Gasdruck in den gasgefüllten Hohlräumen steigt und diese in der Schmelze expandiert werden bzw. sich vereinigen zu makroskopisch sichtbaren Blasen. Eine nachträgliche Entfernung vieler derartiger Gasblasen aus der Schmelze ist praktisch unmöglich. Es ist in diesen Fällen erforderlich, zur Erzielung einer blasenfreien Schmelze Möglichkeiten zu finden, um von vornherein einen Einschluß von Gasblasen im Schmelzgut zu vermeiden (Bartuška, M.: Silikaty 14 (1970) S. 297 - 330).

Es ist bekannt, daß zur Erreichung dieses Zieles eine Phasenumwandlung der Quarzkristalle in Cristobalit vorgenommen werden kann, wodurch eine Aufsprengung und räumliche Veränderung im Kristallgitter entsteht, was zu feinen Rissen führt, über die ein Gasaustritt erfolgen kann (Roberts, A. L.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 55 (1956) 36).

Weiter ist bekannt, daß die Umwandlung von Quarz in Cristobalit durch Mineralisatoren, wie Alkali- oder Erdalkalimetalloxide, katalysiert werden kann, wobei durch den Einsatz der Mineralisatoren die Cristobalitisierung bei niedrigeren Temperaturen und/oder in kürzerer Zeit möglich ist (DD-WP C 01 C/203 697). Außerdem gelingt es, durch Lagerung des mechanisch und chemisch aufbereiteten Quarzgranulates, gegebenenfalls gekoppelt mit einer thermischen Behandlung vor oder nach der Lagerung, bei der anschließenden Einschmelzung ein gasblasenarmes Kieselglas zu erhalten (206 063).

In der DE-AS 2 205 560 ist ein Verfahren zum Herstellen von blasenfreiem und OH-freiem Quarzglas aus Bergkristallgranulat beschrieben. Das Verfahren beruht darauf, daß Bergkristallkörnung dotiert mit einem Salz, dessen Kation aus Li, Na, K, Mg, Ca, Sr oder Ag besteht und das bei Temperaturen von 800 bis 1700 °C einen Dampfdruck von wenigstens 5 mm Hg besitzt, oder Gemischen verschiedener der genannten Salze für eine Zeit (> 30 sec.) in einem Reaktionsraum auf Temperaturen von 800 bis 1700 °C erhitzt wird, dann bei dieser Temperatur der Reaktions-

raum mit einem wasserdampffreien Gas gespült wird. Die Menge des Dotierungsmittels richtet sich dabei nach dem vorab bestimmten OH-Gehalt des Granulats, der bei den eingesetzten Bergkristallgranulaten in einer Größenordnung von 20 ppm liegt.

Bei der Erhitzung auf 800 - 1700 °C findet im Bergkristallkorn ein Ionenaustausch der in der Bergkristallkörnung vorhandenen Protonen der OH-Radikale gegen die Kationen des zugemischten Salzes statt. Die freigesetzten Protonen bilden mit den Anionen des zugesetzten Salzes eine Säure, z.B. HCl, die gasförmig entweicht.

Daraus geht hervor, daß die Reduzierung des OH-Gehaltes auf einer Reaktion mit dem zugegebenen Kation beruht. Auf die Blasenfreiheit des Produktes wird in diesem Zusammenhang nicht besonders eingegangen, da das blasenfreie Einschmelzen von Bergkristall nicht problematisch ist. Abgesehen davon, daß der verwendete teure Bergkristall nicht in unbegrenzten Mengen zur Verfügung steht, wird bei dem Verfahren die Reaktion mit dem Dotierungsmittel in einer besonderen Apparatur durchgeführt und anschließend erst das Granulat in einen Schmelzofen überführt.

Die Nachteile der bekannten Verfahren bestehen darin, daß sie entweder von teuren Rohstoffen ausgehen, aufwendig sind oder nur zu blasenarmen, nicht aber blasenfreien Produkten führen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, durch welches es möglich ist, aus Gangquarzen, Quarziten, Quarzkiesen oder Quarzsanden, die zwar nach herkömmlichen Verfahren in der erforderlichen chemischen Reinheit aufbereitbar sind, die sich jedoch nach den bisher bekannten Aufbereitungs- und Schmelzverfahren nicht zu Kieselglas verarbeiten lassen, in einfacher und kostensparender Weise ein blasenfreies bzw. sehr blasenarmes Kieselglas zu gewinnen. Eine wesentliche Forderung ist dabei, daß durch Anwendung des Verfahrens keine Anreicherung störender Verunreinigungen im Kieselglas erfolgt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Dieses Ziel wird erreicht, indem das Gaseinschlüsse enthaltende Quarzrohstoffgranulat nach einer bekannten mechanischen, thermischen und/oder chemischen Aufbereitung, gegebenenfalls nach

einem der Aufbereitungsschritte oder während einer der Waschstufen, mit Alkalimetallverbindungen, aus denen bei Temperaturen bis 1750 °C Alkalimetalloxid oder Alkalimetallionen entstehen bzw. freigesetzt werden, in Abhängigkeit von ^{der} Art der Alkalimetallverbindung in einer Konzentration zwischen 0,005 und 2,0 Masse%, bezogen auf die SiO₂-Menge, dotiert und anschließend in einer Vakuum-Schmelzeinrichtung im ununterbrochenen Vakuum kleiner als 10 Torr unter Entgasung des SiO₂ zu qualitätsgerechtem, blasenfreiem Kieselglas erschmolzen wird.

Als Quarzrohstoffe können Gangquarze, Quarzite, Quarzkiese oder Quarzsande eingesetzt werden.

Natürliche Quarzrohstoffe der für Kieselglas geforderten chemischen Reinheit sind gegebenenfalls ohne weitere chemische Vorbehandlung verwendbar.

Die Aufbereitung der Rohstoffe kann beispielsweise erfolgen, indem diese vorzerkleinert (auf Korngrößen 5 bis 16 mm), intensiv gewaschen, gegebenenfalls bei Temperaturen von 500 bis 1000 °C, vorzugsweise bei 800 °C, geglüht, optisch sortiert, die hellen Anteile auf Korngrößen kleiner als 0,63 mm aufmahlen und bei 0,16 mm klassiert werden. Das Granulat (mit Korngrößen von 0,16 bis 0,63 mm) wird mit Salzsäure gemäß DD-WP 120 860 behandelt, anschließend bei Temperaturen von 800 bis 1200 °C mit HCl-Gas unter Luftausschluß während einer Zeit von 10 Minuten bis 2 Stunden thermochloriert und dann mit 5- bis 30 %iger, vorzugsweise 20 %iger, Flußsäure bei 20 bis 70 °C, vorzugsweise 60 °C, während einer Zeit von 30 Minuten bis 6 Stunden und einem Feststoff/Flüssigkeits-Gewichtsverhältnis von 2 : 1 behandelt, neutral gewaschen und getrocknet.

Von den Alkalimetallverbindungen eignen sich alle, aus denen durch Pyrolyse, Hydrolyse oder andere Reaktionen Alkalimetall-oxide oder -ionen entstehen, wie z. B. Alkalimetallhalogenide, -karbonate, -nitrate, -hydroxide, Alkalimetallsalze organischer

Säuren oder auch andere Alkalimetallverbindungen. Auch Gemische verschiedener Alkalimetallsalze bzw. Verbindungen können eingesetzt werden.

Bei der Auswahl der Alkalimetallverbindung sollte berücksichtigt werden, daß diese selbst oder deren thermische oder hydrolytische Zersetzungsprodukte bei Temperaturen bis zu 1750 °C einen ausreichenden Dampfdruck besitzen, um einerseits eine homogene Verteilung in dem Quarzgranulat zu gewährleisten und andererseits durch Abdampfen eine unzulässige Sekundärverunreinigung im Kieselglas zu vermeiden.

Die erforderliche Alkalimenge wird bestimmt durch die Art des jeweiligen Salzes (Anionenabhängigkeit), wobei dessen pyrolytische bzw. pyro-hydrolytische Zersetzbarkeit und Verdampfbarkeit maßgeblich sind.

Für die Reaktion ist das durch den thermischen Zersetzungsprozeß in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf beim Aufheizen des Gemisches im Vakuum bis zu Temperaturen von ca. 1800 °C entstehende Alkalimetalloxid entscheidend.

Bei Verwendung von Alkalimetallchloriden, z. B. NaCl, wird durch eine pyro-hydrolytische Zersetzung nur ein relativ geringer Anteil des NaCl gespalten, und auf Grund des hohen Dampfdruckes verdampft ein erheblicher Teil, so daß die NaCl-Menge im Bereich von 0,5 bis 0,01 Masse%, bezogen auf das Quarzgranulat, liegen soll.

Zum anderen sollten Na₂O-Konzentrationen von über 0,5 Masse% nicht eingesetzt werden, weil bei einer zu großen Na₂O-Menge ein irreversibler Einbau des Na₂O in das entstehende Kieselglas erfolgen könnte.

Beim Einsatz z. B. von Na₂CO₃ ist zu berücksichtigen, daß dieses in Gegenwart von SiO₂ bereits bei Temperaturen unter 1000 °C unter Bildung von Na-Silikat reagiert, wobei, abgesehen von geringen Verdampfungsverlusten, die gesamte, dem eingesetzten Na₂CO₃ äquivalente Na₂O-Menge zur Umsetzung zur Verfügung steht. Daraus ergibt sich, daß in diesem Fall die erforderliche Na₂O-Menge (bezogen auf das Quarzgranulat) im Bereich von etwa 50 bis 200 ppm liegt.

Die Dotierung kann je nach den Erfordernissen bei dem jeweiligen Quarzrohstoff entweder nach der mechanischen, thermischen und chemischen Aufbereitung oder nach einem der obengenannten Aufbereitungsschritte, wie z. B. vor der Thermo-chlorierung, vor der thermischen oder vor der Flußsäurebehandlung vorgenommen werden. Sie kann auch während einer der Waschstufen erfolgen. Die Aufbringung des Dotierungsmittels auf das Quarzrohstoffgranulat ist sowohl durch intensive Mischung mit dem trockenen Salz oder Salzgemisch als auch durch Benetzung mit der Salzlösung oder aber über die Gasphase möglich.

Das Gemisch aus Quarzgranulat und Alkalisalz wird nach bekannten Verfahren, z. B. in einem Vakuum-Tiegelschmelzverfahren, zu Kieselglas geschmolzen, wobei es empfehlenswert ist, bei etwa 1500 °C eine Haltestufe von 15 bis 30 Minuten einzulegen. Während des Schmelzvorganges einschließlich der während dieses Vorganges mit dem Dotierungsmittel ablaufenden Reaktionen ist ein ununterbrochenes Vakuum erforderlich.

Das entstehende Kieselglas ist praktisch blasenfrei und weist keine nennenswerte Erhöhung des Alkaligehaltes gegenüber dem Ausgangsmaterial auf.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen darin, daß

- die Rohstoffbasis für die Herstellung von Kieselglas wesentlich erweitert wird,
- gegenüber allen bekannten Verfahren keine zusätzliche thermische Behandlungsstufe vor dem eigentlichen Schmelzprozeß erforderlich ist,
- die Reaktion und die Schmelze in einem Aggregat durchgeführt werden können und das Verfahren damit erheblich weniger technischen und energetischen Aufwand benötigt und
- durch die Durchführung sowohl der thermischen Behandlung als auch des Schmelzvorganges in einem Schmelzofen eine Gefährdung der Arbeitskräfte durch den feinen Cristobalit-Staub, der wesentlich stärker silikogen wirksam ist als Quarzstaub, weitgehend unterbunden werden kann.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Eine Quarzitprobe wurde auf eine Korngröße von 5 bis 14 mm vorzerkleinert, einer intensiven Wäsche unterzogen, bei 800 °C während einer Zeit von 1 Stunde geglüht und optisch sortiert. Danach wurden die hellen Anteile in einer Siebkugelmühle kleiner 0,63 mm aufgemahlen und bei 0,16 mm klassiert.

Das Granulat (mit Korngrößen von 0,16 bis 0,63 mm) wurde mit 20 %iger HCl bei 75 °C während einer Zeit von 2 Stunden und bei einem Feststoff/Flüssigkeitsgewichtsverhältnis von 1 : 1 behandelt, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei ca. 1000 °C mit HCl-Gas unter Luftausschluß chloriert. Anschließend wurde das Granulat mit 20 %iger Flußsäure bei 60 °C während einer Stunde bei einem Feststoff/Flüssigkeits-Gewichtsverhältnis von 2 : 1 behandelt, neutral gewaschen und getrocknet.

Nach dieser an sich bekannten Aufbereitung wurde das Quarzgranulat mit 0,5 Masse% - bezogen auf die Quarzmenge - trockenem NaCl gut vermischt und nach dem Vakuum-Tiegelschmelzverfahren eingeschmolzen.

Der Schmelzkörper hatte hinsichtlich des Blasengehaltes eine gute Kieselglasqualität.

Beispiel 2:

Quarzrohstoffgranulat einer geeigneten Körnung aus Quarzit, Gangquarz, Quarzkies oder Quarzsand, mit einem chemischen Reinheitswert, welcher den Anforderungen eines Kieselglasrohstoffes entspricht, der jedoch auf Grund seines Gehaltes an Mikrogas- und/oder Flüssigkeitseinschlüssen nach bekannten Verfahren nicht blasenfrei einschmelzbar ist, wird mit 0,2 Masse% NaCl, das fein aufgemahlen ist, vermischt.

Die Mischung wird in den Tiegel einer Vakuum-Tiegelschmelzanlage eingetragen, unter Vakuum aufgeheizt und eingeschmolzen, wobei im Bereich von etwa 1500 °C eine Haltestufe von 15 bis 30 Minuten eingelegt wird.

Der Schmelzkörper war praktisch blasenfrei und von guter Kieselglasqualität.

Der Alkaligehalt des Produktes war gegenüber dem Quarzrohstoffgranulat nicht nennenswert erhöht.

Beispiel 3:

Eine Quarzitprobe wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, mechanisch und chemisch aufbereitet, anschließend mit einer 0,5 %igen wäßrigen NaCl-Lösung auf der Fritte gewaschen. Dabei blieben 5 % - bezogen auf die Quarzmenge - der 0,5 %igen NaCl-Lösung als Restfeuchte auf dem Quarzgranulat zurück. Nach Trocknung erfolgte die Einschmelzung nach dem Vakuum-Tiegelschmelzverfahren zu Kieselglas. Der Schmelzkörper enthielt nur noch sehr wenige kleine Blasen und entsprach hinsichtlich des Blasengehaltes einem Kieselglas guter Qualität.

Beispiel 4:

Quarzrohstoffgranulat - wie in Beispiel 2 - wird mit Na_2CO_3 -Lösung durchtränkt, deren Konzentration so berechnet ist, daß im Quarzrohstoff eine Na_2O -Konzentration von 120 ppm entsteht. Das bei 120 bis 200 °C getrocknete Einsatzmaterial wird, wie unter Beispiel 2 beschrieben, eingeschmolzen.

Der Schmelzkörper war praktisch blasenfrei und von guter Kieselglasqualität.

Beispiel 5:

Quarzrohstoffgranulat - wie in Beispiel 2 - wird mit einer wäßrigen KCl-Lösung durchtränkt und getrocknet bei 120 bis 200 °C. Die Konzentration der KCl-Lösung wird so berechnet, daß im Quarzeinsatzstoff eine KCl-Konzentration von 0,15 Masse% entsteht. Das getrocknete Granulat wird analog Beispiel 2 eingeschmolzen. Der Schmelzkörper war praktisch blasenfrei und von guter Kieselglasqualität.

Beispiel 6

Eine Quarzitprobe wurde - wie in Beispiel 1 beschrieben - mechanisch aufbereitet, mit HCl behandelt, dann mit 0,5 Masse% NaCl (bezogen auf die Quarzmenge) gemischt, bei ca. 1000 °C mit HCl-Gas chloriert, abgekühlt, danach mit Flußsäure behandelt, neutral gewaschen, getrocknet und im Vakuum-Tiegelschmelzverfahren eingeschmolzen.

Der Schmelzkörper entsprach einem Kieselglas guter Qualität, auch hinsichtlich des Blasengehaltes.

Beispiel 7

Eine Quarzitprobe wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, mechanisch aufbereitet, mit HCl behandelt und getrocknet. Anschließend wurde das Granulat mit 0,5 Masse% NaCl (bezogen auf die Quarzmenge) trocken gemischt und 2 Stunden auf 900 °C erhitzt. Nach der Abkühlung wurde mit Flußsäure behandelt, neutral gewaschen und getrocknet. Dann wurde das Granulat im Vakuum-Tiegelschmelzverfahren eingeschmolzen.

Der Schmelzkörper entsprach einem Kieselglas guter Qualität.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Kieselglas aus Massenquarzrohstoffen, wie Gangquarzen, Quarziten, Quarzkiesen oder Quarzsanden, indem diese Rohstoffe in Abhängigkeit von Art und Menge der darin enthaltenen Verunreinigungen mechanisch und/oder chemisch aufbereitet, gegebenenfalls mit Zusätzen versehen und zu blasenfreiem Kieselglas erschmolzen werden, gekennzeichnet dadurch, daß das Gaseinschlüsse enthaltende Quarzrohstoffgranulat nach einer bekannten mechanischen, thermischen und/oder chemischen Aufbereitung, gegebenenfalls nach einem der Aufbereitungsschritte oder während einer der Waschstufen, mit Alkalimetallverbindungen, aus denen bei Temperaturen bis 1750°C Alkalimetalloxid oder Alkalimetallionen entstehen bzw. freigesetzt werden, in Abhängigkeit von der Art der Alkalimetallverbindung in einer Konzentration zwischen 0,005 und 2,0 Masse-%, bezogen auf die SiO_2 -Menge, dotiert und anschließend in einer Vakuum-Schmelzeinrichtung im ununterbrochenen Vakuum kleiner als 10 Torr unter Entgasung des SiO_2 erschmolzen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die zur Verwendung gelangenden Quarzeinsatzstoffe dotiert werden mit Alkalimetallverbindungen, wie LiCl , NaCl , KCl , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , Alkalihydroxiden, anderen Alkalimetallsalzen oder Alkalimetallverbindungen organischer Säuren sowie deren Gemischen, aus denen sich durch Pyrolyse oder Hydrolyse Alkalimetalloxid bildet.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als alkalikationenhaltige Verbindungen solche, wie Na_2CO_3 , verwendet werden, die beim Erhitzen eine stöchiometrische Menge Na_2O bilden und diese Na_2O -Menge, bezogen auf die SiO_2 -Menge, im Bereich von 50 bis 300 ppm liegt.

4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als alkalikationenhaltige Verbindungen solche, wie NaCl, verwendet werden, aus denen bei höheren Temperaturen nur eine dem hydro- oder pyrolytischen Gleichgewicht entsprechende, im allgemeinen geringe Na_2O -Konzentration gebildet wird und die deshalb in Mengen von 2,0 bis 0,01 Masse%, bezogen auf die SiO_2 -Menge, dotiert werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Quarzrohstoffgranulat mit der alkalimetallionenhaltigen Verbindung oder den alkalimetallionenhaltigen Verbindungen im trockenen Zustand gründlich miteinander gemischt werden.
6. Verfahren nach Punkt 1, 2 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß im Schmelztiegel das Quarzrohstoffgranulat mit alkalimetallionenhaltigen Verbindungen in trockenem Zustand unterschichtet wird.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Dotierung des Quarzrohstoffgranulates mit den alkalimetallionenhaltigen Substanzen oder -gemischen über eine Lösung erfolgt.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 4 und 7, gekennzeichnet dadurch, daß die alkalimetallionenhaltigen Substanzen in Form ihrer wäßrigen Lösungen nach Art einer Filterwäsche auf das Quarzrohstoffgranulat dotiert werden.
9. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Zuführung des Dotierungsmittels über die Gasphase erfolgt.
10. Verfahren nach Punkt 1 bis 5 und 7 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Dotierung vor der Thermochlorierung oder vor der thermischen oder vor der Flußsäurebehandlung durchgeführt wird.