

Herstellung nanoskaliger Magnetit-Teilchen durch Glaskristallisation

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Ing. Univ. Sebastian Woltz
geboren am 12.12.1975 in Marktheidenfeld

Gutachter:

1. Prof. C. Rüssel
2. Prof. D. Stachel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 14.01.2004

Ein Trugschluß

Du denkst Dir dies, du denkst dir das,

Du denkst, du wüsstest was vom Glas.

Doch wirst du allzu oft belehrt,

Dass diese Ansicht grundverkehrt!

Du denkst vielleicht: Erlernt man nur

Die Theorie der Glasstruktur,

Dann löst man spielend und bequem

Jedwedes Silikat-Problem.

Und wenn du noch so gut strukturst:

Der Schmelze ist das alles wurst,

Und du bleibst weiter gramgebeugt

Wie jeder Mensch, der Glas erzeugt.

Günther Steinke

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	5
2.1	Magnetische Eigenschaften nanoskaliger Magnetit-Teilchen	5
2.1.1	Magnetismus.....	5
2.1.2	Magnetische Messwerte.....	6
2.1.3	Magnetische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Teilchengröße	8
2.2	Magnetit und Maghemit.....	10
2.3	Glasbildung und Kristallisation	12
2.3.1	Glasbildung.....	12
2.3.2	Kristallisation.....	14
3	Messmethoden	16
3.1	Röntgendiffraktometrie.....	16
3.2	Nasschemische Bestimmung des Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Verhältnisses	17
3.3	Differenz-Thermo-Analyse (DTA).....	19
3.4	Raman-Spektroskopie.....	19
3.5	Temperaturabhängige magnetische Messungen	20
3.6	Magnetisierungsmessungen.....	20
3.7	Transmissionselektronenmikroskopie	22
4	Experimente	23
4.1	Auswahl des Glassystems.....	23
4.2	Einstellung des Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Verhältnisses	23
4.2.1	Rohstoffe.....	24
4.2.2	Zugabe von reduzierenden Komponenten	25
4.2.3	Atmosphäre.....	25
4.3	Versuche zur Erzielung einer hohen Abkühlgeschwindigkeit.....	28
4.3.1	Änderung der Zusammensetzung	28
4.3.2	Versuche zur Parameterbestimmung	30
4.3.3	Vergleich mit den bisherigen Ergebnissen	37

4.4	Aufbau der Versuchsanlage mit der Zwei-Walzen-Abschrecktechnik.....	39
4.5	Herstellung der Glasflakes.....	43
4.5.1	Versuchsparameter.....	43
4.5.2	Einfluss der Schmelzatmosfera.....	44
4.6	Temperreihe.....	44
5	Ergebnisse und Auswertung der Temperreihe.....	46
5.1	Charakterisierung der Glasflakes.....	46
5.1.1	Röntgendiffraktometrie.....	46
5.1.2	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Verhältnis.....	47
5.2	Charakterisierung der getemperten Flakes.....	50
5.2.1	Differenz-Thermo-Analyse.....	50
5.2.2	Röntgendiffraktometrie.....	52
5.2.3	Raman-Spektroskopie.....	62
5.2.4	Temperaturabhängige magnetische Messungen.....	64
5.2.5	Magnetisierungsmessungen.....	66
5.2.6	Elektronenmikroskopie.....	71
6	Diskussion.....	84
6.1	Charakterisierung des hocheisenhaltigen Glases.....	84
6.2	Charakterisierung der Teilchenart.....	85
6.3	Teilchengröße und Kristallitgrößenverteilung.....	90
6.4	Untersuchung der hergestellten Teilchen hinsichtlich ihrer Aktivität für die Separation.....	97
7	Zusammenfassung.....	99
8	Literatur.....	102

1 Einleitung

Das Wort „nano“ stammt aus dem Griechischen und bedeutet Zwerg [Ser 03]. In den Naturwissenschaften beschreibt der Begriff „nanoskalig“ in der Regel Materialien, welche Strukturen in einem Größenbereich von 1 bis 100 nm besitzen [Les 96]. Nanoskalige Materialien weisen oft einzigartige elektrische, chemische, strukturelle und magnetische Eigenschaften auf, die sich wesentlich von denen des kompakten Werkstoffs unterscheiden. Dies betrifft nicht nur ihr großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis und die daraus resultierenden starken Wechselwirkungen untereinander und mit dem umgebenden Medium, sondern auch intrinsische Eigenschaften, wie z. B. die Sättigungsmagnetisierung oder die Curie-Temperatur [Unr 96], [Mor 99], [Mor 00], [Can 01]. Magnetische Materialien, die eine hohe Sättigungsmagnetisierung und eine hohe magnetische Suszeptibilität besitzen, sind von großem Interesse für elektronische und elektrische Anwendungen, Sensoren oder für Speichermedien [Les 96], [Lem 99], [Har 03]. Die drastische Veränderung der magnetischen Eigenschaften unterhalb einer kritischen Teilchengröße macht nanoskalige Teilchen besonders interessant für die Forschung und für zukünftige Anwendungen. Nanoskalige Eisenoxidteilchen, die durch unterschiedliche „Hüllen“ stabilisiert wurden, können in einer Trägerflüssigkeit dispergiert werden. Diese magnetischen Flüssigkeiten, den so genannten Ferrofluiden, finden u. a. Anwendung für die magnetische Reinigung bakteriell belasteter Flüssigkeiten, als Kontrastmittel für bildgebende Verfahren, in der gezielten Pharmakotherapie und in der Tumordiagnostik und -therapie, z. B. in Form der Hyperthermie oder von Zellseparationsmethoden [To 92], [Cha 93], [Suz 95], [Jor 96], [And 98], [Her 98], [Ber 99], [Hie 99], [Jor 99], [Oh 00], [Mor 00], [Jor 01], [Ode 01], [Tri 01], [Her 02], [Hil 02], [Sch 02], [Har 03], [Pan 03], [Tar 03], [Ber 03].

Es gibt zahlreiche Arten Krebs zu behandeln, wie z. B. chirurgische Operation, Radiotherapie, Chemotherapie oder Immuntherapie [Oh 00]. Die häufigste Todesursache bei Krebspatienten ist jedoch nicht der primäre Tumor selbst, sondern die Bildung von Metastasen durch ausgeschwemmte Zellen [Pac 01]. Eine Ursache für die Metastasenbildung

liegt darin, dass durch die herkömmlichen Therapien nicht alle Tumorzellen eliminiert werden. Neben den Tumorzellen, die nicht erreicht werden, weil sie in Kompartimenten liegen, in die die Therapeutika nicht in ausreichender Konzentration gelangen, ist die Chemotherapie auch gegenüber ruhenden Zellen, die sich nicht teilen, unwirksam. Außerdem gibt es bisher kaum Verfahren, die das Ansprechen zirkulierender Tumorzellen auf eine Chemotherapie ausreichend nachweisen [Pac 01]. Die Firma Biomedical Apherese Systeme GmbH hat deshalb ein neues Verfahren zur Diagnose und Therapie von Krebs entwickelt. Das neue Verfahren nutzt den Umstand aus, dass Tumorzellen magnetische Nanoteilchen besser aufnehmen als normale Zellen. Das Prinzip des Verfahrens ist es, Tumorzellen zu erkennen, zu markieren und von normalen Blutzellen zu separieren. Die herzustellenden Teilchen werden bei diesem Verfahren mit einer biokompatiblen Matrix aus Biopolymeren (z. B. Stärke, Dextran oder Proteinen) umhüllt. An diese umhüllten Nanoteilchen können verschiedene Substanzklassen, wie Antikörper oder Nukleinsäuren (DNA, RNA) angekoppelt werden, die für eine Anlagerung im Tumorgewebe sorgen. Die markierten malignen Zellen können schließlich mittels magnetischer Kräfte aus der biologischen Suspension entfernt werden. Dies ermöglicht zunächst eine einfache Diagnostik, auch im Hinblick auf quantitative Aussagen, weil die Krebszellen stark angereichert werden. Weiterhin könnte hierdurch auch eine Krebstherapie ermöglicht werden. Dafür werden jedoch Nanoteilchen benötigt, die charakteristische Eigenschaften aufweisen. Diese Arbeit ist ein Teil eines Gemeinschaftsprojekts, welches zusammen mit der Firma Biomedical Apherese Systeme GmbH und der INNOVENT Technologieentwicklung Jena durchgeführt wurde. Das Gesamtziel des Projekts ist die Herstellung von einphasigen Magnetit-Teilchen nach dem Glaskristallisationsverfahren für die magnetische Hochgradienten-Separation zur Diagnose und Therapie maligner Zellen.

Zur effektiven magnetischen Hochgradienten-Separation werden möglichst große magnetische Momente benötigt. Eine große Sättigungspolarisation von Magneteilchen ist bei metallischen Teilchen, wie z. B. Eisen, zu finden. Der Nachteil dieser Metallteilchen liegt allerdings in der schnellen Korrosion in wässrigen Medien. Bessere Resistenz gegen Korrosion zeigen dagegen Metalloxide, die jedoch kleinere magnetische Momente aufweisen [Har 02], [Har 03], [Tar 03]. Das bevorzugte Oxid ist Magnetit (Fe_3O_4), da es biokompatibel [Her 98], [Lem 99] und eine Ferritphase mit einer großen spezifischen

Magnetisierung ist. Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) weist eine wenig kleinere spezifische Magnetisierung auf. Hämatit ist antiferromagnetisch und verfügt somit über ein verschwindendes magnetisches Moment.

Nanoskalige Magnetit- bzw. Maghemit-Teilchen wurden schon auf die unterschiedlichsten Arten hergestellt, z. B. über die Sol-Gel-Route (z. B. [Can 01], [Can 02]), durch Fällungsreaktionen (z. B. [To 92], [Cha 93], [Suz 95], [Mor 00], [Kim 01], [Kim 02], [Liu 03], [Har 03], [Tan 03], [Tar 03]) oder über die Aerosol/Gasphase (z. B. [Sch 00], [Tar 03]). Bei der Herstellung des Magnetits durch Fällung aus Eisensalz-Lösungen bestehen die gefällten Eisenoxide jedoch oft aus einer Mischung von verschiedenen Eisenoxiden (neben Magnetit werden auch Maghemit und Hämatit gebildet). Dadurch wird das magnetische Moment der zur Separation eingesetzten Teilchen vermindert.

Das Glaskristallisationsverfahren ist für die Herstellung einphasiger Teilchen mit schmaler Korngrößenverteilung prädestiniert. Es ist bereits zur Herstellung verschiedener magnetischer Phasen (z. B. $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, LiFe_5O_8 , $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) in der Literatur beschrieben worden [Gör 90], [Shi 70], [Klu 99], [Rez 94], [Mül 96], [Mül 99], [Lem 99], [Oh 00]. Die Herstellung von einphasigen Magnetit-Teilchen für die magnetische Hochgradienten-Separation nach diesem Verfahren soll zeigen, dass wesentliche Vorteile, wie z. B. ein größeres magnetisches Moment und eine geringere Größenverteilung der Kristalle, gegenüber der chemischen Herstellung erzielt werden können. Beim Glaskristallisationsverfahren werden verschiedene Rohstoffe mit dem Eisenoxid bei hohen Temperaturen geschmolzen und abgekühlt. Um eine möglichst hohe Ausbeute an magnetischen Phasen zu erhalten, muss ein Gemenge mit einem möglichst hohen Eisenoxidgehalt geschmolzen werden. Zur Herstellung eines hocheisenhaltigen Glases ist die Technik des schnellen Abkühlens unerlässlich, da Zusammensetzungen mit hohem Eisengehalt die Tendenz zur spontanen Kristallisation zeigen [Shi 70], [Kar 01]. Die Schmelze soll deshalb zwischen Kupferwalzen abgeschreckt werden. Die dabei entstehenden Flakes werden bei definierten Temperaturen und Zeiten getempert, wobei magnetische Phasen auskristallisieren. Durch unterschiedliche Behandlung beim Temperprozess lässt sich definiert die Teilchengröße in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit beeinflussen. Die

Glasphase wird nach der Temperaturbehandlung in geeigneten Ätzlösungen aufgelöst und die magnetischen Phasen können durch Filtration abgetrennt werden. Das Glaskristallisationsverfahren besitzt zudem den Vorteil, dass die Nanoteilchen vor dem Auflösen der Matrix im Glas eingebettet sind. Sie können deswegen nicht verschmelzen bzw. agglomerieren, sind chemisch und mechanisch geschützt und können für längere Zeit gelagert werden. Eine wichtige Aufgabenstellung war es, im Gegensatz zu den Fällungsreaktionen, einphasige, also vor allem Hämatit-freie, Magnetit-Teilchen herzustellen. Im Gegensatz zu anderen Ferritphasen liegt das Eisen in Magnetit in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vor (Fe^{2+} und Fe^{3+}). Es ist daher zur Herstellung phasenreinen Magnetits nötig, das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis gezielt einzustellen. Da sich alle Eigenschaften der Schmelze mit dem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis ändern (z. B die Viskosität) ist dieser Einstellungsprozess von großer Bedeutung.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein auf dem Prinzip der Glaskristallisation basierendes Verfahren zur Herstellung von einphasigem Magnetit zu entwickeln. Die Teilchen müssen zum einen stabil gegenüber einer Sedimentation im Schwerfeld und zum anderen resistent gegenüber einer Entmischung in starken magnetischen Feldgradienten sein. Außerdem soll die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht zu einer Agglomeration der Teilchen führen [Ode 01], [Tar 03]. Deshalb muss die mittlere Magnetit-Teilchengröße ca. 10 nm betragen. Für die Hochgradienten-Separation werden Magnetit-Teilchen mit einer Teilchengröße größer 3 nm benötigt, da kleinere Teilchen nicht mehr mit Hilfe eines Magneten abgetrennt werden können. Die Eisenoxidkristalle dürfen aber auch eine Größe von ca. 25 nm nicht überschreiten, da diese auch beim Abschalten des äußeren Feldes eine bleibende Magnetisierung zeigen. Dazu sollen die einphasigen Magnetit-Teilchen mit einer schmalen Korngrößenverteilung hergestellt werden. Diese einphasigen Magnetit-Teilchen besitzen größere magnetische Momente und eignen sich deshalb besonders für die magnetische Separation. So kann die Zahl der zur sicheren Separation notwendigen Nanoteilchen reduziert bzw. die Effektivität der magnetischen Separation erhöht werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Magnetische Eigenschaften nanoskaliger Magnetit-Teilchen

2.1.1 Magnetismus

Im atomaren Bereich gibt es drei grundsätzliche Mechanismen zur Erzeugung magnetischer Elementardipole: die Bahnbewegung des Elektrons, der Eigendrehimpuls des Elektrons und der Eigendrehimpuls des Protons. Die magnetischen Eigenschaften werden vom Spinmoment des Elektrons dominiert. Werkstoffe können nach ihrem magnetischen Verhalten bei Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes klassifiziert werden. Dabei wird zwischen Dia-, Para-, Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus unterschieden [Sch 78].

Diamagnetische Atome (z. B. Cu, Ag, Au) haben geschlossene oder vollständig aufgefüllte Valenzorbitale. Die Spinmomente löschen sich gegenseitig aus. Beim Paramagnetismus (z. B. Mn, Al, Ti) richten sich die Spinmomente der ungepaarten Elektronen parallel oder antiparallel zum magnetischen Feld aus. Ferro- (z. B. Fe), antiferro- (z. B. Cr) und ferrimagnetische Werkstoffe zeigen eine spontane Magnetisierung auch ohne Einwirkung eines äußeren Felds. Die unterschiedliche Orientierung der Magnetisierungsvektoren macht eine Unterscheidung notwendig. Beim Ferromagnetismus sind die Vektoren parallel, beim Antiferro- und beim Ferrimagnetismus sind die Spins dagegen antiparallel angeordnet. Magnetit (Fe_3O_4) und Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sind ferrimagnetisch [Sch 76], [Car 00].

Im Gegensatz zu paramagnetischen Stoffen besteht in Werkstoffen mit Ferrimagnetismus eine starke Wechselwirkung zwischen den benachbarten Atomen. Die magnetischen Momente der Atome richten sich in ferrimagnetischen Stoffen über größere Kristallbereiche zueinander aus. Dadurch treten im ferrimagnetischen Werkstoff magnetische Bereiche mit einem resultierenden magnetischen Moment auf, die als Weiß'sche Bezirke

bezeichnet werden. Beim Übergang von einem Bezirk in den nächsten ändert sich die Magnetisierungsrichtung nicht sprunghaft, sondern nahezu stetig innerhalb einer Grenzschicht, der so genannten Domänenwand [Sch 78], [Tip 95].

Auch wenn die magnetischen Kräfte in Ferrimagneten groß sind, ist die thermische Energie ab einer bestimmten Temperatur groß genug, um die Ausrichtung der magnetischen Momente aufzuheben. Diese Temperatur wird Curie-Temperatur genannt. Die Sättigungsmagnetisierung geht bei der Curie-Temperatur gegen Null und das Material zeigt paramagnetisches Verhalten. Die Curie-Temperatur ist eine intrinsische Eigenschaft und kann zur Identifikation der Kristallphase herangezogen werden [Tip 95], [Har 02].

2.1.2 Magnetische Messwerte

In Abbildung 2.1 ist die Magnetisierung M eines typischen Ferrimagneten als Funktion der äußeren Magnetfeldstärke H dargestellt. Beim Anlegen eines äußeren Feldes kommt es zunächst zu einem Strecken und Verschieben der Domänenwände, ohne dass die magnetischen Spins in Richtung des äußeren Feldes ausgerichtet werden. Bei weiter ansteigender Feldstärke kommt es zu einer zunehmenden Ausrichtung der magnetischen Spins innerhalb des Materials entlang des Feldes. Bei weiterer Erhöhung des äußeren Feldes kann die Magnetisierung nicht mehr gesteigert werden. Die maximale Magnetisierung, bei der alle Momente parallel ausgerichtet sind, nennt man Sättigungsmagnetisierung M_s . Nimmt die Größe des äußeren magnetischen Feldes wieder ab, bewegen sich einige Spins aus der Richtung des magnetischen Feldes und die Magnetisierung nimmt ab. In Ferrimagneten bleibt eine gewisse Magnetisierung, auch wenn kein magnetisches Feld mehr anliegt, bestehen. Man nennt sie remanente Magnetisierung M_r . Die Koerzitivfeldstärke H_c ist der Wert des magnetischen Feldes, der angewendet werden muss, um die Magnetisierung auf Null zurückzubringen [Les 96]. Der Verlauf der Kurve, mit einer bleibenden Magnetisierung ohne äußeres Feld, sowie dem Erreichen einer Sättigungsmagnetisierung, wird Hysterese genannt.

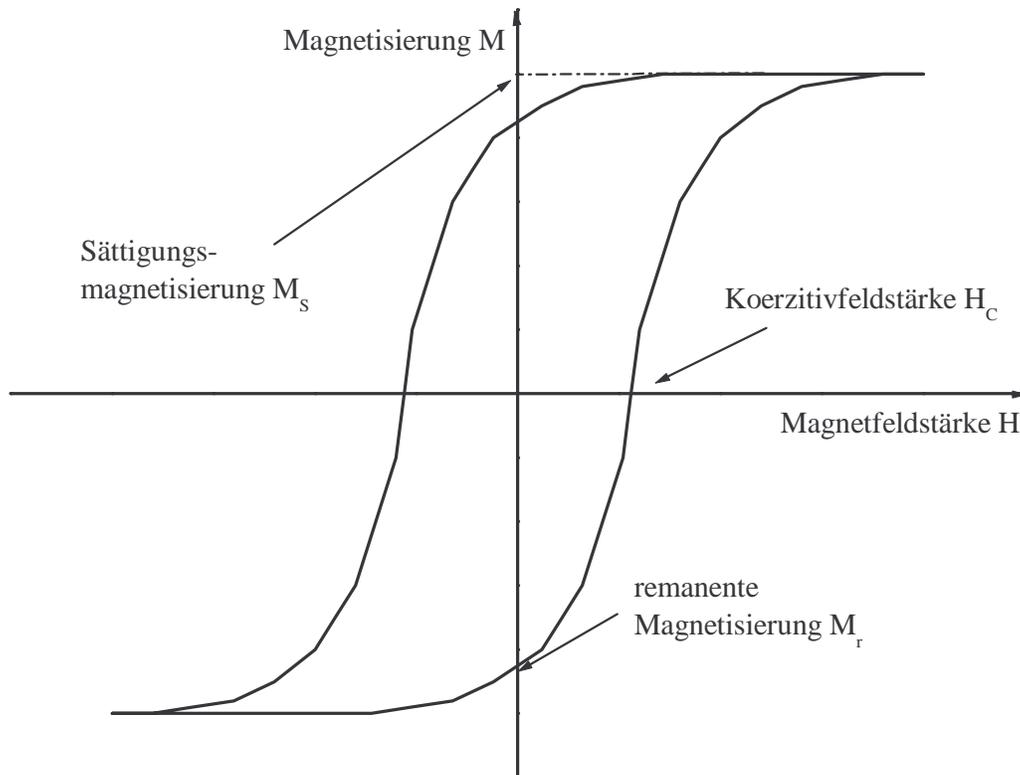


Abbildung 2.1: Hystereseschleife eines typischen Ferrimagneten.

Die Suszeptibilität χ ist ein Maß für die Magnetisierung eines Stoffes in einem Magnetfeld, gemäß:

$$M = \chi \cdot H$$

Gleichung 2.1

Sie ist im Gegensatz zu diamagnetischen und paramagnetischen Werkstoffen bei ferrimagnetischen abhängig vom angelegten Feld.

2.1.3 Magnetische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Teilchengröße

Das magnetische Verhalten von ferrimagnetischen Teilchen ist abhängig von der Teilchengröße. Hierbei wird zwischen Mehrbereichsteilchen, Einbereichsteilchen und superparamagnetischen Teilchen unterschieden [Les 96], [Har 02]. Die kritischen Teilchengrößen hängen u. a. von der Teilchenart und Teilchenform ab [Les 96].

Bei großen Teilchendurchmessern ist ein ferrimagnetischer Werkstoff in mehrere Bereiche aufgeteilt, die durch Domänenwände getrennt sind (Mehrbereichsteilchen). Innerhalb dieser Bereiche ist die örtliche Magnetisierung gesättigt, aber die Spins der verschiedenen Domänen sind nicht notwendigerweise parallel angeordnet. Die Verschiebung dieser Wände benötigt beispielsweise deutlich weniger Energie als die Umkehrung der kompletten Magnetisierung [Cor 96], [Pan 03]. Die Magnetisierung und Ummagnetisierung beginnen deshalb bei kleinen Feldern zunächst mit der Verschiebung der Domänenwände. Erst bei hohen Feldern erfolgt die energiereiche Umkehrung der Magnetisierung. Deshalb werden für Mehrbereichsteilchen kleine Koerzitivfeldstärken erwartet und beobachtet [Shi 70].

Wird die Teilchengröße verkleinert, nimmt die Anzahl der magnetischen Bezirke pro Teilchen ab. Unterhalb einer kritischen Teilchengröße (Fe_3O_4 : 128 nm, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 166 nm [Les 96], [Har 02]) wird die Bildung von Weiß'schen Bezirken energetisch ungünstig und die Nanoteilchen besitzen keine magnetische Bereichsstruktur mehr. Teilchen dieser Größe bestehen nur noch aus einem magnetischen Bezirk und werden deshalb Einbereichsteilchen genannt. Veränderungen in der Magnetisierung können nicht mehr durch Verschiebung von Domänenwänden erfolgen, sondern benötigen nun die Umkehrung der Spins. Sie verhalten sich wie kleine Dauermagnete mit viel größeren Koerzitivkräften und stark modifizierten Suszeptibilitäten und zeigen ein vom kompakten Werkstoff stark abweichendes Magnetisierungsverhalten [Les 96], [And 98], [Ber 98]. Das bedeutet, dass das gesamte Teilchenvolumen von einer magnetischen Domäne besetzt ist und somit alle atomaren magnetischen Momente eines solchen Teilchens parallel zueinander angeordnet sind [Ber 98].

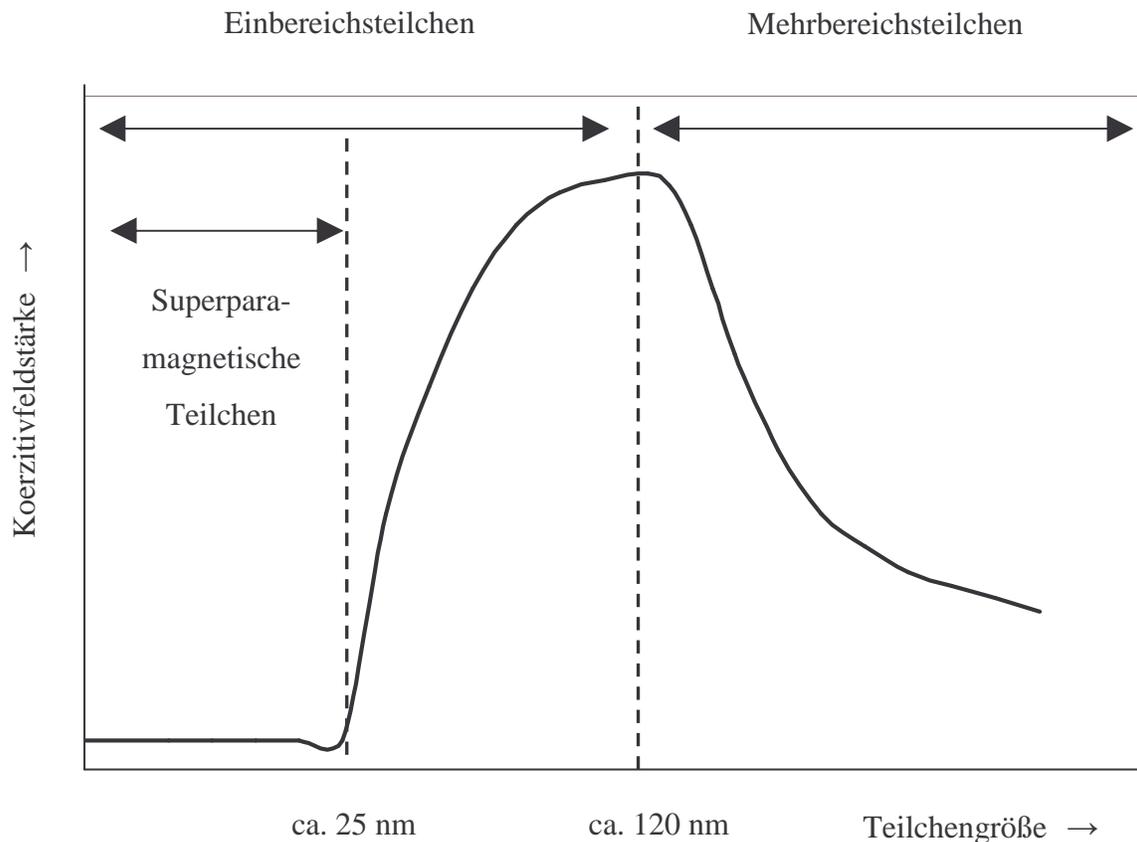


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von der Teilchengröße bei Raumtemperatur [Les 96], [Har 02].

Unterhalb einer weiteren kritischen Teilchengröße reicht sogar bei Raumtemperatur die thermische Energie aus, um das magnetische Moment aus seiner Orientierung auszulenken. Eine stabile Ausrichtung ist nicht mehr möglich, die Spins fluktuieren und die Kristalle verhalten sich superparamagnetisch [Shi 70], [Cor 96], [Pan 03]. Die für eine Ummagnetisierung erforderliche Energie ist wesentlich kleiner als die thermische Energie, so dass die für Ferrimagnetika typische Irreversibilität des Ummagnetisierungsprozesses verloren geht. Somit zeigen die Teilchen keine Hysterese, bzw. die Koerzitivfeldstärke geht gegen Null. Die kritische Teilchengröße ist abhängig von der Temperatur. Fe_3O_4 - und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - Teilchen, die kleiner $\text{ca. } 20$ bis 30 nm sind, zeigen bei Raumtemperatur superparamagnetisches Verhalten [Fra 03]. Ihre magnetischen Momente richten sich jedoch bei Anwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes aus. Wird das äußere Feld wieder entfernt, ist die thermische

Energie groß genug, so dass die Spins fluktuieren und die Magnetisierung wieder gegen Null geht [Les 96]. Abbildung 2.2 zeigt den qualitativen Verlauf der Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit von der Teilchengröße.

2.2 Magnetit und Maghemit

Magnetit und Maghemit gehören zu den Eisenoxiden, die in verschiedenen chemischen Zusammensetzungen mit unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften auftreten. Der Ferrimagnetismus, den u. a. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 und $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (mit M: Mn, Co, Ni, Cu) aufweisen, ist von besonderem Interesse [Har 02].

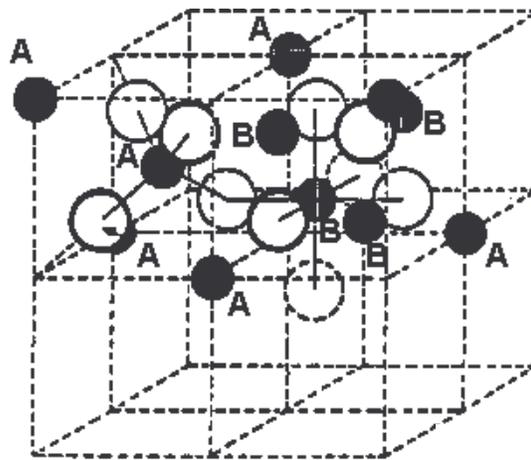


Abbildung 2.3: Die Spinellstruktur von Magnetit; A zeigen die tetraedrisch angeordneten und B die oktaedrisch angeordneten Metallionen.

Strukturell gesehen bestehen Magnetit und Maghemit aus einem tetraedrischen (A) und einem oktaedrischen (B) Untergitter. Diese besondere Art der Anordnung der Kationen wird Spinellstruktur genannt. Der für diese Arbeit interessante Magnetit weist eine kubische inverse Spinellstruktur auf [Cor 96].

Die relativ großen Sauerstoffionen bilden bei dieser Spinellstruktur eine Elementarzelle mit 32 Oktaeder- und 64 Tetraederplätzen. Allerdings werden beim inversen Spinell nur 8 Tetraeder- und 16 Oktaederplätze von den Eisenionen besetzt [McC 94]. Das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis beträgt 1:2. Die Einheitszelle des Magnetits besteht aus 56 Atomen: 32 O^{2-} , 16 Fe^{3+} - und 8 Fe^{2+} -Ionen. Die Struktur ist so aufgebaut, dass die Hälfte der Fe^{3+} -Ionen tetraedrisch koordiniert und die restlichen Fe^{3+} -Ionen, sowie alle Fe^{2+} -Ionen oktaedrisch koordiniert sind [Har 02].

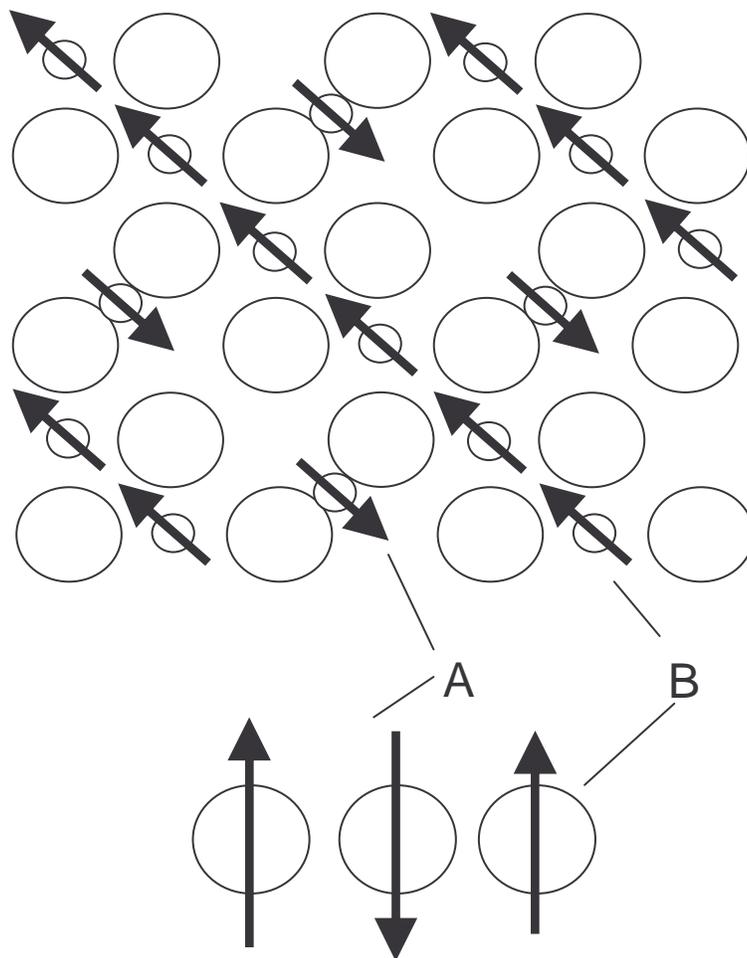
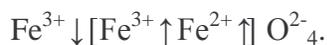


Abbildung 2.4: Spin-Anordnung im Magnetit, mit A tetraedrisch angeordneten und B oktaedrisch angeordneten Metallionen.

Die Spins der Atome des Gitters A sind antiparallel zu den Spins des Gitters B angeordnet. Der strukturelle Aufbau des Magnetits kann folgendermaßen beschrieben werden, wobei die Pfeile die Richtung der Spins angeben [Har 02]:



Maghemit (Magnetit-Hämatit) hat die gleiche kubische inverse Spinell-Struktur wie Magnetit und die gleiche chemische Zusammensetzung wie Hämatit [Boe 01]. Zusätzlich weist der Maghemit einige Leerstellen auf. Jede Zelle besteht aus 32 O^{2-} -Ionen, $21 \frac{1}{3}$ Fe^{3+} -Ionen und $2 \frac{2}{3}$ Leerstellen. Die Kationen sind statistisch auf die 8 tetraedrischen und 16 oktaedrischen Plätze verteilt, während die Leerstellen nur auf oktaedrischen Plätzen auftreten [Cor 96], [Can 02], [Tar 03]. Die chemische Formel kann folgendermaßen beschrieben werden, wobei \square eine Leerstelle bezeichnet [Cor 91], [McC 94]:



2.3 Glasbildung und Kristallisation

2.3.1 Glasbildung

Glas ist nach der Begriffsbestimmung der „American Society for Testing Materials“ (ASTM) ein „anorganisches Schmelzprodukt, das, ohne Kristallisation abgekühlt, einen erstarrten Zustand angenommen hat“ [Pet 92]. Jedoch ist diese Definition zu eingeschränkt, da z. B. auch viele organische Gläser bekannt sind und das Schmelzen nicht die einzige Möglichkeit ist, Gläser herzustellen [Var 94]. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten die Glasbildung zu betrachten: strukturell und kinetisch.

Es gibt zahlreiche strukturelle Hypothesen, deren Grundbedingungen für die Glasbildung postuliert wurden. Die meisten Kriterien zur Bildung von Gläsern wurden speziell für

oxidische Gläser diskutiert, aber grundsätzlich besitzt das Konzept der Bildung einer Flüssigkeit mit ähnlicher Energie im Vergleich zum dazugehörigen Kristall allgemeine Anwendung [Kin 91]. Nach Zachariasen sind z. B. tetraedrische Baugruppen mit kleinen und hoch geladenen Kationen, die zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfbar sind, entscheidend. Stanworth hat als Maß für die Glasbildung die Elektronegativitäten herangezogen. Für Goldschmidt ist ein optimales Radienverhältnis der Ionen notwendig und Smekal postulierte, dass das Nebeneinander von gerichteten und ungerichteten Bindungen Vorbedingung für die Glasbildung ist [Sch 88], [Gut 90], [Pet 92].

Die kinetische Theorie der Glasbildung betrachtet nicht die Frage nach den strukturellen Charakteristiken von Substanzen. Sie nimmt an, dass alle Substanzen in den glasigen Zustand gebracht werden können. Alle Flüssigkeiten, also z. B. auch Wasser und geschmolzene Metalle können in ein Glas umgewandelt werden, wenn die Abkühlrate hoch genug ist, um Kristallisation zu vermeiden [Dav 76], [Gut 90], [Sog 90], [Wei 90]. Kristallisation benötigt zuerst die Bildung von Keimen und danach eine bestimmte Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Um Kristallisation zu verhindern, muss deshalb mindestens einer der beiden Mechanismen unterdrückt werden, bzw. müssen die Maxima der Keimbildungsarbeit und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei sehr unterschiedlichen Temperaturen liegen [Sch 88], [Var 94]. Die Unterdrückung der Mechanismen kann durch eine rasche Abkühlung der Schmelze erreicht werden. Mit der schnellen Abkühlung ist jedoch technologisch auch unmittelbar verbunden, dass die möglichen Gläser nur in relativ dünnen Schichten hergestellt werden können [Sch 88]. Obwohl es allgemeine Unterstützung für die kinetische Theorie gibt, sind quantitative Unterschiede von einigen Größenordnungen zwischen den theoretischen Vorhersagen der Kristallrate und den experimentellen Messungen beobachtet worden. Die Schwierigkeit besteht im genauen Verstehen und Abschätzen der Parameter, die für die Berechnung der Keimbildungsarbeit und der Keimbildungsrate notwendig sind [Var 94].

2.3.2 Kristallisation

Die Entglasung beruht auf der Kristallisation des Glases unter bestimmten Temperatur-Zeit-Bedingungen. Für eine gezielte Kristallisation muss die optimale Temperatur gefunden werden. Bei zu tiefen Temperaturen ist die Diffusion wegen der hohen Viskosität zu gering, bei zu hohen Temperaturen werden die sich bildenden Keime wieder aufgelöst. Voraussetzung für eine Kristallisation ist das Vorhandensein bzw. die Bildung von Keimen und deren Wachstumsfähigkeit [Pet 92]. Ein Keim ist der Vorläufer eines Kristalls, der durch eine streng periodische Atomanordnung gekennzeichnet ist. Keimbildung setzt ein, weil die Atome ständig vibrieren und sich aufgrund der thermischen Energie bewegen. Damit ein Keim gebildet wird, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein [Sch 88], [Pet 92], [Var 94]:

$$KB = A \cdot n \cdot \exp \frac{-(\Delta G + \Delta E_D)}{k \cdot T}, \quad \text{Gleichung 2.2}$$

wobei A eine Konstante, n die Zahl der Atome pro Einheitsvolumen und k die Boltzmann-Konstante sind. Die Keimbildungsrate KB wird von der kinetischen Energiebarriere ΔE_D für die Überschreitung der Flüssigkeits-Keim-Grenzfläche (Aktivierungsenergie), sowie der thermodynamischen Energiebarriere ΔG bei der Bildung eines Keims bestimmt. Die Keimbildungsarbeit wird durch einen Oberflächen- und einen Volumenterm bestimmt. Oberhalb eines kritischen Radius ist die freiwerdende chemische Energie größer als die Oberflächenarbeit. Die Keimbildungsrate ist temperaturabhängig und durchläuft wegen der entgegengesetzten Wirkung von Temperatur, Keimbildungsarbeit und Diffusion ein Maximum im Unterkühlungsbereich [Pet 92], [Var 94].

Nach der Bildung eines Keims kritischer Größe setzt das Kristallwachstum ein. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit KG ist nach

$$KG = B \cdot \frac{T_m - T}{\eta} \quad \text{Gleichung 2.3}$$

proportional zur Unterkühlung $\Delta T = T_m - T$ und umgekehrt proportional der Viskosität η , wobei B eine Konstante darstellt und T_m die Schmelztemperatur ist. Daraus resultiert wiederum ein Maximum der Temperaturabhängigkeit. Ähnlich, wie bei der Keimbildung ist bei hohen Temperaturen die thermodynamische Triebkraft und bei tiefen Temperaturen die Viskosität entscheidend für das Kristallwachstum. Das Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit liegt bei höheren Temperaturen als das der Keimbildung (siehe Abbildung 2.5).

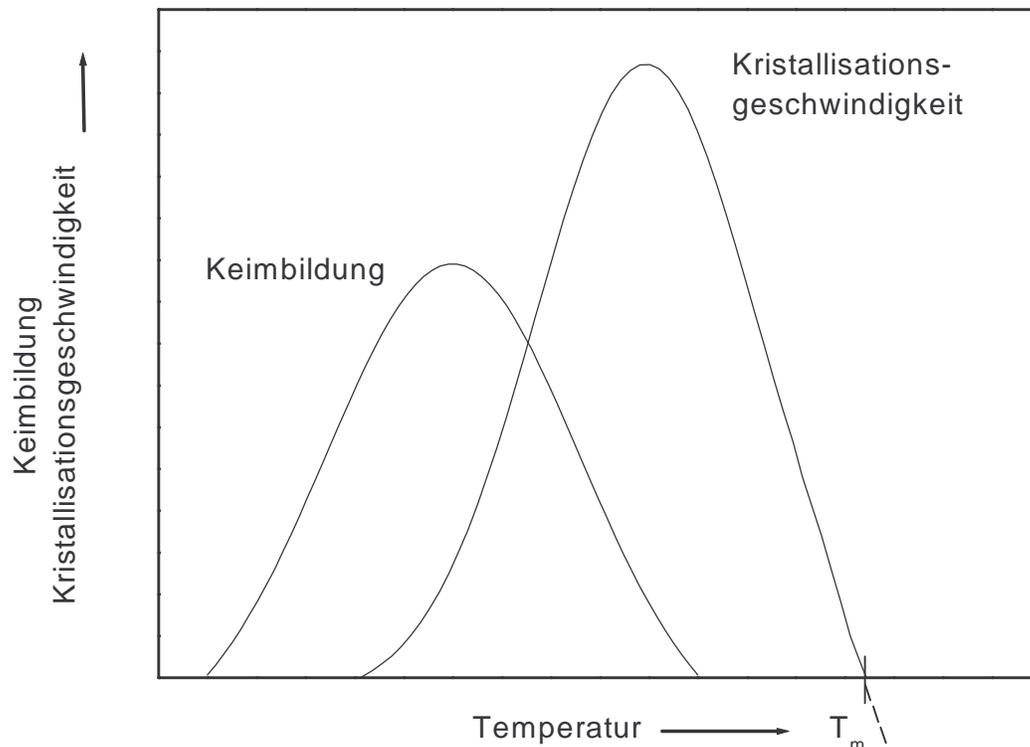


Abbildung 2.5: Keimbildung und Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur [Pet 92].

Je größer die Überlagerung der Kurven der Keimbildungsrate und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist, umso größer ist die reelle Kristallwachstumsgeschwindigkeit beim Abkühlen [Sch 88], [Pet 92], [Var 94].

3 Messmethoden

3.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine essentielle Methode zur Identifikation von Materialien. Diese Methode gibt Informationen über die Kristallart, die Kristallgröße und den Anteil der Kristallphase.

In einer Röntgenröhre werden die an der Kathode durch Glühemission erzeugten Elektronen durch eine hohe Spannung zur Anode hin beschleunigt. Beim Auftreffen treten sie in Wechselwirkung mit den Atomen des Anodenmaterials. Dabei wird die kinetische Energie der Elektronen in Wärme und Röntgenstrahlung umgewandelt. Die dabei entstehende charakteristische Strahlung ist typisch für das verwendete Anodenmaterial. Bei der Röntgendiffraktometrie wird das Beugungsverhalten der elektromagnetischen Strahlung am Kristallgitter beobachtet. Das Röntgendiffraktogramm einer Pulverprobe besteht aus einem Diagramm der beobachteten Intensität über dem Braggwinkel 2θ . Jede kristalline Phase hat charakteristische 2θ -Werte, die meist in der JCPDS-Datenbank hinterlegt sind.

Als Röntgenstrahlung wurde $\text{Fe}_{K\alpha}$ mit einer Wellenlänge von 0,193 nm gewählt. $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ist weniger geeignet, da eisenreiche Phasen die Strahlung stark absorbieren, was zu einer Verringerung der Röntgenintensitäten und zu einem hohen Hintergrund aufgrund von Fluoreszenzstrahlung führt [Cor 91], [Har 02].

Die Pulverdiffraktogramme wurden bei 2θ -Werten von 10 bis 90° in $0,02^\circ$ Schritten mit dem Röntgendiffraktometer HZG 4+ ID 3000 der Firma Seifert & Co. aufgenommen.

3.2 Nasschemische Bestimmung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses

Zur Herstellung von Magnetit wird ein $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis im Glas nahe 1:2 benötigt. Es wurden deshalb Gläser unter verschiedenen Bedingungen hergestellt und das Eisen-Redoxverhältnis nasschemisch bestimmt. Die Fe^{2+} -Bestimmung erfolgte cerimetrisch und manganometrisch, die Fe^{3+} -Bestimmung jodometrisch. Der Gesamteisengehalt wurde gravimetrisch bestimmt.

Die Cerimetrie ist ein Teilgebiet der Maßanalyse und gehört zu den Oxidations-Reduktionsreaktionen. Bei der Cerimetrie wird das zweiwertige Eisen in saurer Lösung von Cer(IV)-salzen schnell und quantitativ zu dreiwertigem Eisen oxidiert:



Einige Milligramm des gemörserten Glases wurden unter Argonatmosphäre vollständig in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Anschließend wurde der Titrationspunkt ($[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$) durch Titration mit 0,05 M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ potentiometrisch bestimmt.

Die manganometrische Bestimmung des zweiwertigen Eisens erfolgt über die Chloridform durch direkte Titration mit 0,1 N KMnO_4 -Lösung in Gegenwart der Reinhardt-Zimmermann-Lösung. Die Reinhardt-Zimmermann-Lösung verhindert die Eisen-katalysierte Chlorentwicklung und die Bildung des gefärbten $(\text{FeCl}_6)^{3-}$ -Komplexes. Ein Gemisch aus 1000 ml 45 %iger Phosphorsäure, 600 ml Wasser und 400 ml 96 %iger Schwefelsäure wird zu einer Lösung aus 223,8 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 1000 ml Wasser gegossen. Einige Milligramm des gemörserten Glases werden durch Zugabe von 15 ml konzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur rückstandslos aufgelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Von dieser Probenlösung werden 20 ml auf 100 ml verdünnt. Diese verdünnte salzsaure Eisen(II)-Lösung wird nach Zugabe von 10 ml Reinhardt-Zimmermann-Lösung von farblos zu rosa titriert. Ein Blindversuch ist erforderlich.

Die Bestimmung der Fe^{3+} -Konzentration erfolgte mit KI. Der Titration liegt folgende Reaktion zugrunde:



Bei der Behandlung von Oxidationsmitteln mit überschüssiger Kaliumiodid-Lösung werden diese unter der Oxidation der Iodid-Ionen zum elementaren Iod reduziert. Das entstandene Iod wird dann mit einer eingestellten Natriumthiosulfat-Lösung (als Reduktionsmittel) bis zur Entfärbung titriert:



Zur genauen Endpunktsbestimmung wird eine wässrige Stärke-Lösung eingesetzt. Diese wird durch Auflösen von 3 g löslicher Stärke (in wenig kaltem Wasser aufgeschlämmt) in siedendem Wasser hergestellt. Für jede Bestimmung werden 1-3 ml benutzt, wobei der Farbumschlag von dunkelblau nach farblos erfolgt. Einige Milligramm des gemörserten Glases werden durch Zugabe von 15 ml konzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur rückstandslos aufgelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung werden mit 100 ml Wasser verdünnt und nach Zugabe von 3 g festem Kaliumiodat sowie 5 ml konzentrierter Salzsäure für 15 min verschlossen im Dunklen aufbewahrt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird mit 0,1 N Natriumthiosulfat-Lösung gegen Stärke als Indikator titriert. Eine Blindwertsbestimmung ohne Eisen muss durchgeführt werden.

Zur Bestimmung des Gesamteisens wurde die Gravimetrie angewandt. Dafür wurden 5 g NH_4Cl in destilliertem Wasser gelöst und Methylrot als Indikator hinzu gegeben. Ungefähr 0,2 g der gemörserten Probe wurde in 30 ml verdünnter Salzsäure unter Argon aufgelöst. 2 ml dieser Lösung wurden zur NH_4Cl -haltigen Lösung gegeben und auf ca. 70 °C erhitzt. Nach der Zugabe von Ammoniak fällt Eisenhydroxid aus (Zugabe bis Farbumschlag von rot nach gelb). Die Lösung wird filtriert und der erhaltene Rückstand drei- bis viermal mit

heißer NH_4NO_3 -Lösung gewaschen. Der Filter mit dem Rückstand wird anschließend getrocknet. In einem Al_2O_3 -Tiegel über einer Flamme wird der Filter verascht, der Rückstand für eine Stunde bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und daraus der Gesamteisengehalt bestimmt.

3.3 Differenz-Thermo-Analyse (DTA)

Bei dieser Methode wird die gemörserte Probe mit einer konstanten Rate aufgeheizt. Dabei wird der Temperaturunterschied zwischen einem inerten Material (Al_2O_3) und der zu untersuchenden Probe aufgenommen. Unterschiede treten durch Energieverluste (exotherme Effekte) oder Energieaufnahme (endotherme Effekte) auf [Cor 96]. Diese Effekte werden als Peaks in einem Plot der Temperaturdifferenz (bzw. Spannung) gegen die Temperatur aufgezeichnet.

Die Proben wurden mit dem Gerät Shimadzu DTA-50 untersucht. Die Aufheizrate betrug 10 K/min . Alle Proben wurden unter Stickstoff vermessen.

3.4 Raman-Spektroskopie

Mit der Raman-Spektroskopie werden die Wellenlängen und die Intensitäten von inelastisch gestreutem Licht gemessen. Raman-Spektren sind das Ergebnis der Streuung elektromagnetischer Strahlung an Molekülen eines Festkörpers [Cor 96]. Im Gegensatz zur Absorption von Molekülschwingungen im infraroten Spektralbereich beruht der Raman-Effekt auf einem anderen physikalischen Elementarprozess. Die Energie, die bei einem Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül abgegeben oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung [May 99].

Das mobile Raman-Spektrometer besteht aus zwei Modulen, dem Spektrometermodul und dem Mikroskopmodul. Das Spektrometermodul beinhaltet den Laser und das Spektrometer. Als Laser wurde ein CRL-GCL-100-S diodengepumpter Festkörperlaser mit einer

Wellenlänge von 532 nm verwendet. Für das Spektrometer kam ein Jobin-Yvon High Efficiency Raman Process Analyzer HE532 mit Wright-CCD (1024 x 256 Pixel) als Detektor zum Einsatz, der auf diese Anregungswellenlänge optimiert ist. Als Mikroskop wurde ein modifiziertes Olympus-BX41 (A) mit einem Olympus LMPlanF1 50x Mikroskopobjektiv verwendet. Die Messungen erfolgten in einem Bereich von 370 bis 3200 cm^{-1} .

3.5 Temperaturabhängige magnetische Messungen

Das Verschwinden der Magnetisierung oberhalb der so genannten Curie-Temperatur kann zur Identifizierung von Eisenoxiden herangezogen werden. Thermische Reaktionen – wie z. B. Oxidation, Reduktion oder Dehydration – mit begleitenden Phasenumwandlungen können ebenfalls Rückschluss auf die auftretenden Phasen geben. Deshalb wird normalerweise nicht nur der Aufheizzyklus, sondern auch die Abkühlkurve aufgenommen [Cor 96]. Zur Bestimmung der Curie-Temperatur der getemperten Proben wurden temperaturabhängige Magnetisierungskurven aufgenommen. Die gemörserte getemperte Probe wurde für die Messung in einer Glasampulle verschlossen. Das magnetische Moment wurde beim Aufheizen und anschließendem Abkühlen in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem konstanten äußeren Feld von 400 kA/m gemessen.

3.6 Magnetisierungsmessungen

Die Messungen zur magnetischen Charakterisierung der Nanoteilchen wurden mit einem Proben-Vibrations-Magnetometer des Typs MicroMag™ VSM (Princeton Measurement Corporation, Princeton, USA) durchgeführt. Mit diesem Magnetometer können vollständige Magnetisierungsschleifen, die Suszeptibilitäten und das Verhalten bei der Einmündung in die Sättigung bestimmt werden. Speziell die so ermittelten Sättigungsmomente der Proben lassen einen Rückschluss auf den Gehalt an Magnetit in den untersuchten Proben zu. Die ermittelten Koerzitivfeldstärken geben einen Hinweis darauf, ob große Teilchen oder Agglomerate in der Probe vorhanden sind.

Das dem Proben-Vibrations-Magnetometer zu Grunde liegende Messprinzip lässt sich anhand der in Abbildung 3.1 gezeigten Fotografien erläutern: Mit Hilfe eines Vibrators wird die in einem homogenen Magnetfeld zwischen zwei Polschuhen eines Elektromagneten befindliche Probe in harmonische Vertikalschwingung mit einer Frequenz von 83 Hz versetzt.

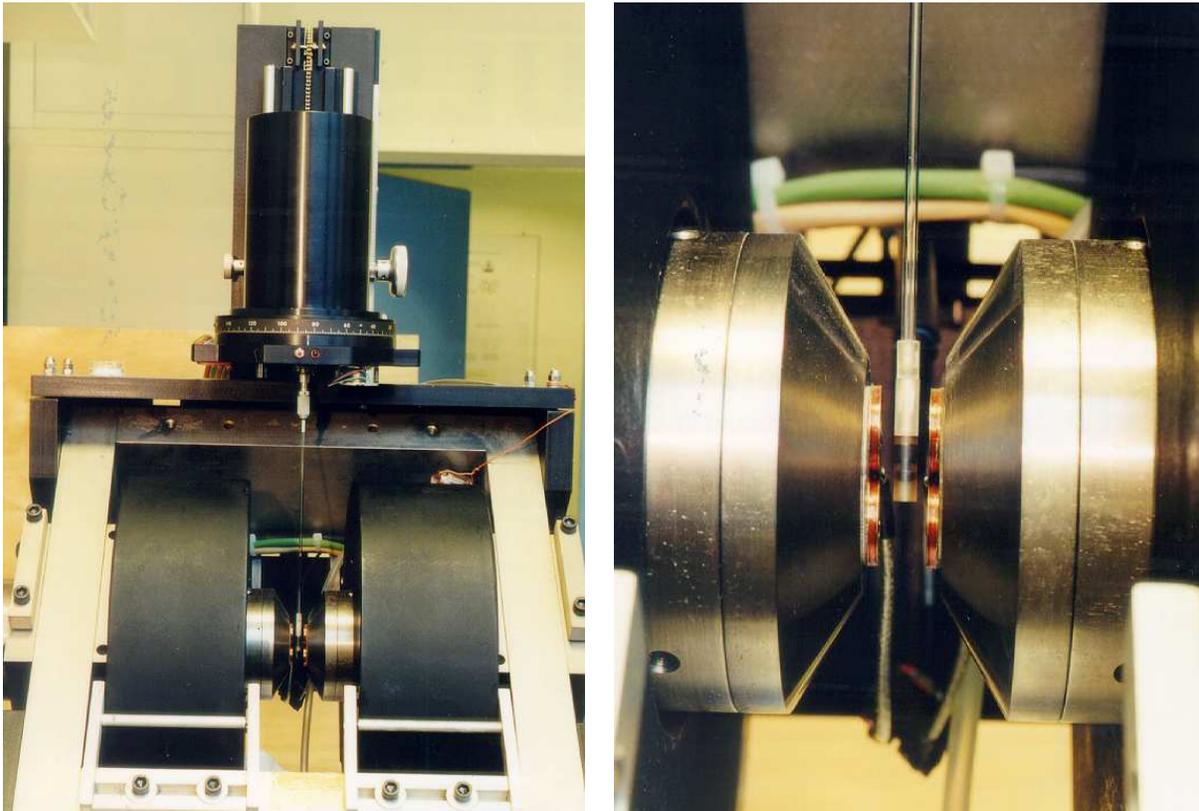


Abbildung 3.1: Magnetjoch des Elektromagneten und Vibratorkopfs (links) und Detailaufnahme der Polschuhe mit einer Probe (rechts).

Zur Magnetisierung der Probe wird ein äußeres magnetisches Feld angelegt. Aufgrund des zunächst zeitlich konstanten homogenen Magnetfeldes besitzt die Probe ein magnetisches Moment, was dazu führt, dass das magnetische Streufeld, das von der Probe ausgeht, eine Spannung in die an den Polschuhkappen befindlichen Pickupspulen induziert. Nachdem die Messung bei einer Magnetfeldamplitude abgeschlossen wurde, fährt das Magnetometer selbständig den nächsten Feldwert an (quasistatisches Messprinzip).

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen superparamagnetischer Teilchen können dazu verwendet werden, die Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung zu bestimmen. Teilchen mit einer gegebenen Größe werden von der Langevin-Funktion beschrieben. Die Integration der Langevin-Funktion über eine Teilchengrößenverteilung ergibt die gesamte Magnetisierung. Unter Annahme einer bestimmten Verteilung kann der mittlere Teilchendurchmesser und die Standardabweichung aus der Magnetisierung als Funktion des äußeren Feldes berechnet werden [Les 96].

3.7 Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der getemperten Flakes wurden mit dem Elektronenmikroskop Hitachi H-8100 angefertigt. Dadurch ist es möglich, Aussagen über die Größe und Form der entstandenen Kristalle zu machen. Die getemperten Flakes wurden zusammen mit Tetrachlorkohlenstoff in einer Kugelmühle zerkleinert. Einige Tropfen der entstandenen Suspension wurden anschließend auf einen Probenträger (Kupfernetz) gegeben und unter dem Elektronenmikroskop analysiert.

4 Experimente

4.1 Auswahl des Glassystems

Das Ziel dieser Arbeit ist ein Verfahren zu entwickeln, welches zur Herstellung einer möglichst großen Menge von einphasigem nanoskaligen Magnetit geeignet ist. Dazu muss zunächst ein Glas mit einem möglichst hohen Eisenoxidgehalt erschmolzen werden. Die nach dem Tempern des Glases auskristallisierten Nanoteilchen sollen durch Auflösen der Glasmatrix freigesetzt werden. Deshalb muss ein Glassystem gewählt werden, welches eine geringere chemische Beständigkeit aufweist, als die Kristallphase, d. h. z. B. in Essigsäure lösbar ist (Magnetit löst sich in verdünnter Salzsäure). Als geeignet wurde deshalb ein Boratglas angesehen. Die ersten Versuche wurden im Glassystem $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ durchgeführt.

4.2 Einstellung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses

In eisenoxidhaltigen Schmelzen liegt das Eisen in zwei Oxidationszuständen vor, als Fe^{2+} und als Fe^{3+} [Kum 92], [Mog 98]. Die Herstellung von einphasigem Magnetit (Fe_3O_4 bzw. $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$) nach dem Glaskristallisationsverfahren erfordert die Einstellung eines bestimmten Redoxverhältnisses. Magnetit besteht aus einem Teil Fe^{2+} und zwei Teilen Fe^{3+} . Deshalb soll eine Glasschmelze mit einem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis nahe 1:2 hergestellt werden. Bei hohen Temperaturen besteht ein Gleichgewicht zwischen den Eisenionen und dem physikalisch in der Schmelze gelösten Sauerstoff [Joh 64], [Rüs 88], [Pau 90], [Fan 01], [Wie 01].



Gleichung 4.1

Dieses Gleichgewicht hängt von der Schmelztemperatur und –zeit, von der Schmelzzusammensetzung und von der Ofenatmosphäre ab. Bei höheren Temperaturen wird die reduzierte Spezies bevorzugt [Pau 90]. Bei kleinen Eisenkonzentrationen (< 2 mol%) kann die Thermodynamik des Redoxgleichgewichts einfach mit elektrochemischen Methoden gemessen werden [Rüs 93], [Wie 02]. Bei höheren Eisenkonzentrationen, wie in dieser Arbeit, können diese Methoden allerdings nicht angewendet werden. Deshalb kann die Thermodynamik des Redoxgleichgewichts nur schwierig bestimmt werden und wurde in den Vorversuchen nur empirisch eingestellt.

Das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis hängt u. a. von der chemischen Zusammensetzung und den Schmelzbedingungen ab. Um auf die Wertigkeit des Eisens Einfluss zu nehmen, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten [Ban 01], [Fan 01], [Kar 01], z. B.:

- Wahl der Rohstoffe
- Zugabe von reduzierenden Komponenten zu den Rohstoffen
- Wahl der Atmosphäre während des Schmelzens

4.2.1 Rohstoffe

Es wurde versucht Rohstoffe, die zwei- und dreiwertiges Eisen enthalten, einzuschmelzen, um das optimale $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von 1:2 für Magnetit einstellen zu können. Zunächst wurde Magnetit als eisenhaltiger Rohstoff eingesetzt. Um ein Glas mit der Zusammensetzung $36 \text{ CaO} \cdot 28 \text{ Fe}_3\text{O}_4 \cdot 36 \text{ B}_2\text{O}_3$ (mol%) zu erhalten, wurde das Gemenge aus den Rohstoffen H_3BO_3 , CaCO_3 und Fe_3O_4 in einem Al_2O_3 -Tiegel für 3 h auf 1300 °C erhitzt. Jedoch konnte das Gemenge zumindest bei dieser Temperatur nicht aufgeschmolzen werden. Ohne den großen Anteil an Magnetit kann das Gemenge bei dieser Temperatur geschmolzen werden. Da das Glas bei möglichst kleinen Temperaturen hergestellt werden soll, kann Magnetit in den erforderlichen Konzentrationen nicht als Rohstoff eingesetzt werden. Andere Rohstoffe, die ebenfalls zweiwertiges Eisen enthalten (wie z. B. Eisenoxalat), konnten nicht eingesetzt werden. Die stark reduzierende Wirkung des Oxalats könnte den Pt-Tiegel zerstören. Als einziger Rohstoff wurde Fe_2O_3 ($\text{Fe}^{3+}_2\text{O}^{2-}_3$) eingesetzt,

da sich ein Gemenge mit der Zusammensetzung $36 \text{ CaO} \cdot 28 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 36 \text{ B}_2\text{O}_3$ (mol%) mit diesem Rohstoff bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ einschmelzen lässt.

4.2.2 Zugabe von reduzierenden Komponenten

Da kein Fe^{2+} als Rohstoff eingesetzt wird, muss das Fe^{3+} des eingesetzten Rohstoffs teilweise reduziert werden, um das richtige $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis einzustellen. Eine Möglichkeit, um Einfluss auf das Redoxverhältnis zu nehmen, besteht darin, reduzierende Komponenten, wie z. B. Zucker oder Kohlenstoff zuzugeben [Bah 01]. Die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffs auf das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis im verwendeten Glassystem wurde untersucht. Es wurde die Zusammensetzung $36 \text{ CaO} \cdot 28 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 36 \text{ B}_2\text{O}_3$ (mol%) mit 1,87 Masse % Kohlenstoff in einem Al_2O_3 -Tiegel auf $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und an Luft abgekühlt. Mittels der Röntgendiffraktometrie wurde neben Calcium-Borat metallisches Eisen detektiert. Das Fe^{3+} wurde nicht nur zu Fe^{2+} reduziert, sondern zu Fe^0 . Die Zugabe von reduzierenden Komponenten ist aufgrund der zu starken Reduktionswirkung des Kohlenstoffs nicht sinnvoll. Durch die Bildung von metallischem Eisen kann dieses außerdem mit dem Platin des Tiegels eine Legierung bilden und diesen zerstören. Die Gefahr der Legierungsbildung zwischen dem Kohlenstoff und dem Platin ist ebenfalls gegeben.

4.2.3 Atmosphäre

Die Atmosphäre während des Schmelzens hat einen bedeutenden Einfluss auf das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis [Pau 90], [Kum 92], [Kar 01], [Fan 01], [Bah 01]. Das Oxidations-Reduktions-Gleichgewicht verschiebt sich in einer oxidischen Schmelze mit zunehmender Sauerstoff fugazität in Richtung der oxidierten Spezies [Pau 90]. Im Gegensatz zu silicatischen Schmelzen, welche deutlich höhere Viskositäten aufweisen, können boratische Schmelzen viel leichter durch Anbringen einer Atmosphäre mit kleiner Sauerstoff fugazität reduziert werden. Durch Einleiten von Stickstoff über der Schmelze soll das Redoxgleichgewicht in Richtung reduzierter Spezies verschoben werden. Dafür wurde das Gemenge der Zusammensetzung $36 \text{ CaO} \cdot 28 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 36 \text{ B}_2\text{O}_3$ (mol%) bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Pt-Tiegel in einem Mittelfrequenzofen geschmolzen und für 10 min

Stickstoff eingeleitet. Wie der Versuchsaufbau in Abbildung 4.1 zeigt, befindet sich der Pt-Tiegel in einem einseitig geschlossenen Quarzrohr, an dessen offener Seite ein wassergekühlter Flansch angebracht wurde.

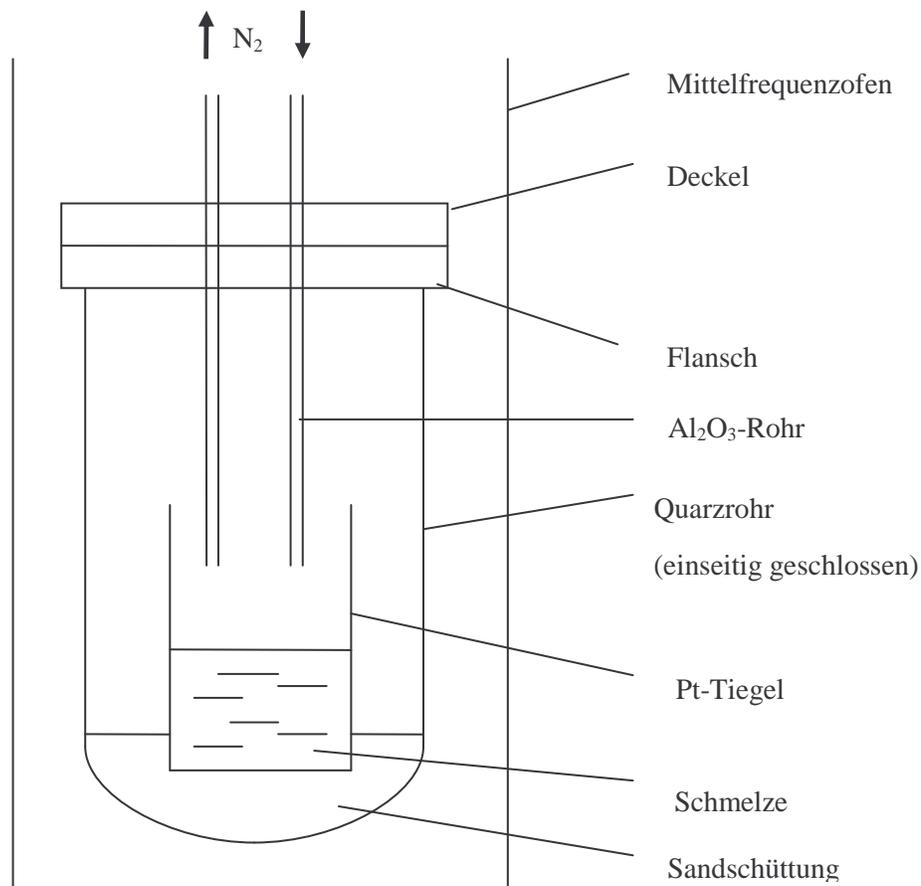


Abbildung 4.1: Schmelzen unter Stickstoffatmosphäre.

Über zwei Al₂O₃-Rohre im Deckel konnte Stickstoff über die Schmelze eingeleitet werden. Nach dem zeitlich definierten Einleiten des Stickstoffs wurde der Pt-Tiegel aus dem Quarzrohr genommen, ein Teil der Schmelze auf eine Kupferplatte gegossen und mit einem Kupferstempel abgepresst. So sollte eine möglichst schnelle Abkühlung erreicht werden. Der Rest des Glases wurde in eine Graphitform gegossen und an Luft abgekühlt. Als Kristallphasen wurden in beiden Fällen Hämatit, Calcium-Borat und Magnetit

detektiert. Durch Einleiten von Stickstoff konnte offensichtlich das Redoxgleichgewicht $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in Richtung reduzierter Spezies verschoben werden. Es wurden weitere Versuche durchgeführt, bei denen noch länger reduziert wurde (bis zu 20 min). Es wurde festgestellt, dass mit zunehmender Reduktionszeit der Anteil an Magnetit zunimmt (siehe Abbildung 4.2).

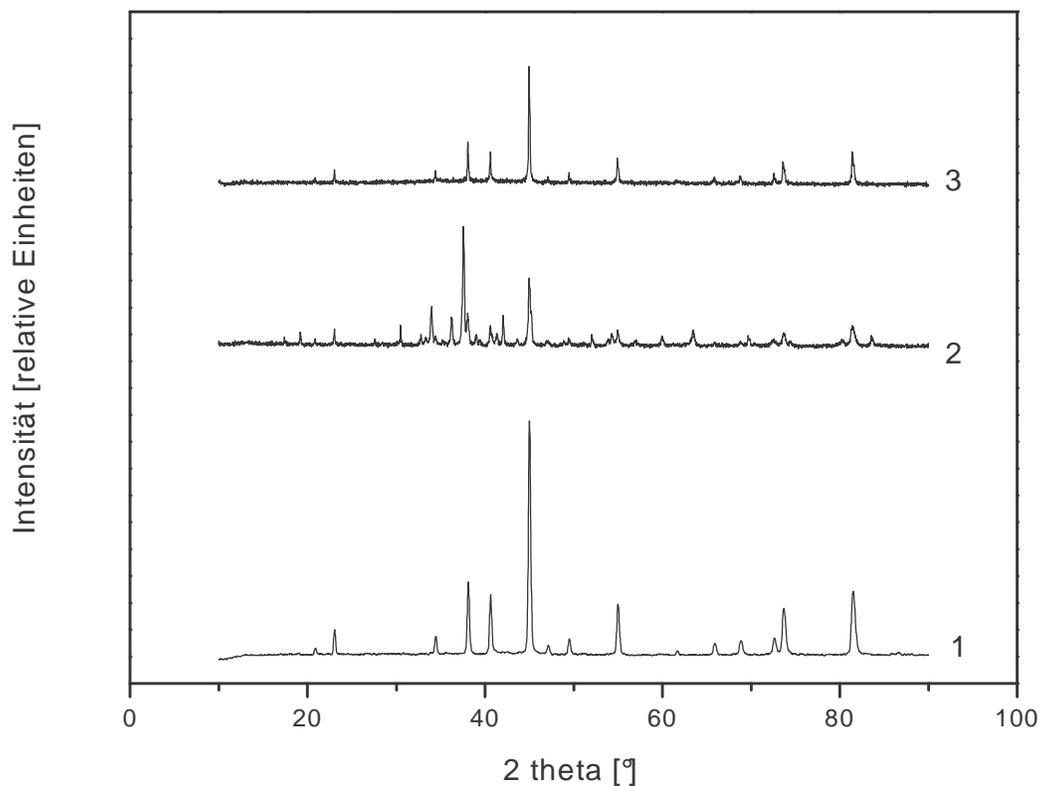


Abbildung 4.2: Röntgendiffraktogramme von unterschiedlich reduzierten Gläsern (2: 10 min; 3: 20 min), verglichen mit dem Röntgendiffraktogramm eines Magnetit-Rohstoffs (1).

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der Stickstoffatmosphäre ausreichend groß ist, um das Redoxgleichgewicht in Richtung reduzierter Spezies zu verschieben und Magnetit herzustellen.

4.3 Versuche zur Erzielung einer hohen Abkühlgeschwindigkeit

Die mit Stickstoff reduzierten Gläser wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht, um die Teilchengröße und Kristallstruktur zu bestimmen.

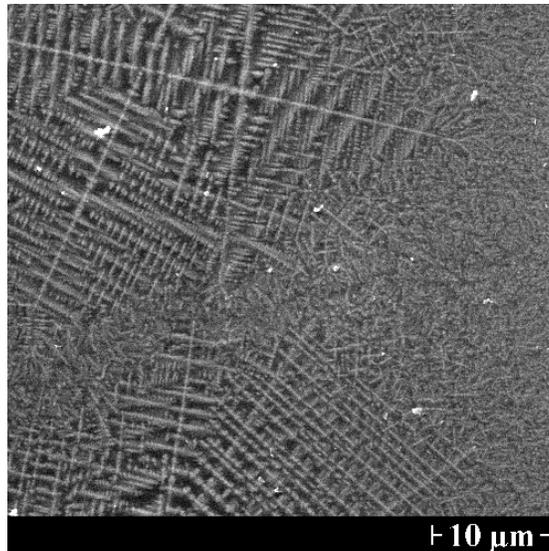


Abbildung 4.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe, welche für 20 min mit Stickstoff behandelt wurde.

Die Kristalle sind deutlich zu groß und dendritisch (vgl. Abbildung 4.3). Die Kristallisation von Dendriten muss verhindert werden, da diese Strukturen für den Anwendungszweck schlechte magnetische Eigenschaften aufweisen (z. B. hohe Koezitivfeldstärken). Um die Kristallbildung zu verringern, muss entweder die Glaszusammensetzung verändert oder die Abkühlgeschwindigkeit erhöht werden.

4.3.1 Änderung der Zusammensetzung

Um eine Verkleinerung der Kristalle bzw. die Kristallbildung zu vermeiden, wurde zunächst die Glaszusammensetzung variiert. Es wurden verschiedene Proben mit Zusätzen von Al_2O_3 und MgO erschmolzen (siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Gläser (in mol%) mit Zusatz von Al_2O_3 bzw. MgO .

B_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO
35,2	35,2	27,4	2,2	-
34,2	34,2	26,6	5	-
36	30	28	-	6
36	27	28	3	6
36	21	28	3	12

Die Proben wurden bei 1200 °C geschmolzen und für 10 bis 20 min Stickstoff eingeleitet. Es wurde wiederum Magnetit (u. a. neben Calcium-Borat, Hämatit) als Kristallphase mittels der Röntgendiffraktometrie ermittelt. In Abbildung 4.4 ist beispielhaft für eine Zusammensetzung mit Al_2O_3 und MgO anhand einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme gezeigt, dass keine deutliche Verringerung der Teilchengröße erzielt wurde.

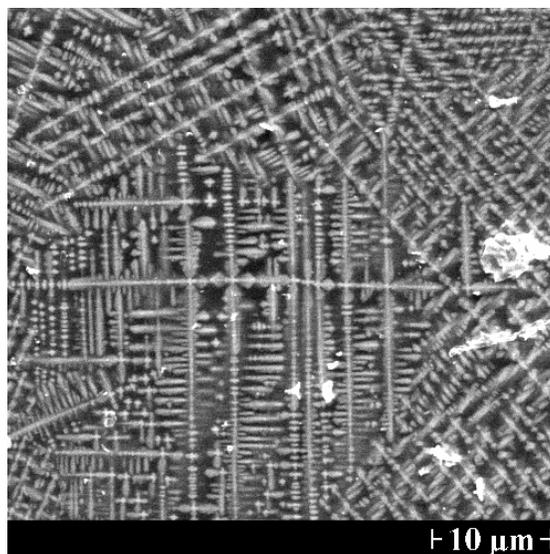


Abbildung 4.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe mit der Zusammensetzung 27 CaO · 6 MgO · 3 Al_2O_3 · 28 Fe_2O_3 · 36 B_2O_3 (mol%).

Schon nach wenigen Versuchen stellte sich heraus, dass durch Veränderung der Zusammensetzung keine deutliche Verbesserung bezüglich der Teilchengröße erzielt werden konnte. Die Teilchen sind nach wie vor deutlich zu groß und dendritisch.

Es trat bei diesen Versuchen eine Vielzahl von Fehlerquellen auf, d. h. die Versuche konnten nicht reproduzierbar wiederholt werden. Der Tiegel musste z. B. nach dem Schmelzen und Einleiten des Stickstoffs aus dem Quarzrohr geholt werden. In der Zeit vom Herabnehmen des Deckels vom Flansch bis zum Abpressen mit einem Kupferstempel kam die Schmelze wieder in Kontakt mit der Luft und konnte deshalb wieder unkontrolliert oxidieren. Die Abkühlgeschwindigkeit beim Abpressen ist entscheidend davon abhängig, wie viel Glas auf den Kupferblock gegossen wird. Je weniger Schmelze auf den Kupferblock gegossen wird, desto größer ist die Abkühlgeschwindigkeit. Es ist jedoch schwierig, immer die gleiche Menge Schmelze auf den Kupferblock zu gießen und die Schmelze sofort abzapfen. Um eine Verbesserung zu erzielen, d. h. um die Kristallbildung weiter zu verringern, soll im nächsten Schritt die Abkühlgeschwindigkeit erhöht werden.

4.3.2 Versuche zur Parameterbestimmung

Da die Abkühlgeschwindigkeit bisher nicht ausreichend groß war, musste eine Technik gefunden werden, bei der die Glasschmelze möglichst schnell abgeschreckt wird.

Das Abschrecken der Schmelze in einer Abschreckflüssigkeit ist nicht hoch genug, da anorganische Glassysteme normalerweise schlechte thermische Leiter sind [Sog 90]. Die Wärmeübertragungsrate zwischen dem flüssigen Glastropfen und der Abschreckflüssigkeit wird durch die Bildung eines Dampfpolsters, das beim Verdampfen der Abschreckflüssigkeit entsteht, begrenzt [Duw 60].

Techniken zum schnellen Abschrecken von Schmelzen wurden ursprünglich zur Herstellung von Systemen entwickelt, die keine oder nicht ausreichend viele Netzwerkbildner

(z. B. SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) enthalten, wie z. B. metallische Gläser. Erste Entwicklungen dazu wurden von Duwez et al. 1960 durchgeführt [Duw 60]. In der so genannten „splat-cooling“ Technik wurden kleine Mengen von geschmolzenen Proben gegen eine kalte Platte gedrückt. Die Abkühlrate wurde auf 10^4 – 10^5 K/s abgeschätzt [Tat 87]. Sarjeant und Roy führten 1967 mit dieser Methode Experimente an einfachen Oxiden durch [Sar 67], [Tat 87]. Trotz der damaligen Annahme, dass aus diesen Oxiden kein Glas gebildet werden sollte, konnten kleine Mengen von Gläsern hergestellt werden. Daraufhin wurden verschiedene andere Apparaturen angefertigt, mit denen viele metallische Gläser aus unterschiedlichen Legierungen hergestellt werden konnten [Pie 63]. Eine weitere Technik besteht darin, die Glasschmelze zwischen zwei rotierenden Walzen abzuschrecken. Diese Walzentechnik ist ein Verfahren, mit dem man eine ausreichend große Menge an Glas (einige Gramm) erhält und eine relativ hohe Abkühlrate (ungefähr 10^7 K/s) erreicht [Nas 80]. Die so genannte „Zwei-Walzen-Abschrecktechnik“, eine der besten Techniken des schnellen Abschreckens wurde von Chen und Miller entwickelt [Che 70], [Sog 90]. Dabei wurden die geschmolzenen Proben zwischen zwei mit Druck zusammengehaltenen Walzen abgekühlt. Die Walzen drehten sich mit hoher Geschwindigkeit. Der Tropfen verfestigte sich zu einem gleichförmigen glasigen Film, während er durch die Walzen gepresst wurde. Das Prinzip wurde für die unterschiedlichsten Zusammensetzungen angewendet [Nas 80], [Tat 87], [Min 92].

Eine schnelle Abkühlung soll nun dadurch erreicht werden, indem der konvektive Wärmeübergang zwischen der Schmelze und einer Festkörperwand eines guten Wärmeleiters stattfinden soll. In diesem Fall müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Zum einen muss die Schmelze die kalte Oberfläche mit hoher Geschwindigkeit treffen, um sie in eine dünne Schicht auszubreiten. Zum anderen muss der Kontakt zwischen der Schmelze und dem Wärmeleiter bei der Abkühlung gesichert sein [Duw 60]. Die erste Voraussetzung soll dadurch erfüllt werden, dass die Schmelze aus einem Platintiegel auf die Walzen tropft. Um die zweite Voraussetzung zu erfüllen, wurden rotierende Kupferwalzen als Abschreckmedium ausgewählt. Die relative Bewegung der Schmelze zu den Walzen hilft dem Tropfen sich über eine größere Fläche auszubreiten. Diese Ausbreitung führt zu einem dünnen Film und somit auch zu einem insgesamt guten Wärmeübergang [Duw 60].

Die Teilchengröße sollte durch Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit reduziert werden. Ziel der nächsten Versuche war es, einen Auslauftiegel zu konstruieren, aus dem das Glas kontrolliert ausläuft und anschließend zwischen zwei Kupferwalzen abgekühlt werden kann. Als Abschreckmaterial wurde Kupfer gewählt, da es eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Zum Abschrecken wurden Kupferwalzen mit einem Durchmesser von jeweils 90 mm verwendet. Die Breite der Kupferwalzen beträgt 40 mm. Sie wurden mit einem Motor über eine Kette angetrieben. Am Motor wurde ein Frequenzumrichter angebracht, um die Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzen problemlos variieren zu können.

Zum Abschrecken einer definierten Glasmenge zwischen den Kupferwalzen, wurde das Prinzip eines Auslauftiegels gewählt. Einige Vorversuche mussten durchgeführt werden, um die optimale Dimensionierung des Auslauftiegels zu erhalten. Es wurden einige Trichter aus Eisen gebaut, in denen die Schmelze gegossen wurde.

Insgesamt gab es mehrere Parameter der Versuchsanordnung, die untersucht und eingestellt werden mussten:

- Durchlassöffnung des Trichters
- Walzenabstand
- Walzengeschwindigkeit

Trichterbau

Entscheidend für spätere Versuche wird die Auslaufgröße des Tiegels sein. Der Durchmesser sollte möglichst klein sein, damit nicht zu viel Glas auf einmal zwischen den Walzen abgekühlt werden muss. Er muss jedoch auch groß genug sein, so dass die Schmelze mit ihrer Viskosität durch den Auslauf hindurch laufen kann. Deshalb wurden Eisentrichter mit unterschiedlichen Öffnungen gebaut, um das Auslaufen der Schmelze zu testen. Es wurde eine Vorrichtung gebaut, bei der die Trichter vor dem Versuch auf eine möglichst hohe Temperatur gebracht werden konnte. Dafür wurde der Trichter in einen Feuerfeststein eingebaut (siehe Abbildung 4.5).

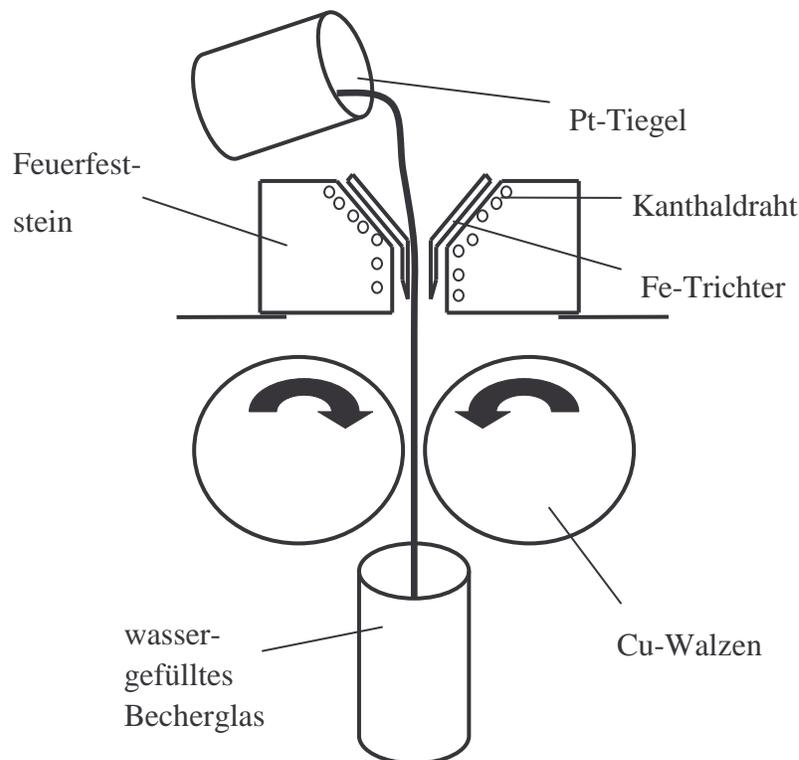


Abbildung 4.5: Versuchsaufbau der Vorversuche.

Ein Kanthaldraht wurde zwischen dem Trichter und dem Feuerfeststein mit Feuerfestkitt eingebettet. Mit ihm wurde der Trichter vor dem Gießen auf eine Temperatur von ungefähr 1000 °C gebracht. Es wurden mehrere Versuche mit unterschiedlichen Auslauföffnungen des Trichters durchgeführt. Das Gemenge wurde in einem Ofen bei 1200 °C geschmolzen und Stickstoff für 20 min eingeleitet (vgl. Abbildung 4.1). Anschließend wurde der Tiegel aus dem Ofen geholt und die Schmelze in den Trichter gegossen. Die zwischen den Kupferwalzen abgeschreckte Schmelze wurde in einem wassergefüllten Becherglas aufgefangen. Dabei wurde festgestellt, dass das Glas bei einem Auslaufdurchmesser, der kleiner als 2 mm war, nicht hindurch floss. Das Glas erkaltete schon im Trichter. Die Größe des Auslaufdurchmessers durfte jedoch auch nicht größer als 3 mm betragen, da sonst zuviel Glas aus dem Trichter heraus kam und die Walzen stoppten oder beschädigt wurden. Der optimale Durchmesser der Öffnung liegt deshalb im Bereich von 2 mm. Das Glas tropfte immer aus dem Trichter, wenn die Öffnung nicht größer als ungefähr 3,5 mm war. Es konnte nie ein Faden gezogen werden.

Walzengeschwindigkeit

Die Walzengeschwindigkeit wurde während der verschiedenen Versuche zwischen 0,7 und 16 m/s variiert.

Bei einer hohen Walzengeschwindigkeit klebte die Schmelze teilweise an beiden Walzen fest und löste sich in einem unterschiedlichen Abstand von den Walzen. Das Glas, welches direkt in das wassergefüllte Becherglas fiel, glühte noch. Es war deutlich zu heiß und hatte wahrscheinlich keinen direkten Kontakt mit den Kupferwalzen. Ein Teil des Glases, welches direkten Kontakt mit den Walzen hatte, blieb so lange an den Walzen kleben, so dass es nach einer Walzenumdrehung noch einmal zwischen beide Walzen gepresst wurde. Da es aber schon deutlich kälter war, beschädigte dieses Glas die Walzen erheblich. Das Wasser im Becherglas wies zumeist eine Trübung auf, da das Glas zwischen den Walzen teilweise zermahlen wurde.

Die Versuche, bei denen eine geringere Walzengeschwindigkeit angewendet wurde, erwiesen sich als besser. Durch die langsamere Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzen verweilte das Glas länger an den Kupferwalzen, wodurch mehr Wärme abgeleitet wurde. Das Glas gelangte in Form von Flakes in das mit Wasser gefüllte Becherglas. Teilweise haftete es auch länger an den Kupferwalzen. Um ein erneutes Durchwalzen von bereits erkaltetem Glas zu vermeiden, wurden deshalb Bürsten an den Walzen angebracht, an denen die Flakes von den Walzen getrennt wurden. Die Walzengeschwindigkeit konnte nicht beliebig weit verringert werden. Bei einer Walzengeschwindigkeit, die kleiner als ungefähr 0,5 m/s war, erkaltete das Glas schon vor dem Durchgang durch die Walzen und die Walzen stoppten. Die gemachten Aussagen wurden durch die Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Flakes mit unterschiedlichen Walzengeschwindigkeiten bestätigt (siehe Abbildung 4.6). Die intensivsten Signale und damit auch die größten Kristalle wurden bei der höchsten Walzengeschwindigkeit erhalten.

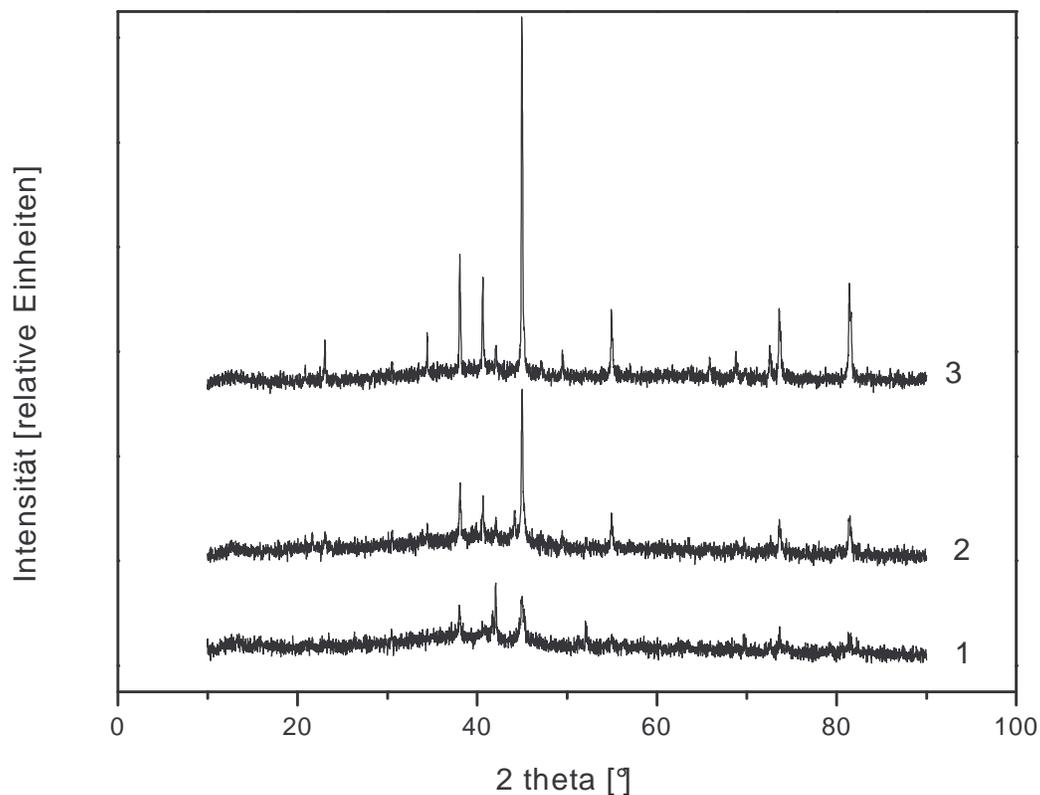


Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramme von Proben die mit einer unterschiedlichen Walzengeschwindigkeit abgeschreckt wurden (1: 0,7 m/s; 2: 2,4 m/s; 3: 16 m/s).

Walzenabstand

Der Walzenabstand wurde zwischen 0 und 200 μm variiert. Bei einem großen Walzenabstand von ca. 150 μm und größer kam das Glas glühend im wassergefüllten Becherglas an. Der Abstand war so groß, dass ein Großteil der Schmelze keinen direkten Kontakt mit den Kupferwalzen hatte und der Temperaturgradient im Glas zu groß war. Bei weiteren Versuchen wurde der Abstand der Walzen auf 0 μm verringert bzw. die Walzen wurden mit Druck aneinander gepresst. Diese Versuche erwiesen sich jedoch als nicht erfolgreich, da die Walzen oft stoppten bzw. erheblich beschädigt wurden. Bei einem Abstand

zwischen ungefähr 30 und 50 μm wurden die besten Ergebnisse erzielt. Die Flakes glühten kaum noch nach dem Durchgang durch die Walzen.

Insgesamt muss gesagt werden, dass die beiden Parameter Walzenabstand und Walzengeschwindigkeit miteinander zusammen hängen. Bei Versuchen, bei denen die Walzen zusammengedrückt wurden, wurde die Walzengeschwindigkeit erhöht. Am besten erwiesen sich die Versuche, in denen der Walzenabstand auf ca. 50 μm eingestellt wurde und die Walzengeschwindigkeit ca. 0,7 m/s betrug.

Die regelmäßige Beschädigung der Oberfläche der Kupferwalzen war ein Problem bei diesen Versuchen. Ursachen hierfür waren Teile des erkalteten Glases oder Feuerfestmaterials, die zwischen die Walzen kamen. Deshalb wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen die Walzen mit Silikonöl eingerieben wurden. Es wurde auch versucht, das Glas von unten mit Wasser zu kühlen, so dass auch die Seite der Flakes, die keinen Kontakt mit den Walzen hatte, möglichst schnell abgekühlt wird. Beide Versuche zeigten allerdings schlechte Ergebnisse. Durch das Silikonöl bzw. das Wasser auf den Walzen hatte die Schmelze keinen direkten Kontakt mit den Walzen und fiel glühend in das Becherglas.

Aber auch bei diesen Versuchen konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Wie schon bei den vorherigen Versuchen, musste der Tiegel aus dem Quarzrohr geholt werden. Bis zum Durchgang durch die Walzen dauerte es ca. eine Minute, so dass die Schmelze relativ lange in Kontakt mit der Luft war und dadurch oxidieren konnte. Auch oxidierte das Eisen des Trichters beim Erhitzen. Diese Oxidschicht kann die Eigenschaften der Schmelze ebenfalls beeinflussen. Es kam auch immer nur ein relativ kleiner Teil der Schmelze durch den heißen Trichter. Der Großteil der Schmelze erkaltete im Trichter, obwohl dieser vorgeheizt wurde.

4.3.3 Vergleich mit den bisherigen Ergebnissen

Trotz der oben erwähnten Probleme konnte die Schmelze durch das Abschrecken zwischen den Kupferwalzen deutlich schneller abgekühlt werden. Dies wird zum einen ersichtlich, wenn man die Röntgendiffraktogramme der abgepressten und der zwischen den Kupferwalzen abgekühlten Flakes miteinander vergleicht (siehe Abbildung 4.7).

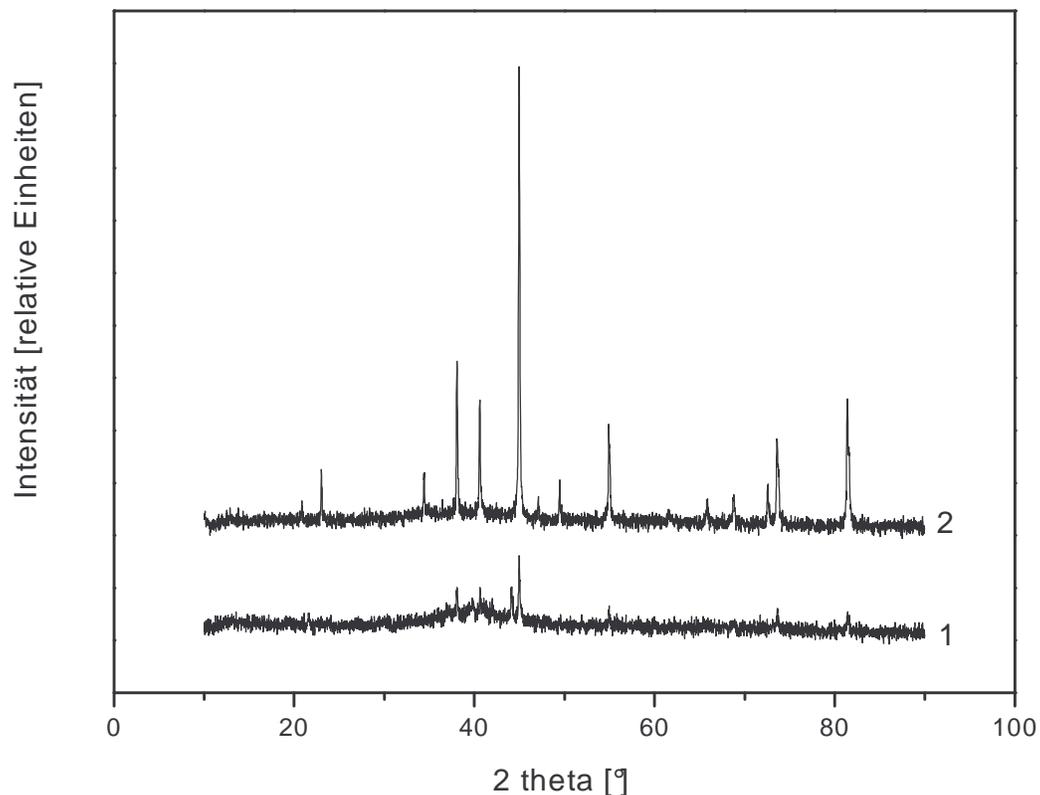


Abbildung 4.7: Röntgendiffraktogramme einer abgepressten (2) und einer zwischen den Kupferwalzen abgeschreckter Proben (1).

Aus Abbildung 4.7 ist ersichtlich, dass die Intensitäten der einzelnen Reflexe der zwischen den Walzen abgekühlten Proben deutlich abnehmen im Vergleich zum abgepressten Glas.

Auch treten einige Röntgenreflexe durch die schnellere Abkühlung nicht mehr auf. Die Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit und die daraus folgende Verringerung des Kristallwachstums sind auch in den folgenden beiden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen (Abbildung 4.8).

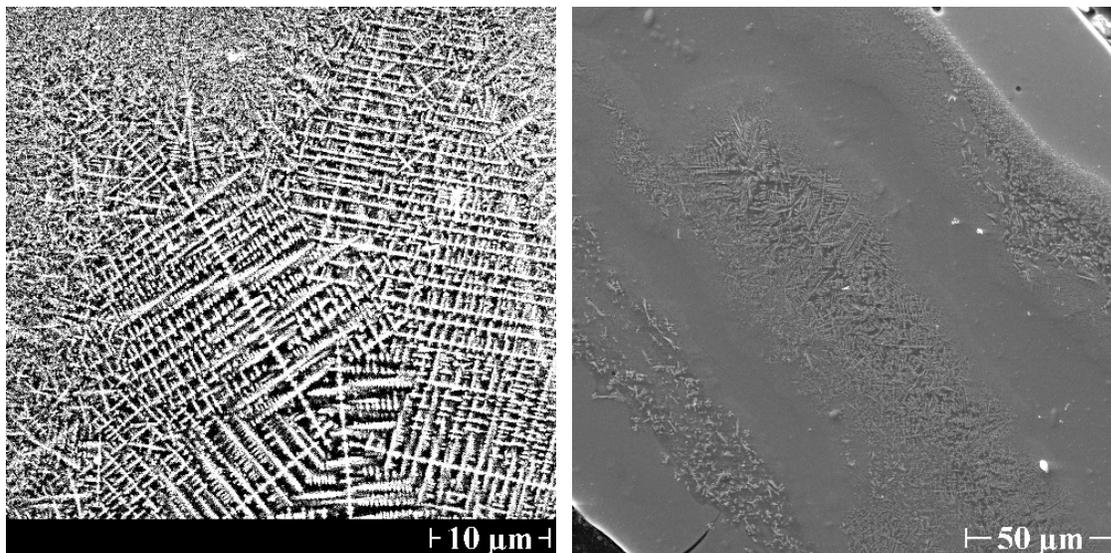


Abbildung 4.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von einer abgepressten Probe (links) und von einer Probe, die zwischen den Kupferwalzen abgekühlt wurde (rechts).

Die Kristalle in der abgepressten Probe sind deutlich größer und nahezu die komplette Probe ist kristallisiert. Aus der Aufnahme der zwischen den Kupferwalzen abgeschreckten Probe ist dagegen ersichtlich, dass es auch Bereiche gibt, in denen keine Kristalle gebildet wurden. Die Kristalle sind deutlich kleiner ausgebildet.

4.4 Aufbau der Versuchsanlage mit der Zwei-Walzen-Abschrecktechnik

Nach den Erkenntnissen aus den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Versuchen wurde ein Auslauftiegel aus Platin konstruiert. Er ist in Abbildung 4.9 schematisch dargestellt.

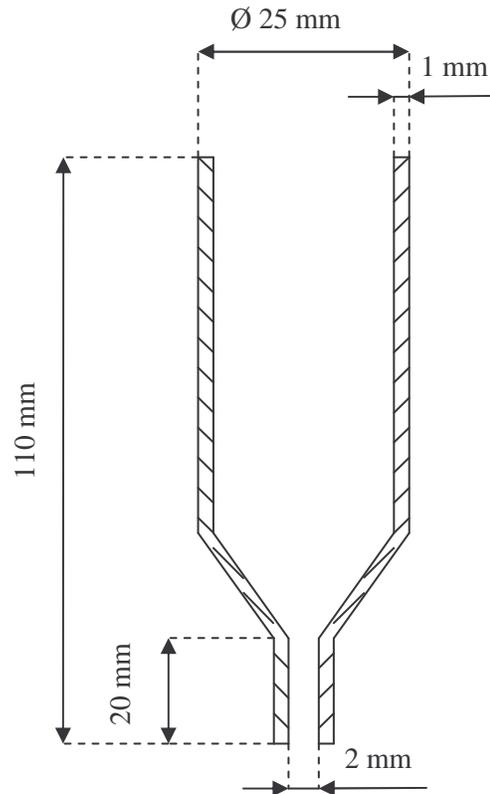


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Platin-Auslauftiegels.

Der Außendurchmesser des Tiegels beträgt 25 mm ; der Tiegel ist mit Auslauf 110 mm lang. Die Länge des Auslaufs beträgt 20 mm , bei einem Innendurchmesser von 2 mm .

Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 4.10 schematisch dargestellt.

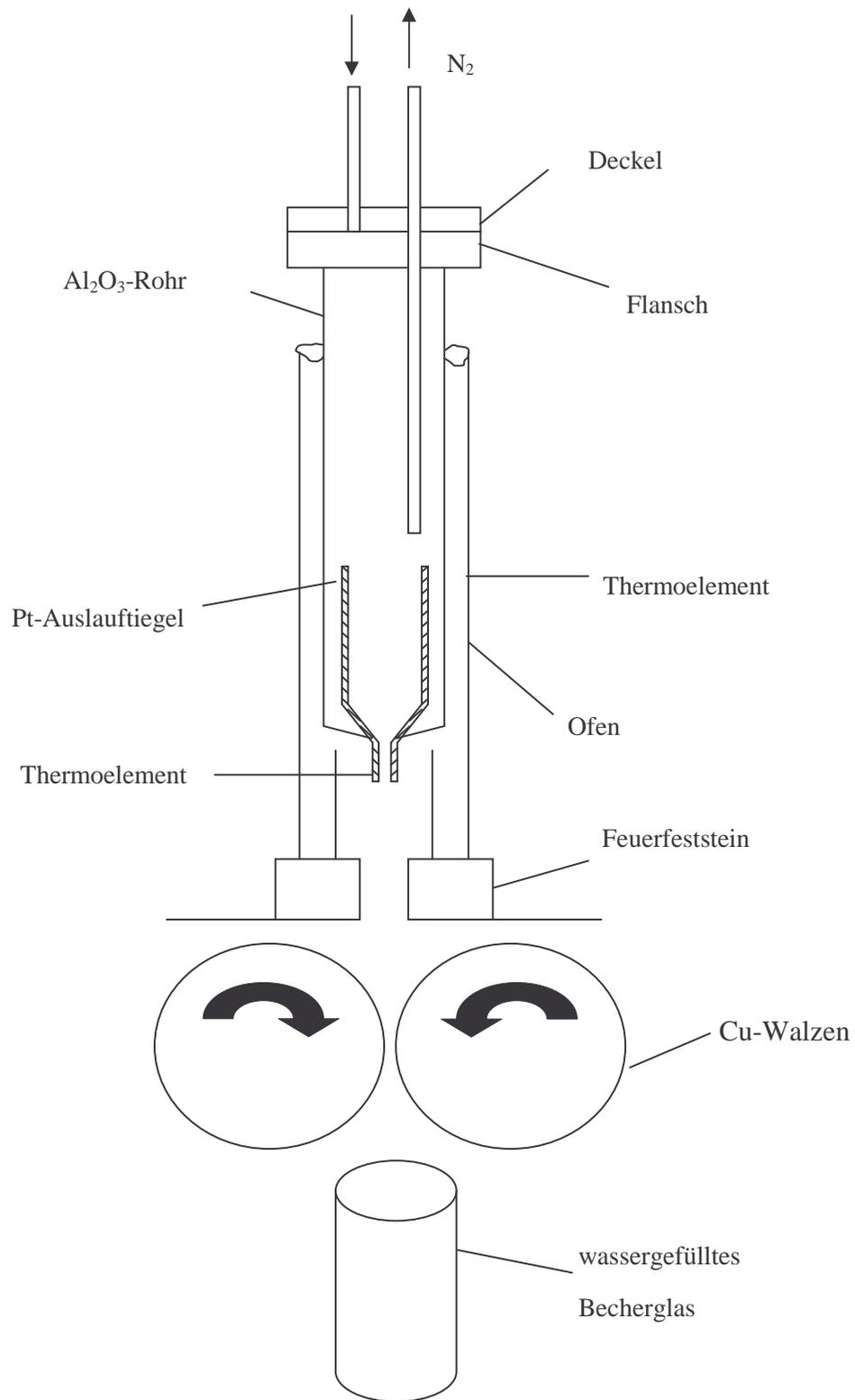


Abbildung 4.10: Schematischer Versuchsaufbau mit der Zwei-Walzen-Abschrecktechnik.

Um eine Stickstoffatmosphäre während des Schmelzens zu gewährleisten, wurde der Tiegel in ein einseitig geschlossenes Al_2O_3 -Rohr (Innendurchmesser 29 mm) gegeben. Am offenen Ende des Rohres wurde ein wassergekühlter Flansch angebracht. Auf den Flansch wurde ein Deckel geschraubt, durch dessen Öffnungen über Al_2O_3 -Rohre Stickstoff eingeleitet werden konnte. In das andere Ende des Al_2O_3 -Rohres wurde ein Loch (Durchmesser 5 mm) gebohrt, so dass der Auslauf des Tiegels hindurch passte. Dieses Al_2O_3 -Rohr wurde in einen Vertikalofen (Innendurchmesser 40 mm, Höhe 230 mm) gegeben, der zur besseren Temperaturkonstanz am oberen Ende mit Glaswolle und unten mit einem Feuerfeststein isoliert wurde. Abbildung 4.11 zeigt die Aufnahme der Versuchsanlage.

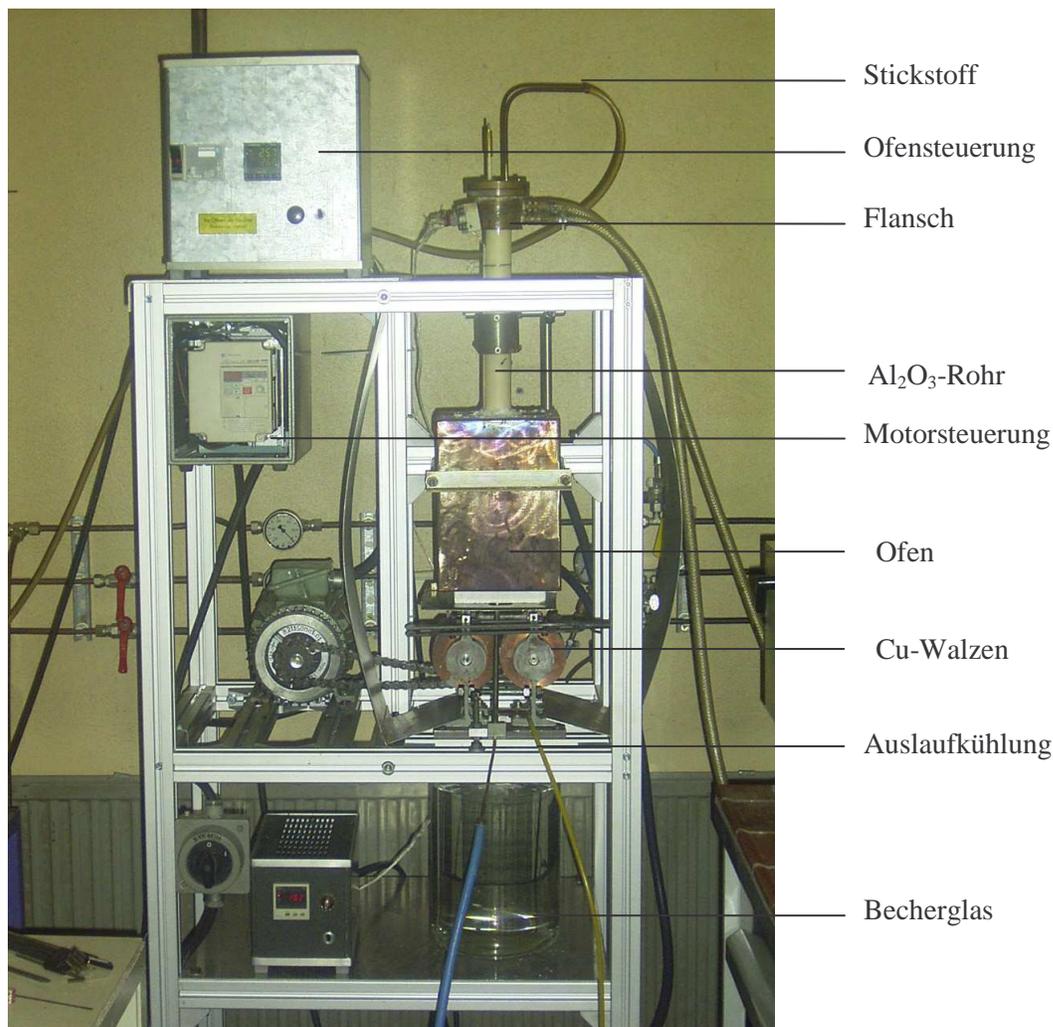


Abbildung 4.11: Versuchsanlage.

Direkt unter den Ofen wurden die Walzen installiert. Zur Überwachung der Temperatur wurden zwei Thermoelemente angebracht. Das Eine befand sich in der Mitte des Ofens zwischen der Heizwicklung, das Zweite wurde direkt an den Auslauf des Platin-Tiegels gepunktet (siehe Abbildung 4.12).

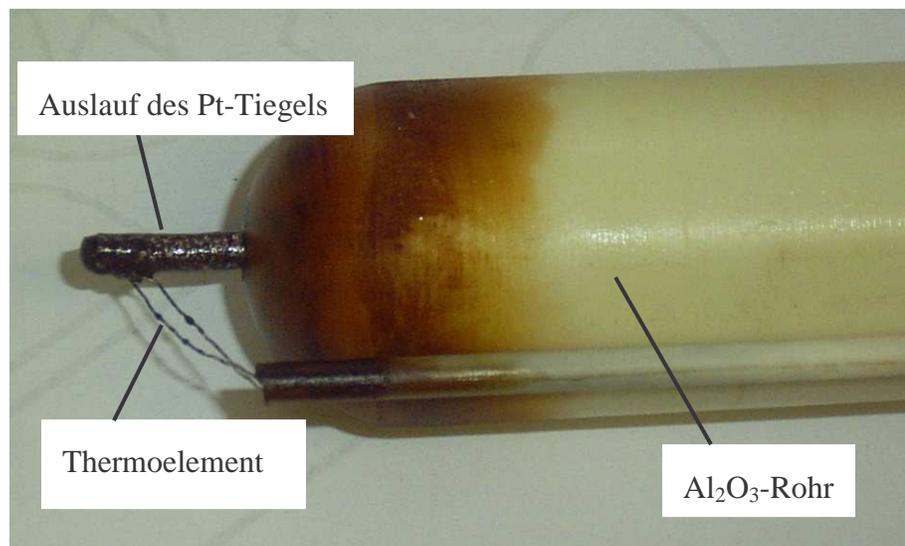


Abbildung 4.12: Auslauf des Platintiegels mit Thermoelement.

Bei den Experimenten wurde zunächst ein wassergekühltes Rohr an den Auslauf gehalten. Dadurch wurde der Auslauf so stark gekühlt, dass das Auslaufen der Schmelze verhindert wurde. Nach dem Aufheizen des Ofens und dem zeitlich definierten Einleiten von Stickstoff wurde das wassergekühlte Rohr entfernt. Der Auslauf erwärmte sich und die Schmelze tropfte aus dem Tiegel zwischen die rotierenden Kupferwalzen.

Bei den ersten Versuchen wurde die Zusammensetzung $30 \text{ CaO} \cdot 28 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 42 \text{ B}_2\text{O}_3$ (mol%) geschmolzen. Es trat jedoch immer wieder das Problem auf, dass die Schmelze nicht aus dem Tiegel tropfte. Es ist anzunehmen, dass die Schmelze im Bereich des Auslaufs kristallisierte. Durch die Kühlung des Auslaufs kann es in einem Bereich des Auslaufs zu einer kritischen Temperatur kommen, in der Kristalle gebildet werden, die sich nicht beim späteren Aufheizen auflösen. Um solch eine Kristallisation während des Aufheizens und dem Einleiten des Stickstoffs zu verhindern, wurden verschiedene

Maßnahmen durchgeführt. Zum einen wurde der Auslauf mit Soda befüllt. Nach der Wegnahme der Auslaufkühlung wurden die ersten Tropfen aufgefangen und erst danach die Schmelze zwischen den Kupferwalzen abgeschreckt. Nach Beendigung des Versuchs wurde wiederum Soda in den Auslauftiegel gefüllt, um die restliche eisenhaltige Schmelze aus dem Tiegel zu entfernen und so das Problem der Kristallisation beim nächsten Versuch zu vermeiden. Nach dem Abkühlen war somit der Auslauf wieder für den nächsten Versuch mit Soda gefüllt. Als weitere Maßnahmen wurde der Eisenoxidgehalt von 28 auf 17 mol% verringert und dem Gemenge wurden ca. 5 mol% Soda zugegeben. Trotz dieser aufgeführten Maßnahmen gab es immer wieder Probleme mit der Kristallisation des Auslaufes. Um dies zu verhindern musste der Tiegel regelmäßig in Säure gesäubert werden.

Die Entwicklung des Herstellungsverfahrens eines hocheisenhaltigen Glases war nun größtenteils abgeschlossen und es konnten systematische Versuche durchgeführt werden.

4.5 Herstellung der Glasflakes

4.5.1 Versuchsparameter

Bei allen weiteren Versuchen wurde das Gemenge für 100 g Glas zunächst in einem Platintiegel in einem Silitstabofen bei 1200 °C geschmolzen. Dadurch wurden die Verstaubung und das Überlaufen der Schmelze im Al₂O₃-Rohr aufgrund von Gemengereaktionen vermieden. Die Schmelze wurde anschließend auf eine Kupferplatte gegossen.

20 Gramm der auf der Kupferplatte abgekühlten Proben wurden mit 10 K/min auf 1200 °C im Platinauslauftiegel aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde für unterschiedliche Zeiten Stickstoff über der Schmelze eingeleitet. Der Walzenabstand wurde auf 30 bis 50 µm eingestellt. Die optimale Walzengeschwindigkeit betrug ca. 0,5 m/s.

In Tabelle 4.2 ist die Gemengezusammensetzung gezeigt, mit der alle nachfolgenden Versuche durchgeführt wurden.

Tabelle 4.2: Gemengezusammensetzung.

	B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
Mol%	44,7	33,3	4,9	17,1
Masse %	38,8	23,2	3,9	34,1

4.5.2 Einfluss der Schmelzatmosferaere

Es wurden Versuche durchgefuehrt, bei denen bei 1200 °C fuer 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 12 h Stickstoff ueber der Schmelze eingeleitet wurde. Von den jeweils abgeschreckten Proben wurde das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhaeltnis nasschemisch bestimmt. Um zu gewaehrleisten, dass das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhaeltnis im gesamten Tiegel annaehrend gleich ist, wurden bei einigen Versuchen die Glasflakes in zehn unterschiedlichen Becherglaesern aufgefangen. Damit wurde festgestellt, ob in den ersten Tropfen (Schmelze die sich im unteren Teil des Tiegels befand) ein anderes Redoxverhaeltnis vorliegt, als beispielsweise in den Flakes des letzten Becherglases (mit der Schmelze im oberen Teil des Tiegels).

4.6 Temperreihe

Um den Einfluss der Temperbedingungen auf die Kristallisation von Magnetit zu untersuchen, mussten Glaeser unter den gleichen Bedingungen hergestellt werden. Bei der Herstellung der Glaeser fuer die Temperreihe wurde fuer 6 h bei 1200 °C Stickstoff ueber die Schmelze eingeleitet. Um Magnetit aus den hergestellten Glasflakes zu kristallisieren, wurden diese bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten unter Stickstoff getempert. In Abbildung 4.13 sind die Versuchsparameter der Temperreihe dargestellt.

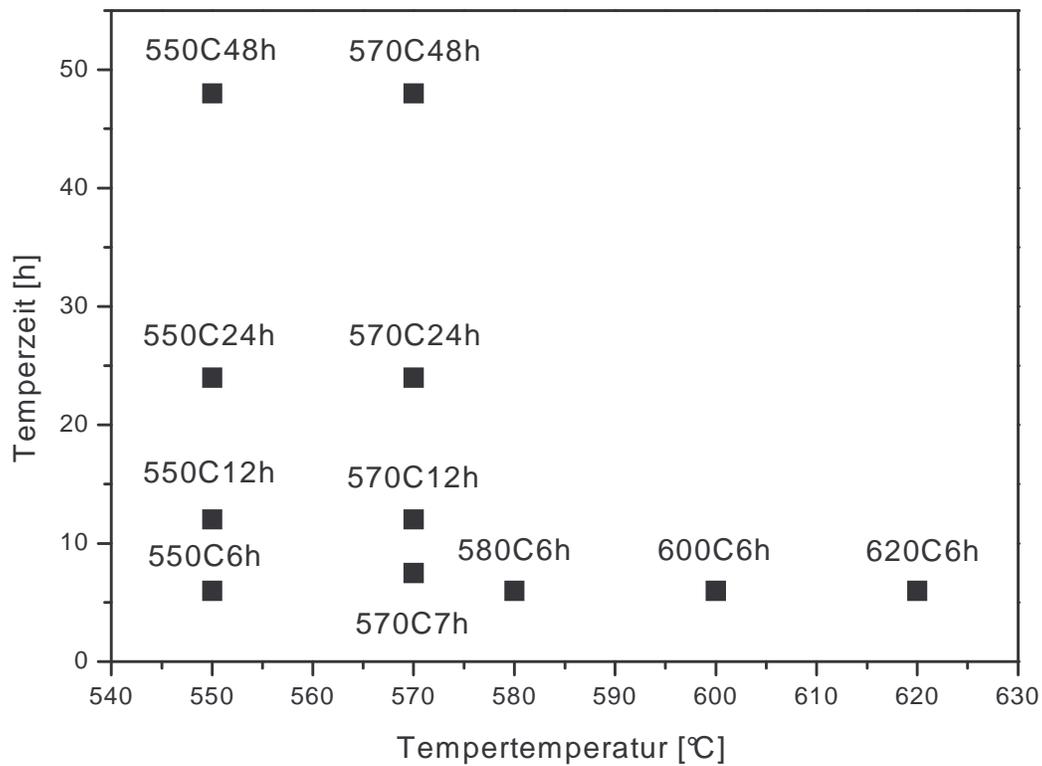


Abbildung 4.13: Temperreihe.

Die Probenbezeichnung für die getemperten Proben erfolgt nach der jeweiligen Temperatur und -zeit.

5 Ergebnisse und Auswertung der Temperreihe

5.1 Charakterisierung der Glasflakes

Abbildung 5.1 zeigt einen Glasflake nach dem Durchgang durch die Kupferwalzen. Die Dicke eines Flakes beträgt ca. 150 μm .



Abbildung 5.1: Größe eines typischen Flakes.

5.1.1 Röntgendiffraktometrie

Die entstandenen Flakes wurden mit der Röntgendiffraktometrie untersucht. In Abbildung 5.2 ist ein Röntgendiffraktogramm eines ungetemperten Flakes dargestellt. Zum Vergleich ist das Diffraktogramm einer Probe gezeigt, die bei 1200 $^{\circ}\text{C}$ geschmolzen, auf einen Kupferblock gegossen und an Luft abgekühlt wurde.

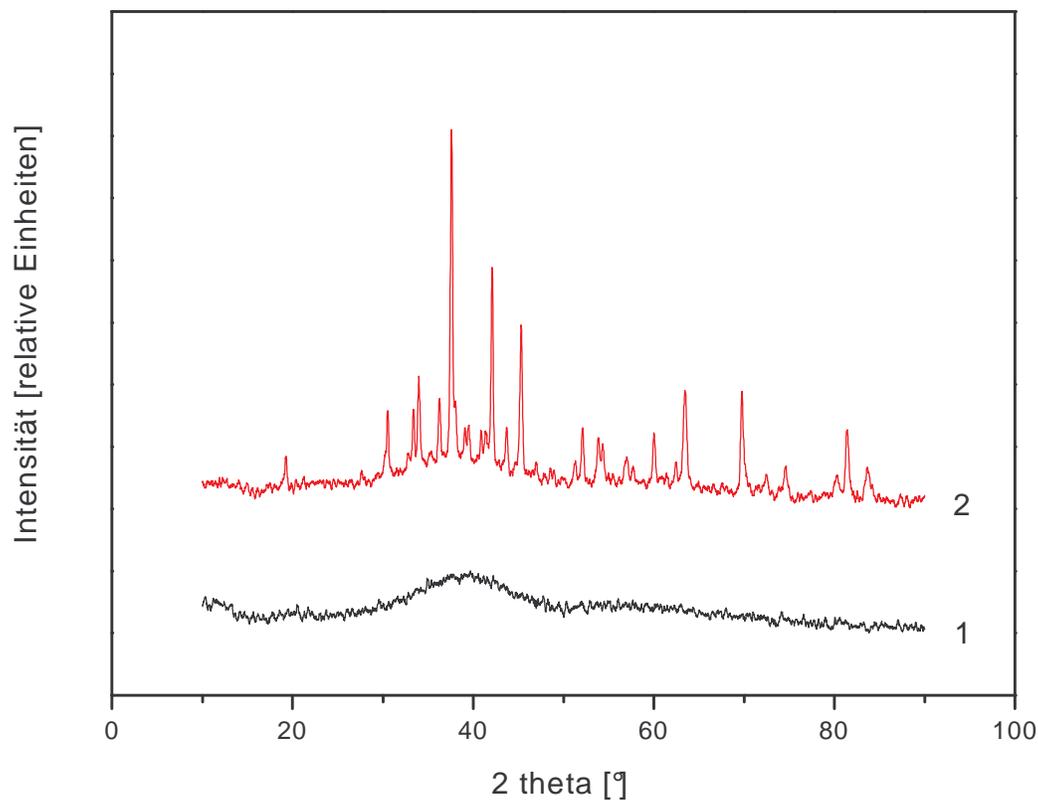


Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramm eines mit Cu-Walzen abgeschreckten Flakes (1) und einer an Luft abgekühlten Probe (2) vermessen mit $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung.

Es ist zu erkennen, dass im Gegensatz zu der an Luft abgekühlten Probe, im Röntgendiffraktogramm der zwischen den Kupferwalzen abgeschreckten Schmelze keine charakteristischen Reflexe von Kristallphasen vorhanden sind.

5.1.2 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis

Das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis der abgeschreckten Gläser wurde nasschemisch analysiert. Um den Einfluss der Stickstoffatmosphäre auf das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis zu untersuchen, wurde für unterschiedliche Zeit bei 1200 °C Stickstoff über der Schmelze eingeleitet. In Abbildung 5.3 ist das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis der Gläser dargestellt, welche für unterschiedliche Zeiten mit Stickstoff behandelt wurden.

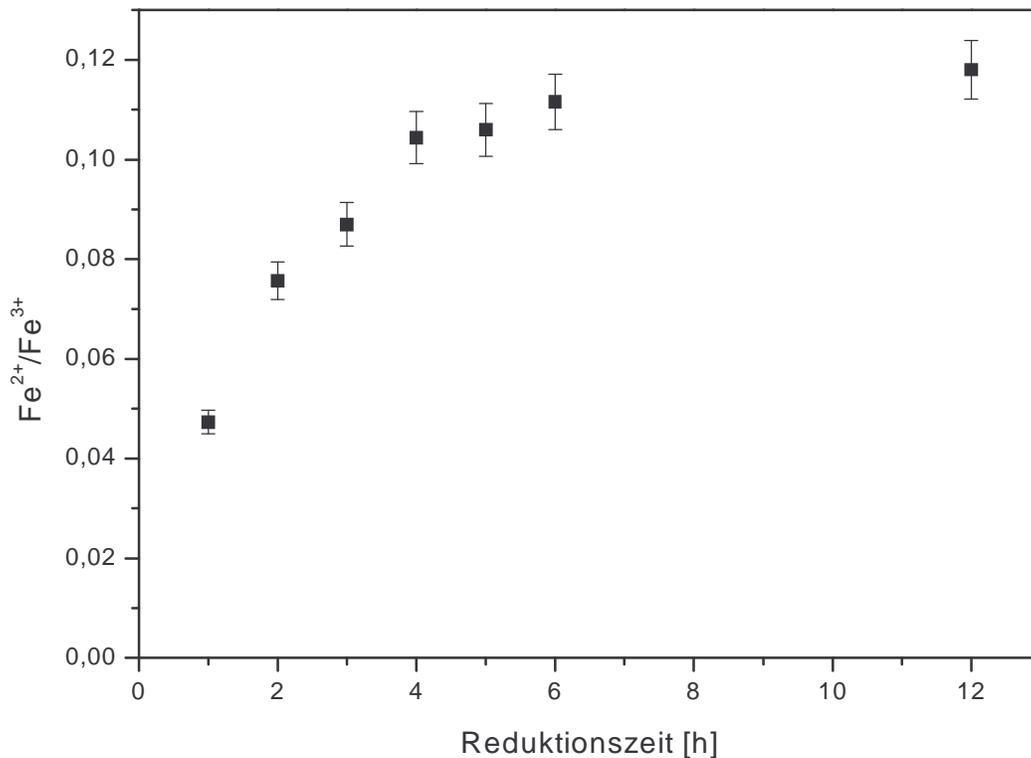


Abbildung 5.3: Einfluss der Stickstoffatmosphäre bei 1200 °C auf das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis des Glases.

Aus Abbildung 5.3 ist ersichtlich, dass das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis ansteigt, je länger bei 1200 °C Stickstoff über der Schmelze eingeleitet wird. Nach einer Reduktionszeit von ca. 12 h ist eine Sättigung nahezu erreicht. Eine deutliche Erhöhung der Fe²⁺-Konzentration kann bei 1200 °C unter diesen Bedingungen nicht mehr erreicht werden. Bei den Gläsern, die für die Temperreihe hergestellt wurden, wurde für 6 h Stickstoff eingeleitet. Dadurch wurde ein Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis von ca. 1:9 erreicht.

Um sicher zustellen, dass das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis im gesamten Tiegel ungefähr gleich ist, wurden die Flakes nach dem Durchgang durch die Walzen in verschiedenen Bechergläsern aufgefangen. Die zuerst aufgefangenen Flakes befanden sich im unteren Teil des Tiegels und die zuletzt aufgefangenen im oberen Teil des Tiegels. Die in verschiedenen

Bechergläsern aufgefangenen Flakes wurden gewogen und anschließend das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis analytisch bestimmt. In Abbildung 5.4 ist das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis der gewogenen Flakes in der Reihenfolge dargestellt, wie sie aufgefangen wurden.

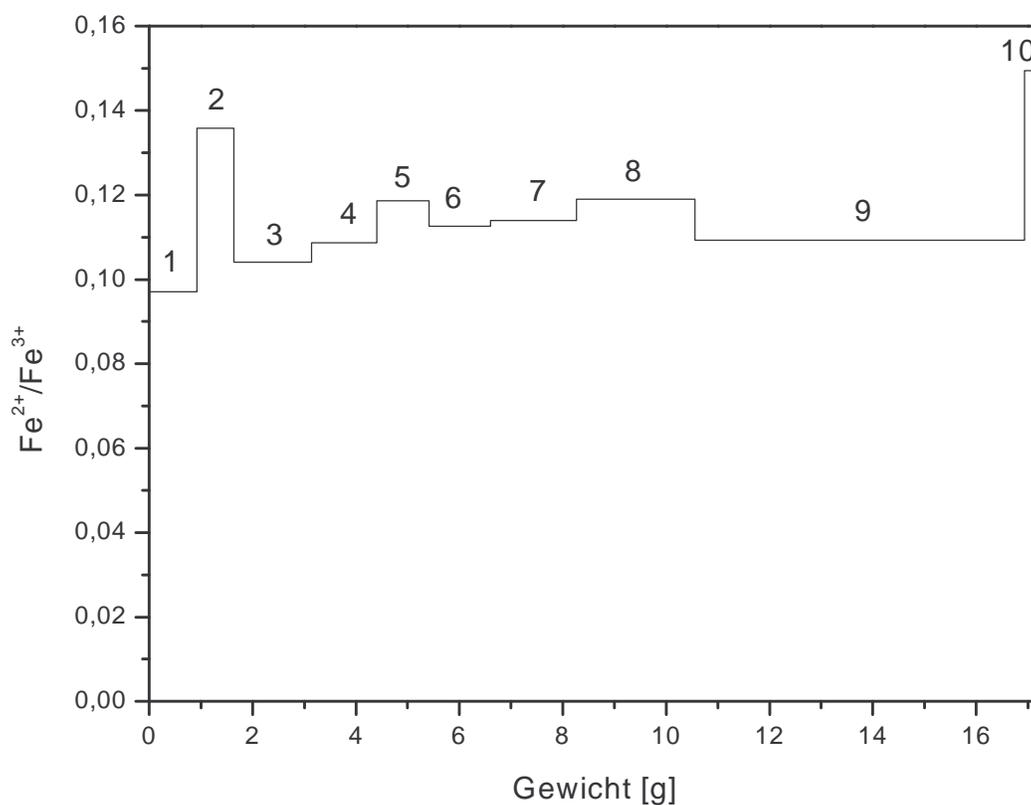


Abbildung 5.4: Untersuchung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses im Pt-Tiegel; die Zahlen geben die Nummern der Bechergläser wieder.

Aus Abbildung 5.4 kann man erkennen, dass innerhalb des Tiegels kein großer Unterschied im Redoxverhältnis entsteht. Nur die ersten Tropfen der Schmelze im Tiegel, die durch die Auslaufkühlung wahrscheinlich auch eine niedrigere Temperatur während des Einleitens des Stickstoffs hatten, weisen einen geringeren Fe^{2+} -Gehalt auf. Der letzte Tropfen der direkt an der Oberfläche und damit direkt mit dem Stickstoff Kontakt hatte, weist einen etwas höheren Fe^{2+} -Gehalt auf.

5.2 Charakterisierung der getemperten Flakes

5.2.1 Differenz-Thermo-Analyse

In Abbildung 5.5 zeigt Kurve 1 die Aufheizkurve einer Differenz-Thermo-Analyse (DTA) eines hergestellten Glases. Die Glastransformationstemperatur des Glases liegt bei ca. 520 °C. Zwei ausgeprägte exotherme Peaks sind bei ca. 580 °C und 685 °C sichtbar.

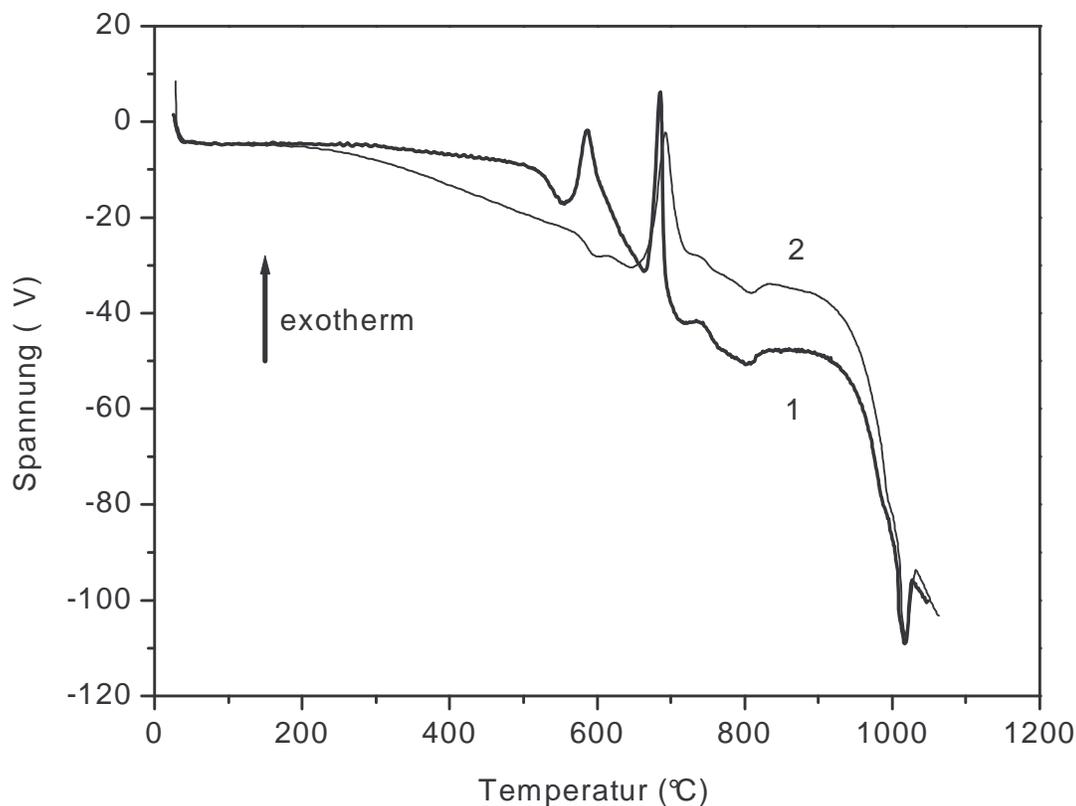


Abbildung 5.5: DTA eines abgeschreckten Glases (1) und einer bei 570 °C für 7 h getemperten Probe (2).

Zum Vergleich ist in Abbildung 5.5 die DTA einer bei 570 °C für 7 h getemperten Probe (2) dargestellt. Der erste exotherme Peak ist fast vollständig verschwunden. In Abbildung

5.6 sind die DTAs der für 6 h bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Proben dargestellt.

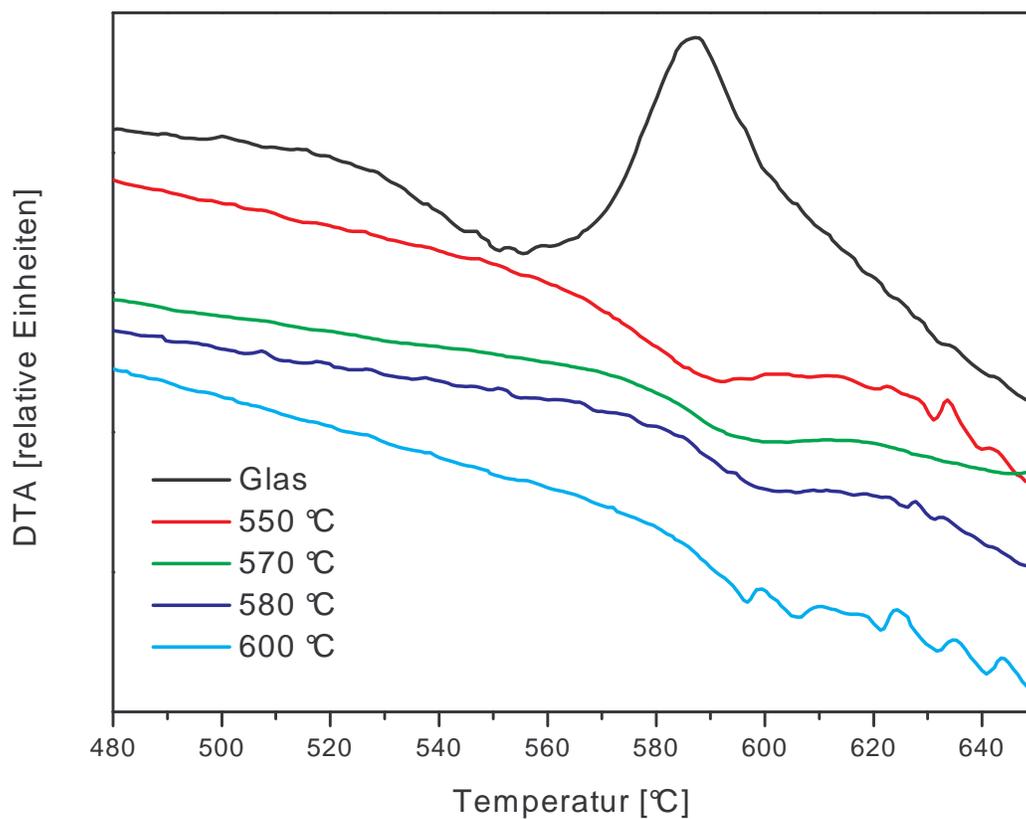


Abbildung 5.6: DTAs der bei unterschiedlichen Temperaturen für 6 h getemperten Proben.

In Tabelle 5.1 sind die Glastransformationstemperaturen in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Glastransformationstemperatur T_g in Abhängigkeit von der Tempertemperatur.

Probe	Glas	550C6h	570C7h	580C6h	600C6h
T_g [°C]	520	562	577	582	583

Auffällig ist die Veränderung der Glastransformationstemperatur in Abhängigkeit von der Tempertemperatur. Mit zunehmender Tempertemperatur verschiebt sich die Glastransformationstemperatur zu größeren Werten.

5.2.2 Röntgendiffraktometrie

Alle für die Temperreihe hergestellten Proben wurden mittels der Röntgendiffraktometrie mit $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Strahlung untersucht.

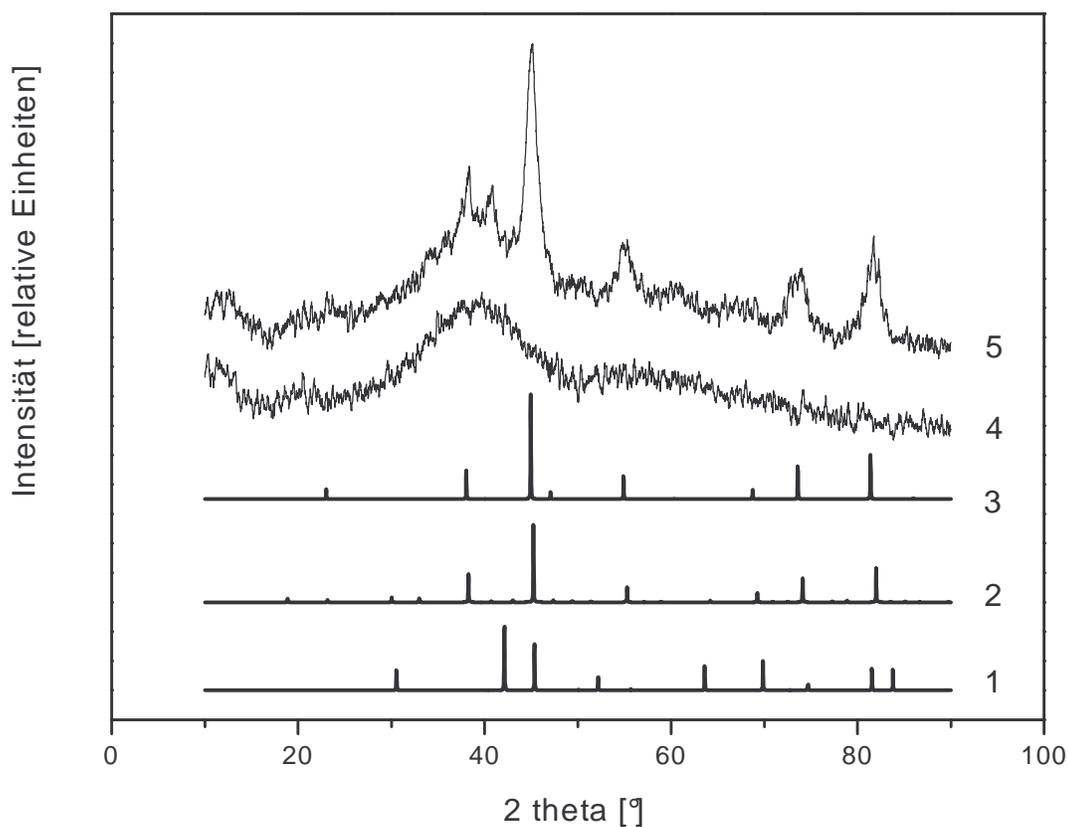


Abbildung 5.7: Röntgendiffraktogramme einer getemperten (5) und ungetemperten (4) Probe, verglichen mit den charakteristischen Reflexen von Magnetit (3), Maghemit (2) und Hämatit (1) vermessen mit $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Strahlung.

In Abbildung 5.7 sind die erhaltenen Röntgendiffraktogramme der bei 570 °C für 7 h getemperten Probe zusammen mit einer ungetemperten Probe dargestellt. Darunter sind die charakteristischen Röntgensignale von Magnetit (JCPDS-Nr. 49-549), Maghemit (JCPDS-Nr. 87-119) und Hämatit (JCPDS-Nr. 88-417) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Reflexe der getemperten Probe den Magnetit/Maghemit-Reflexen zugeordnet werden können.

In Abbildung 5.8 ist das Röntgendiffraktogramm der Probe 570C7h zusammen mit den charakteristischen Daten von Magnetit und dem Röntgendiffraktogramm eines Magnetit-Rohstoffs dargestellt.

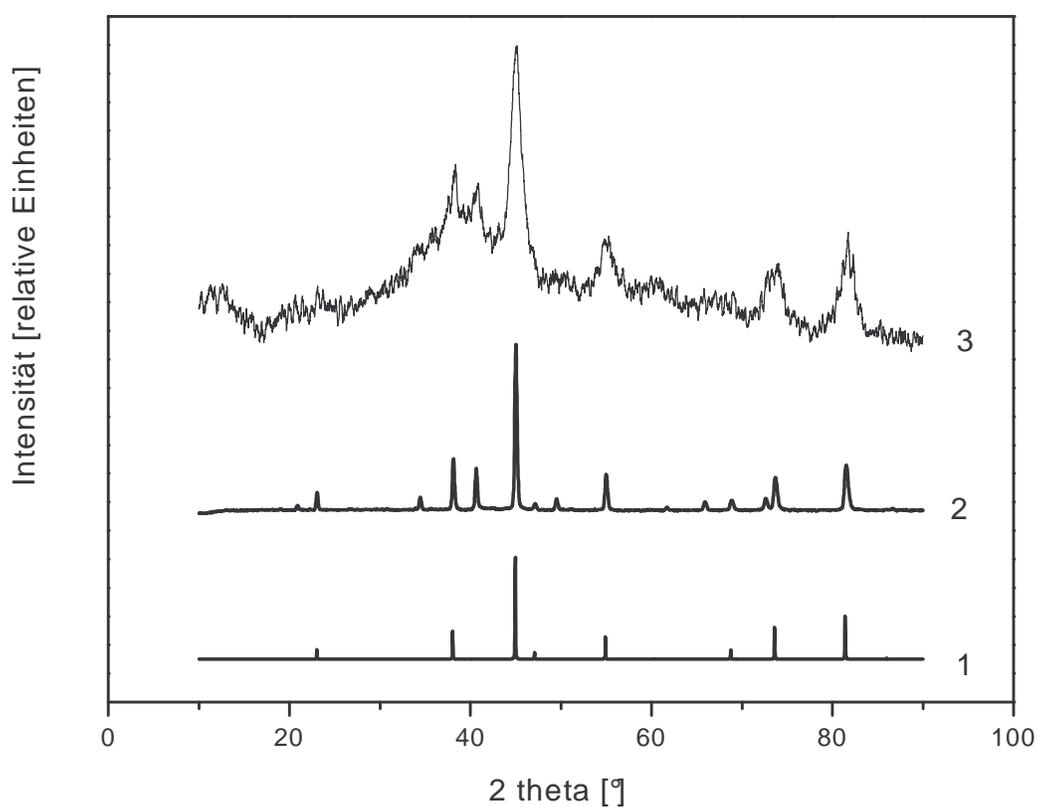


Abbildung 5.8: Röntgendiffraktogramm der Probe 570C7h (1), des Magnetit-Rohstoffs (2), sowie die charakteristischen Magnetit-Reflexe (JCPDS-Nr.: 49-549) vermessen mit $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung.

Auffällig ist, dass sowohl bei der getemperten Probe, als auch beim Magnetit-Rohstoff ein weiterer, dem Magnetit nicht zuzuordnender Reflex bei ca. 41° auftritt. Die Probe 580C6h wurde deshalb zusätzlich mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung untersucht. In Abbildung 5.9 sind die beiden Röntgendiffraktogramme der gleichen Probe dargestellt, die mit $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ - und $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung vermessen wurden. Die 2 theta-Werte beziehen sich in dieser Abbildung auf die Molybdän-Strahlung, d.h. die 2 theta-Werte der $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung wurden auf die der $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung umgerechnet.

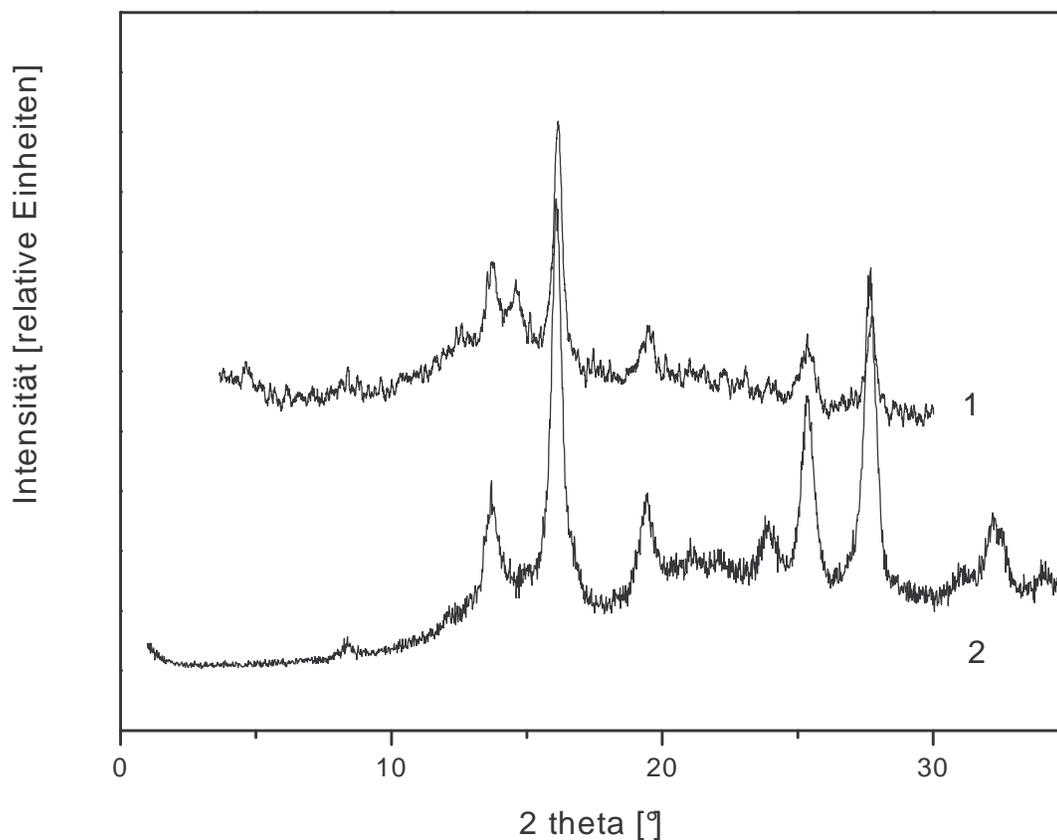


Abbildung 5.9: Röntgendiffraktogramme der Probe 580C6h vermessen mit $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ - (1) und $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (2).

Aus Abbildung 5.9 ist zu erkennen, dass bei beiden Diffraktogrammen die gleichen Reflexe zu beobachten sind. Nur der Reflex bei einem 2 theta-Wert von ca. 13° tritt bei der

$\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung auf, jedoch nicht bei der $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. In Abbildung 5.10 sind die Röntgendiffraktogramme der Proben dargestellt, die für 6 h bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden. Die charakteristischen 2 theta-Werte von Magnetit sind rot eingezeichnet.

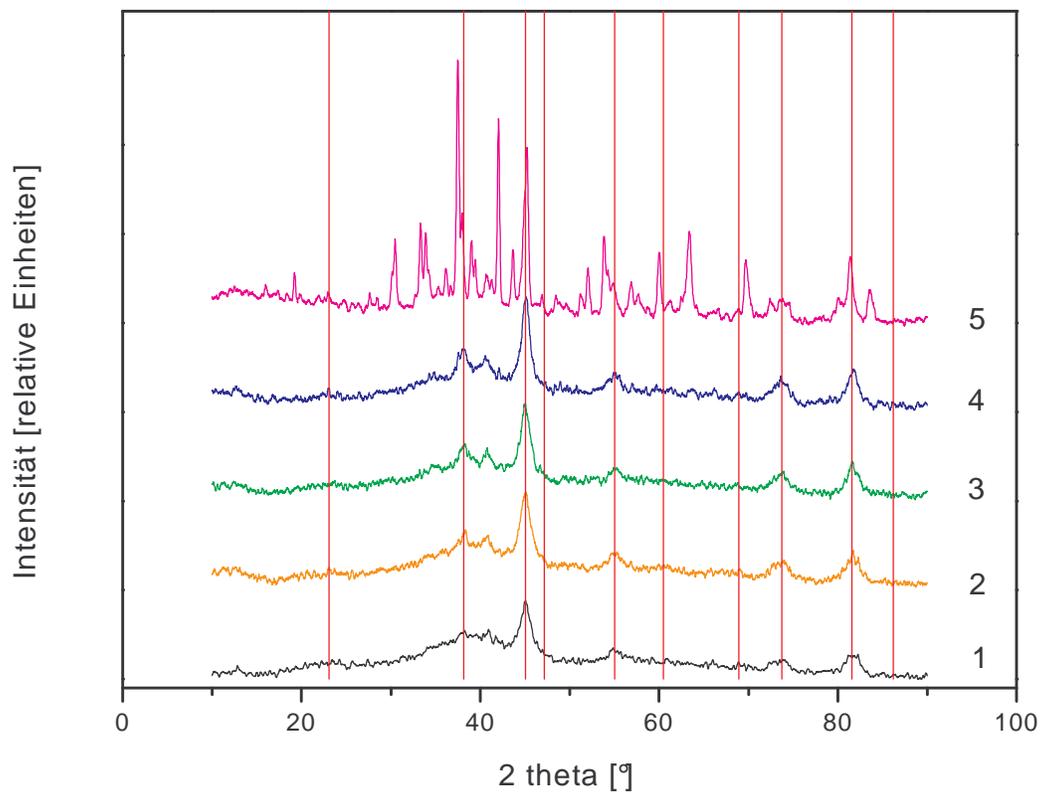


Abbildung 5.10: Röntgendiffraktogramme der bei unterschiedlichen Temperaturen für 6 h getemperten Proben: (1) 550 °C, (2) 570 °C für 7 h, (3) 580 °C, (4) 600 °C, (5) 620 °C. Die roten Linien zeigen die charakteristischen 2 theta-Werte des Magnetits.

Bei den Proben, welche zwischen 550 und 600 °C getempert wurden, treten die gleichen Röntgenreflexe auf. Nur bei der Probe, welche bei 620 °C für 6 h getempert wurde, wurden neben Magnetit bzw. Maghemit auch Hämatit und eine Calcium-Borat-Phase detektiert. Die Probe war nach dem Tempern zusammengesintert und wies eine rot-bräunliche Farbe auf.

In Abbildung 5.11 sind die Röntgendiffraktogramme der Proben, welche bei 550 °C für unterschiedliche Zeiten getempert wurden, miteinander verglichen. Die roten Linien zeigen wiederum die charakteristischen Röntgensignale von Magnetit.

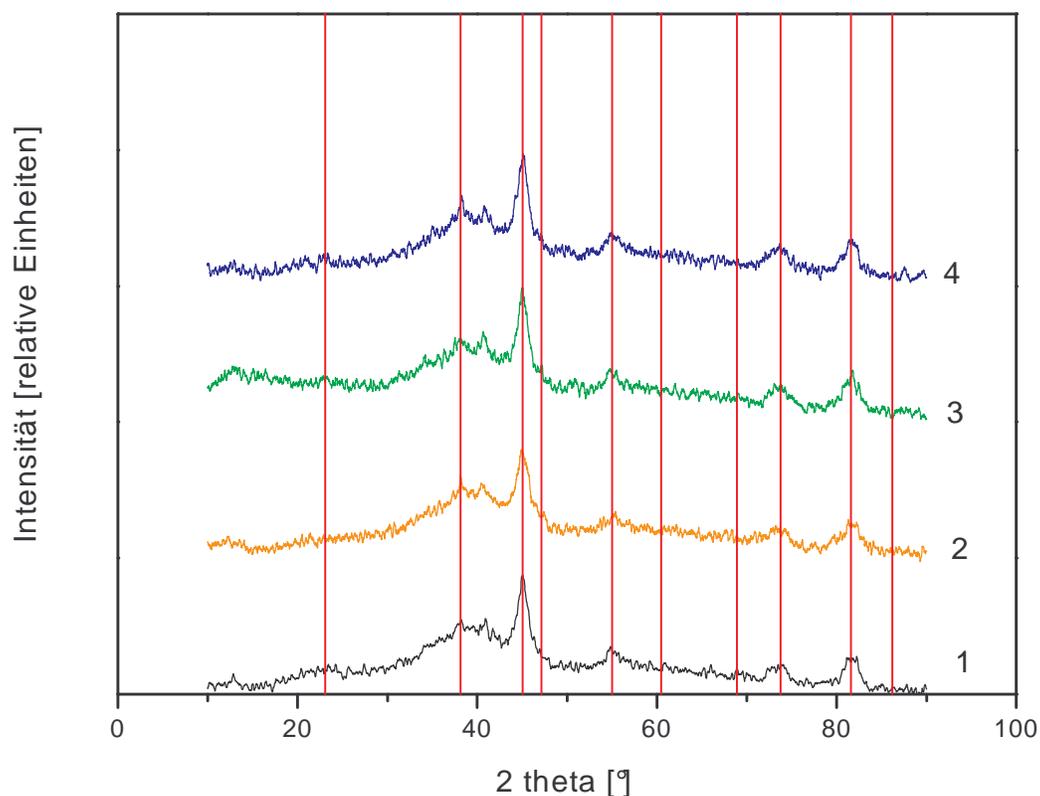


Abbildung 5.11: Röntgendiffraktogramme der Proben, die bei 550 °C für unterschiedliche Zeiten getempert wurden: (1) 6 h, (2) 12 h, (3) 24 h, (4) 48 h. Die roten Linien zeigen die charakteristischen 2 theta-Werte des Magnetits.

Aus Abbildung 5.11 ist ersichtlich, dass bei allen dargestellten Röntgendiffraktogrammen die gleichen Reflexe auftreten.

In Abbildung 5.12 sind die Röntgendiffraktogramme der bei 570 °C für 7, 12, 24 und 48 h getemperten Proben dargestellt. Es ist wiederum zu erkennen, dass bei allen Diffraktogrammen die gleichen Reflexe ausgebildet sind.

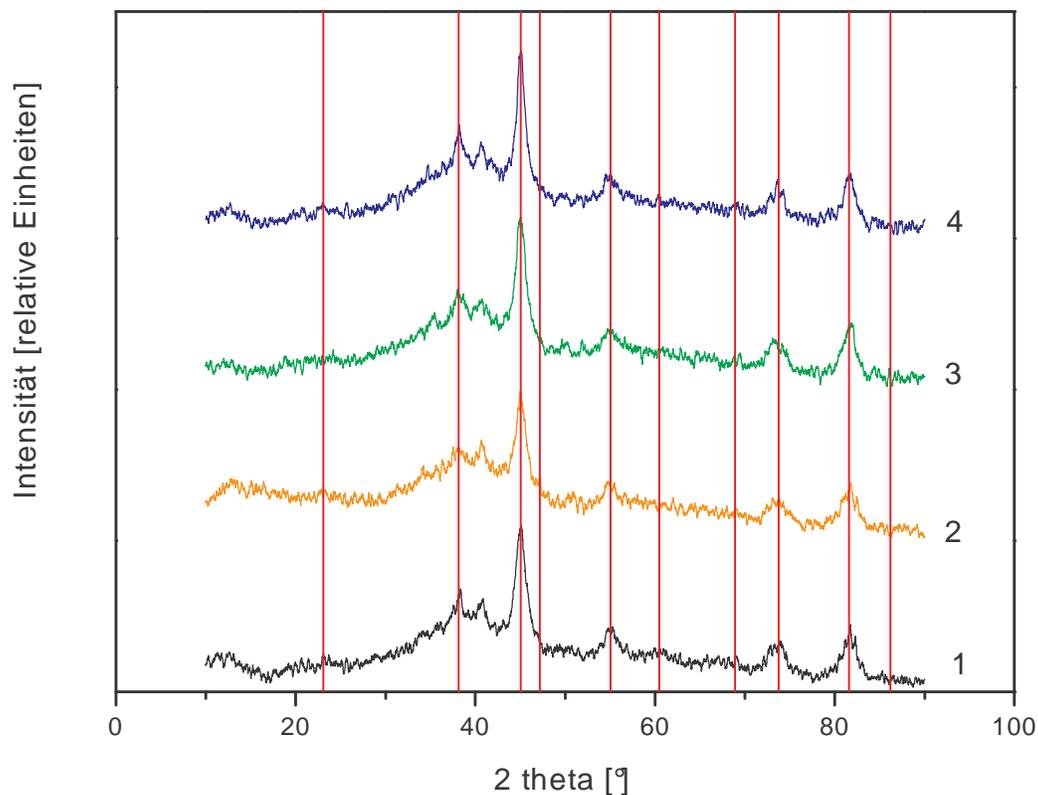


Abbildung 5.12: Röntgendiffraktogramme der Proben, die bei 570 °C für unterschiedliche Zeiten getempert wurden: (1) 7 h, (2) 12 h, (3) 24 h, (4) 48 h. Die roten Linien zeigen die charakteristischen 2 theta-Werte des Magnetits.

Die Teilchengröße wurde aus den Röntgendiffraktogrammen mittels des Verfahrens von Scherrer bestimmt. Bei kleinen Kristallgrößen (≤ 100 nm) ist die Verbreiterung der Reflexe größer als der Fehler des Instruments [Cor 96], [Kri 98], [Sny 99]. Aus der Verbreiterung b (Halbwertsbreite) eines Reflexes kann mit einer Konstanten K (für Magnetit ist $K = 0,9$ [Cor 96], [Kim 02]), der Röntgenwellenlänge λ und dem Winkel θ mit der Scherrer-Gleichung die mittlere Kristallgröße d berechnet werden [Cor 91], [Cor 96], [Sny 99], [Kim 01], [Har 02]:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta}$$

Gleichung 5.1

Zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße wurde das Signal mit der größten Intensität bei einem 2θ -Wert von ca. 45° (bezogen auf $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Strahlung) vermessen. Es wurde ein Ausschnitt von 42 bis 47° gewählt und durch eine Gaußkurve gefittet. Anhand dieser Fits wurde die Halbwertsbreite des Signals bestimmt. Abbildung 5.13 zeigt beispielhaft den Fit der Probe, welche für 570°C für 7 h getempert wurde. Das Signal ist symmetrisch ausgeprägt und die Breite kann gut bestimmt werden.

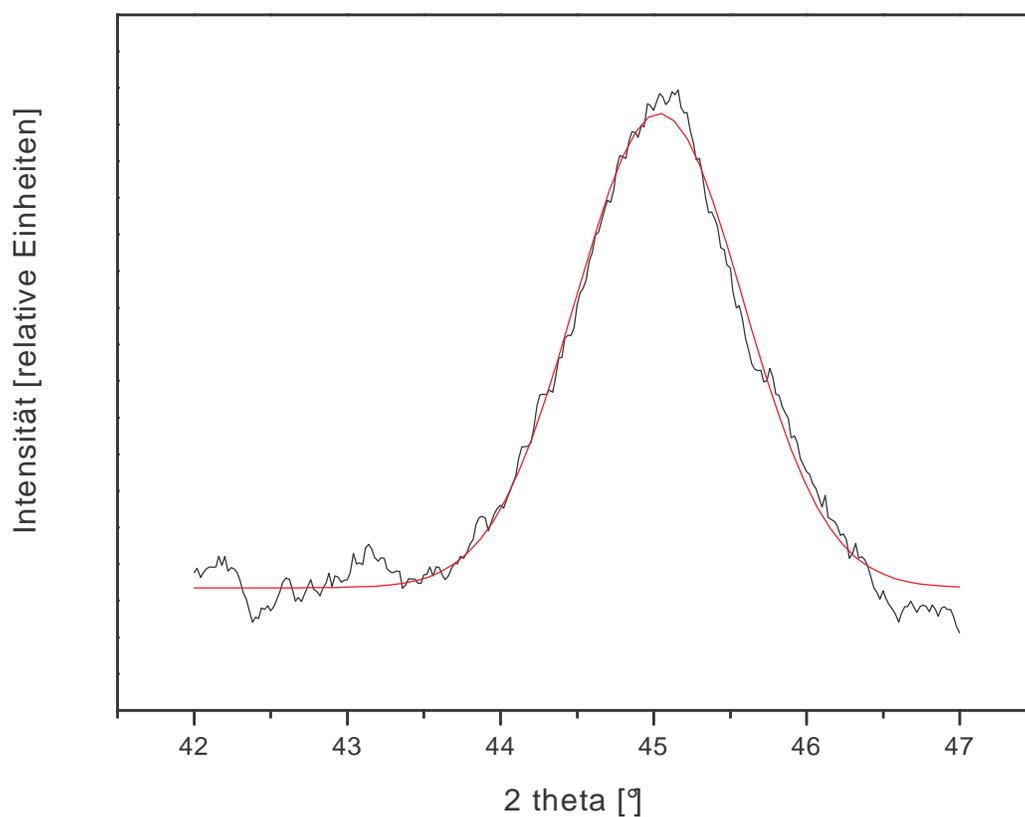


Abbildung 5.13: Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm der Probe 570C7h.

Die Reflexe der Diffraktogramme der Proben, welche bei 550°C getempert wurden, sind jedoch nicht so gut ausgeprägt. In Abbildung 5.14 ist beispielhaft der Reflex des

Diffraktogramms der Probe 550C48h dargestellt. Da der Reflex nicht so symmetrisch ausgebildet ist, ist die Abweichung der Gaußkurve vom gemessenen Reflex größer.

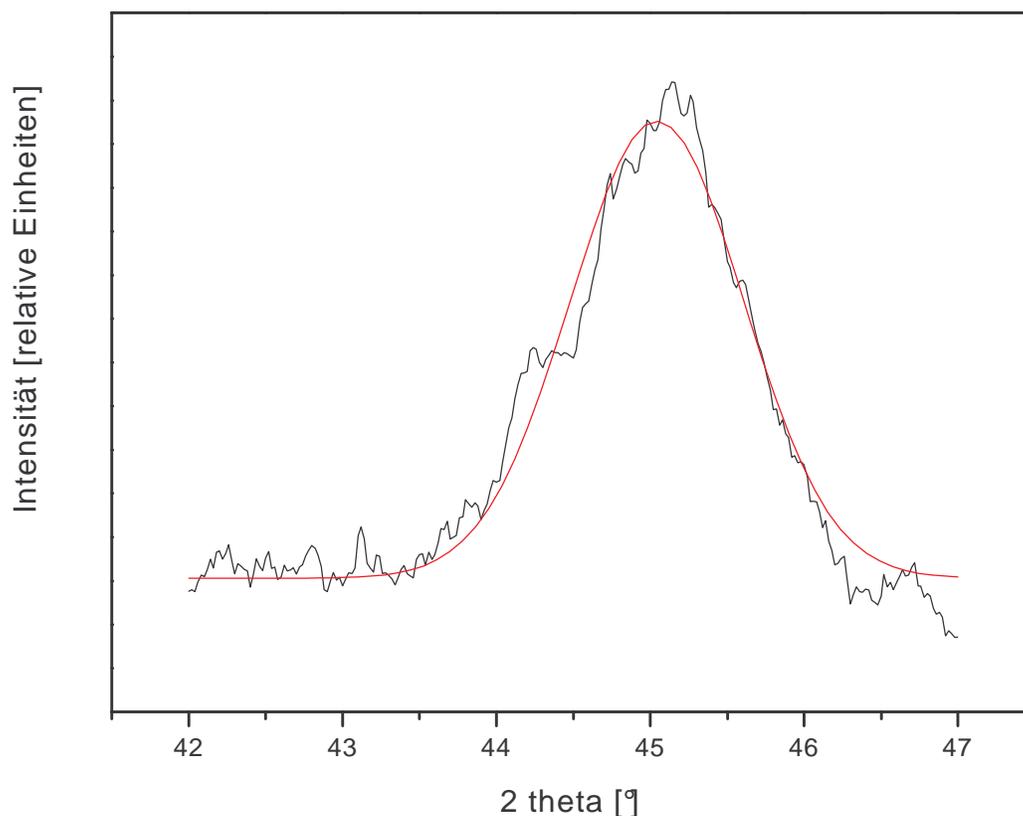


Abbildung 5.14: Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm der Probe, welche bei 550 °C für 48 h getempert wurde.

In Abbildung 5.15 ist der Reflex (311) der Probe 620C6h dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass ein zweiter Reflex den Reflex des Magnetits bei einem 2 theta-Wert von ca. 45 ° überlagert. Dieser zweite Reflex stammt vom bei diesen Tempertemperaturen gebildeten Hämatit. In Abbildung 5.15 ist deshalb der Hämatit-Reflex zusätzlich dargestellt. In diesem Fall wurden zwei Gauß-Kurven übereinander gefittet und aus der Breite des Reflexes, welcher bei 45 ° liegt, die Teilchengröße bestimmt.

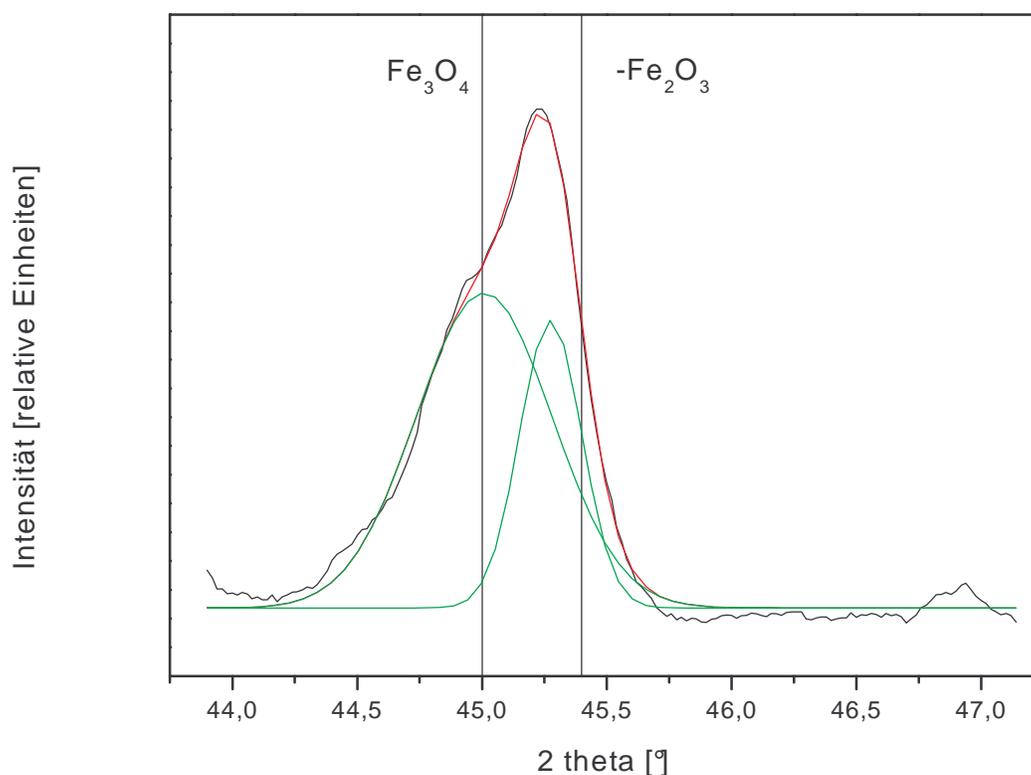


Abbildung 5.15: Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm der Probe 620C6h.

Um die wahre Teilchengröße zu erhalten, muss die Verbreiterung aufgrund des Fehlers des Messinstruments abgezogen werden [Cor 96]. Diese wurde gemacht, indem ein Si-Einkristall vermessen wurde. Die Halbwertsbreite des intensivsten Signals wurde bestimmt und jeweils von den bestimmten Halbwertsbreiten der Proben abgezogen. Bei der Berechnung der Kristallgröße muss aber auch berücksichtigt werden, dass z. B. Spannungen im Kristall auch eine Verbreiterung der Linienbreite zur Ursache haben können [Sny 99]. Die Bestimmung der Teilchengröße von nanoskaligem Magnetit nach dem Scherrer-Verfahren ist mehrfach angewendet worden, z. B. von [Mar 98], [Kim 01], [Kim 02], [Liu 03].

Die aus den Röntgendiffraktogrammen mit der Scherrer-Gleichung berechneten Teilchengrößen für die Proben der Temperreihe sind in Tabelle 5.2. aufgelistet.

Tabelle 5.2: Teilchengröße und Anteil an Magnetit berechnet aus den Magnetit-Röntgenreflexen mit der größten Intensität der getemperten Proben.

Tempertemperatur [°C]	Temperaturzeit [h]	mittlere Kristallgröße [nm]	Anteil [Masse %]
550	6	12	12
550	12	11	11
550	24	12	13
550	48	10	15
570	7	11	18
570	12	12	16
570	24	12	18
570	48	14	17
580	6	12	17
600	6	14	20
620	6	26	15

In Tabelle 5.2 ist zusätzlich der Anteil an Magnetit dargestellt. Die Größe der Fläche unterhalb des für die Berechnung der Teilchengröße mit einer Gauß-Kurve gefitteten Signals kann mit dem Anteil des Magnetits im Glas korreliert werden. Um aber quantitative Aussagen zu machen, muss die Fläche auf einen absoluten Wert normiert werden. Wie später in Kapitel 5.2.5 beschrieben, konnte aus den magnetischen Messungen der Anteil an Magnetit bestimmt werden. Die Fläche der Gaußkurve der Probe 570C7h wurde auf den Wert aus den magnetischen Messungen der gleichen Probe normiert. Die Berechnung der anderen Magnetit-Anteile aus den Gaußkurven der Röntgensignale erfolgte mit dem für die Probe 570C7h ermittelten Koeffizienten.

5.2.3 Raman-Spektroskopie

An den Proben der Temperreihe, welche bei 550 °C für 48 h und bei 570 °C für 12 h getempert wurden, wurden Raman-Spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Lage der Banden der verschiedenen Eisenoxide liegen weit genug auseinander, so dass eine relativ gute Unterscheidung möglich ist. Abbildung 5.16 zeigt das Raman-Spektrum der Probe 570C12h. Zusätzlich ist das Raman-Spektrum eines Magnetit-Rohstoffs gezeigt.

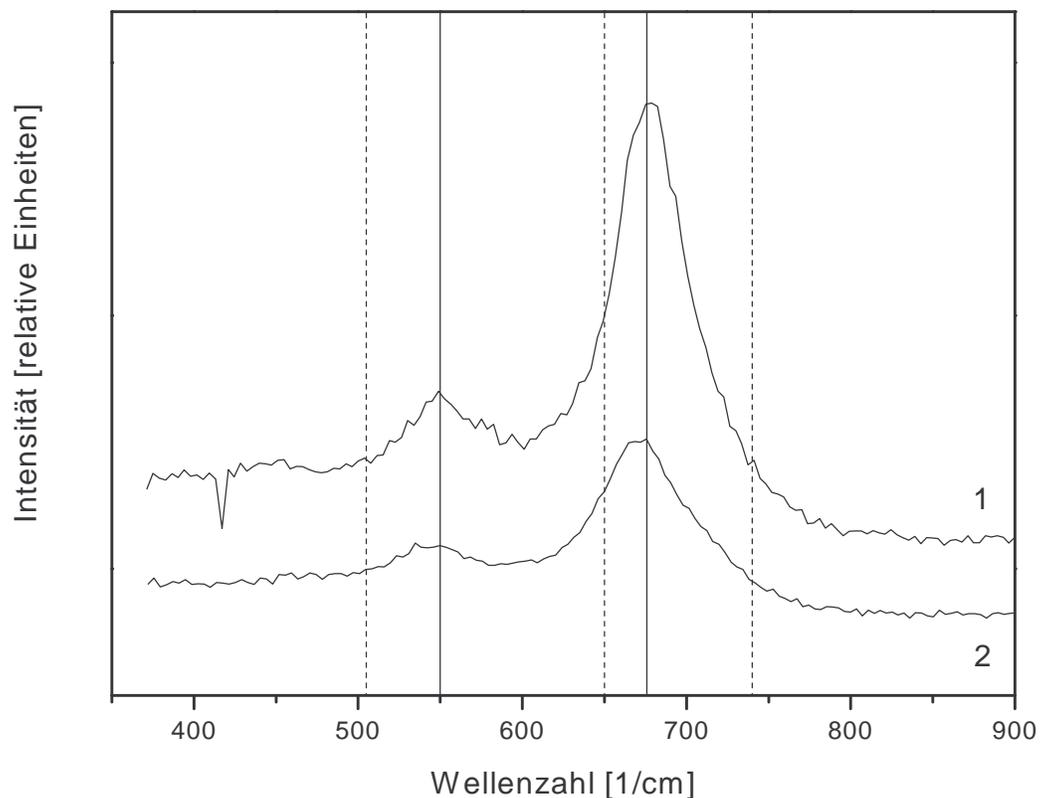


Abbildung 5.16: Raman-Spektrum der bei 570 °C für 12 h getemperten Probe (1) und des Magnetit-Rohstoffs (2) mit den aus der Literatur entnommenen Banden von Magnetit (durchgezogene Linie) und Maghemit (gestrichelte Linie) [Thi 88], [Cor 96].

In Abbildung 5.16 sind zusätzlich aus der Literatur entnommene Banden für Magnetit und Maghemit dargestellt [Thi 88], [Cor 96]. Die Banden von Hämatit liegen bei Wellenzahlen

von 412, 500 und 613 cm^{-1} [Cor 96]. Das Raman-Spektrum der Probe 550C48h zeigt die gleichen Signale, wie das der dargestellten Probe.

Nach der Herstellung der getemperten Proben wurde von den Projektpartnern (Dr. A. Kautz, Innovent e. V.) die Glasmatrix in Essigsäure aufgelöst und die freigesetzten Kristalle sofort mit Carboxymethyl-Dextran umhüllt. Dieses Ferrofluid wurde getrocknet und mit dem entstandenen Pulver sind weitere Raman-Spektren aufgenommen worden (siehe Abbildung 5.17).

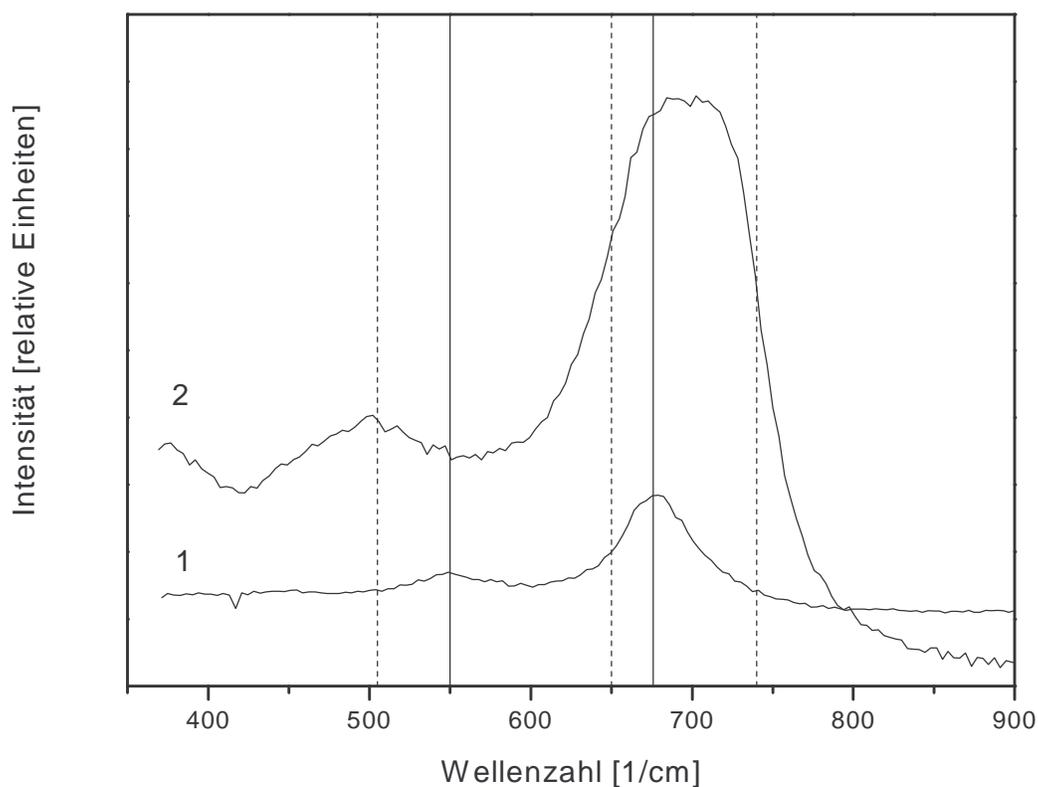


Abbildung 5.17: Raman-Spektren der bei 570 °C für 12 h getemperten Probe vor (1) und nach der Auflösung der Glasmatrix (2) mit den aus der Literatur entnommenen Banden von Magnetit (durchgezogene Linie) und Maghemit (gestrichelte Linie) [Thi 88], [Cor 96].

Aus Abbildung 5.17 ist ersichtlich, dass die erhaltenen Banden vor dem Auflösen der Glasmatrix gut mit den Magnetitbanden aus der Literatur übereinstimmen. Allerdings ist auch zu erkennen, dass nach dem Auflösen die Banden besser zu Maghemit passen.

5.2.4 Temperaturabhängige magnetische Messungen

Temperaturabhängige magnetische Messungen wurden an der Probe, welche bei 570 °C für 7 h getempert wurde, durchgeführt. Die gemörserte Probe wurde für die Messung in einer Glasampulle verschlossen und auf 600 °C erhitzt. Das magnetische Moment wurde beim Aufheizen und anschließenden Abkühlen in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem konstanten äußeren magnetischen Feld (400 kA/m) nahe der Sättigung gemessen.

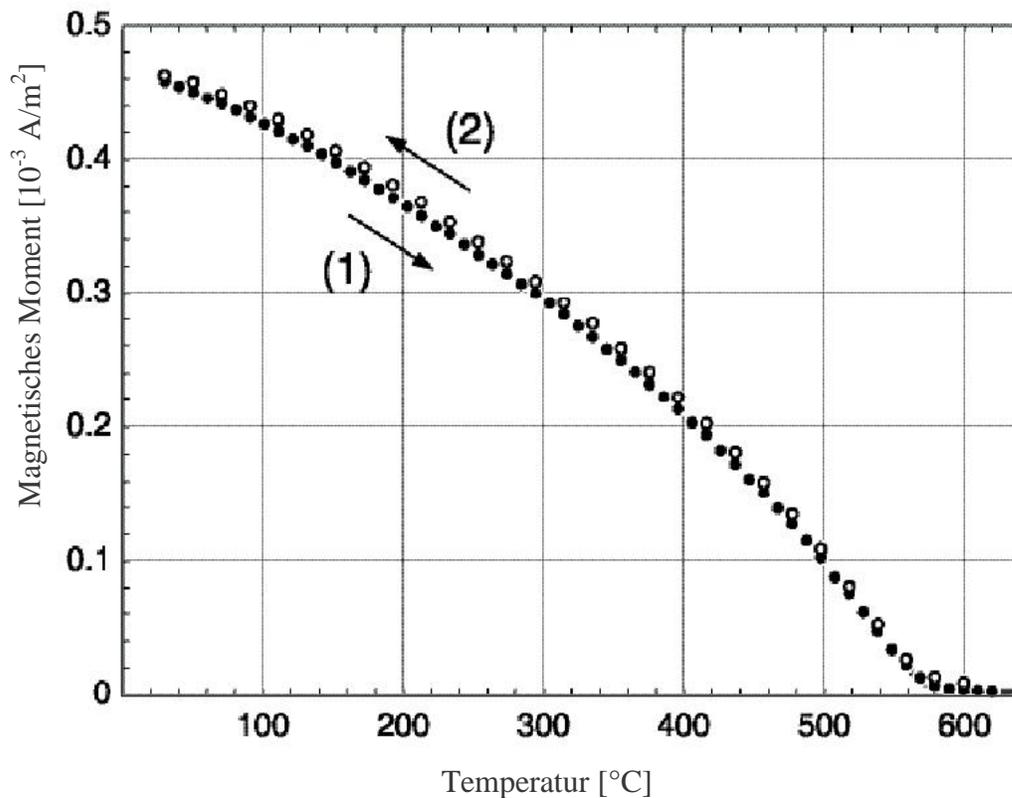


Abbildung 5.18: Magnetisches Moment der Probe 570C7h in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abbildung 5.18 zeigt das magnetische Moment in Abhängigkeit von der Temperatur beim Aufheizen (1) und beim anschließenden Abkühlen (2).

Während des Aufheizens der Probe wird ein stetiges Abnehmen des magnetischen Moments mit steigender Temperatur beobachtet. Kurve 2 in Abbildung 5.18 zeigt die Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur während des Abkühlens. Die Werte beim Aufheizen und Abkühlen sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Abbildung 5.19 zeigt das reziproke magnetische Moment als Funktion der Temperatur.

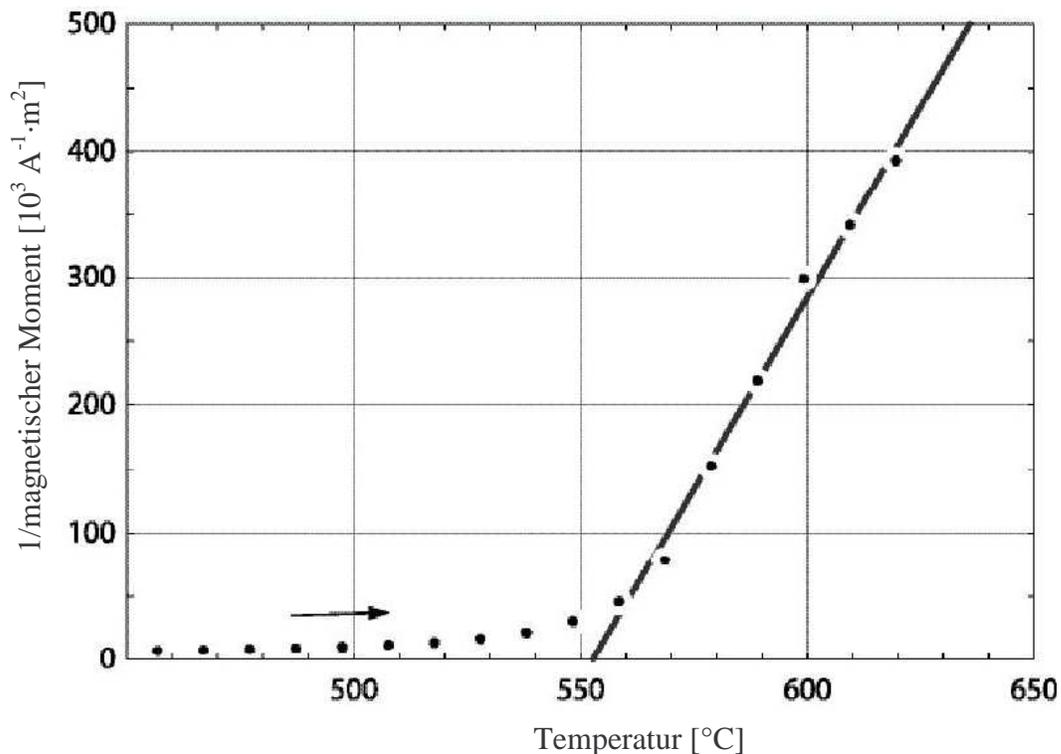


Abbildung 5.19: Reziprokes magnetisches Moment als Funktion der Temperatur.

Die Curie-Temperatur der getemperten Probe wurde durch temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen bestimmt. Die Curie-Temperatur ist die Temperatur, bei der beim Aufheizen die Anordnung der magnetischen Momente in ferrimagnetischen Materialien aufgrund der thermischen Energie verloren geht und das Material paramagnetisches

Verhalten zeigt [Har 02]. Das Curie-Weiss Gesetz beschreibt die quantitative Beziehung der Suszeptibilität und der Temperatur für paramagnetische Stoffe [Cor 96], [Car 00]:

$$m_s = m_0 / (T - T_C), \quad \text{Gleichung 5.2}$$

wobei m_s die Sättigungsmagnetisierung darstellt und T_C die Curie-Temperatur ist. Bei Temperaturen, die größer als die Curie-Temperatur sind, ist ein linearer Anstieg von $1/m_s$ zu beobachten. Abbildung 5.19 zeigt diese Übereinstimmung mit dem Curie-Weiss Gesetz. Es wurde eine Curie-Temperatur von 553 °C bestimmt.

Die gleichen temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen wurden an einem käuflichen Magnetpulver (Sigma-Aldrich Magnetit) mit einer Korngröße von einigen μm durchgeführt. Hierbei wurde eine Curie-Temperatur von 580 °C gemessen.

5.2.5 Magnetisierungsmessungen

An allen für die Temperreihe hergestellten Proben wurden mit dem Proben-Vibrations-Magnetometer quasistatische Magnetisierungsmessungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Zunächst wurden für alle Proben vollständige Magnetisierungskurven aufgenommen. Die ermittelten Koerzitivfeldstärken geben einen Hinweis darauf, ob große Teilchen oder Agglomerate in der Probe vorhanden sind. Die aus den Messungen ermittelten Sättigungsmomente lassen einen Rückschluss auf den Gehalt an Magnetit in den untersuchten Proben zu. In Abbildung 5.20 ist eine solche Magnetisierungsschleife der Probe 570C7h dargestellt. Die Magnetisierungsschleife zeigt keine Hysterese.

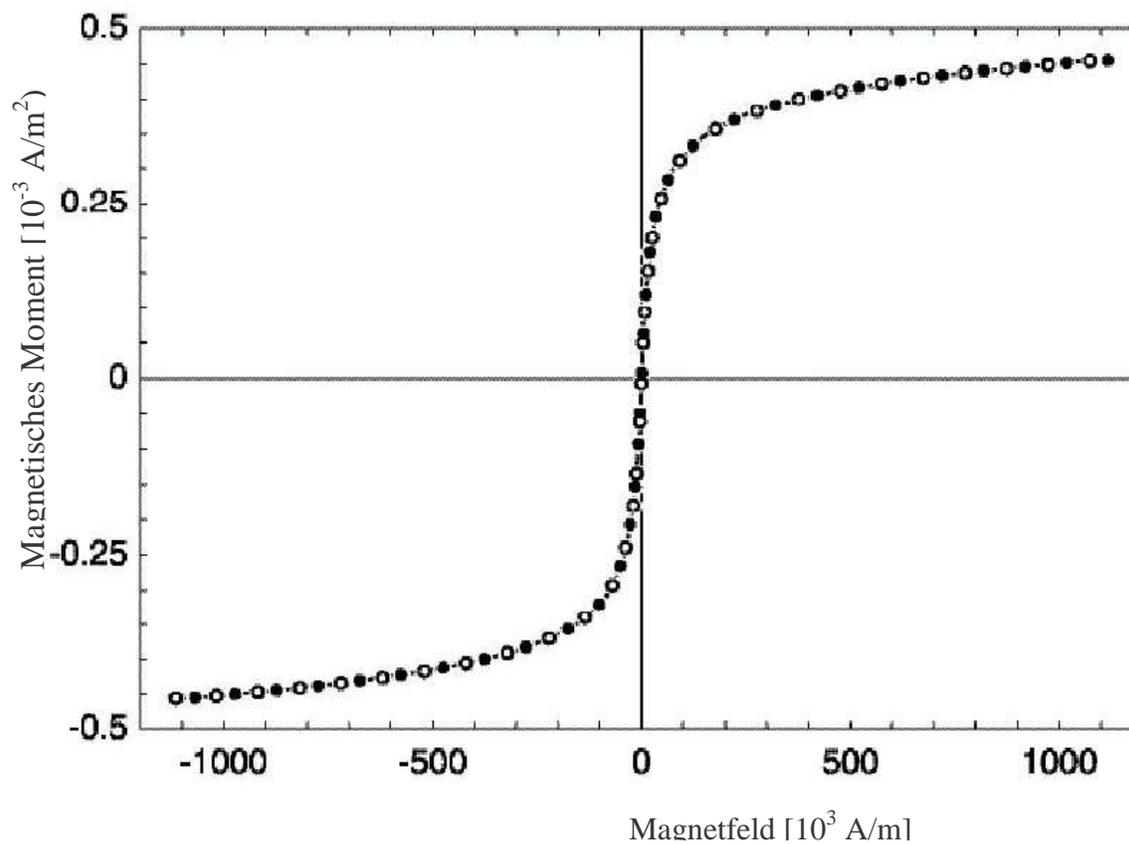


Abbildung 5.20: Magnetisierungsschleife der Probe 570C7h.

Aus Abbildung 5.20 kann die apparente dc-Suszeptibilität der Probe mit $\chi_{dc} = dM/dH$ bestimmt werden.

Die intrinsische Suszeptibilität ergibt sich dann unter Beachtung des für die Proben-geometrie spezifischen Entmagnetisierungsfaktors N anhand der Beziehung

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_{appa}} - N . \quad \text{Gleichung 5.3}$$

Die Sättigungsmagnetisierung der Proben M_S wurde durch lineare Extrapolation der Magnetisierung über $(1/H_a)$ nach $(1/H_a) \rightarrow 0$ bestimmt (vgl. [Hol 88]). Hieraus ergibt sich der

magnetische Volumenanteil an Magnetit in der Probe aus dem Verhältnis der Sättigungsmagnetisierung der Probe $M_{S \text{ Probe}}$ zur Sättigungsmagnetisierung des massiven Materials $M_{S \text{ Bulk}}$ (für Magnetit gilt $M_{S \text{ Bulk}} = 472 \text{ kA/m}$).

Mit Hilfe der aus den Magnetisierungsschleifen erhaltenen Daten für $M_{S \text{ Probe}}$, χ_{dc} und dem Anstiegsverhalten von M über $1/H_a$ nahe der Sättigung kann unter der experimentell hinreichend oft bestätigten Annahme einer Log-Normalverteilung der Partikeldurchmesser d [Cha 78]

$$f(d) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi} \cdot d} \cdot \exp\left[-\frac{(\ln d - \ln \bar{d})^2}{2 \cdot \sigma^2}\right], \quad \text{Gleichung 5.4}$$

das Langevinsche Integralgleichungssystem

$$M = M_S \cdot \int_0^{\infty} f(d) \cdot L\left(\mu_0 \times \frac{M_{SBulk} \cdot \pi \times d^3}{6k_B T} \cdot H\right) \cdot dd \quad \text{Gleichung 5.5}$$

mit der Langevinschen Funktion

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad \text{Gleichung 5.6}$$

algebraisch gelöst werden. Der mittlere Teilchendurchmesser \bar{d} , sowie die Standardabweichung σ der Log-Normalverteilung berechnen sich dann anhand der Beziehungen

$$\bar{d} = \lim_{1/H \rightarrow 0} \left[\frac{6}{\pi} \cdot \frac{k_B T}{\mu_0 M_{SBulk}} \cdot \sqrt{3 \cdot \chi_{dc} \cdot \frac{d(1/H)}{dM}} \right]^{1/3} \quad \text{Gleichung 5.7}$$

sowie

$$\sigma = \lim_{1/H \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \cdot \sqrt{\ln \left[\frac{3}{M_{s\text{Probe}}^2} \cdot - \frac{dM}{d(1/H)} \cdot \chi_{dc} \right]} \quad \text{Gleichung 5.8}$$

In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse aus den quasistationären Magnetisierungsmessungen zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Ergebnisse aus den Magnetisierungsmessungen.

Tempertemperatur [°C]	Temperzeit [h]	mittlere Teilchengröße [nm]	Anteil an Magnetit [Masse %]	Koerzitivfeldstärke [Oe]
550	6	8,0	12,4	7,4
550	12	7,8	13,1	2,1
550	24	7,8	13,6	13,3
550	48	9,0	15,3	2,1
570	7	9,9	17,9	1,7
570	12	8,0	17,2	10,0
570	24	9,0	11,8	2,5
570	48	8,0	17,6	24,7
580	6	8,7	17,6	4,9
600	6	8,8	19,0	6,7
620	6	-	11,2	192,6

Für die Probe 620C6h, konnten die Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung nicht bestimmt werden.

Mit Hilfe der aus den Magnetisierungsschleifen erhaltenen Daten konnte neben dem mittleren Teilchendurchmesser auch die Log-Normalverteilung berechnet werden. Abbildung 5.21 zeigt die anhand der Daten der quasistatischen Magnetisierungsmessungen in Abbildung 5.20 mit Hilfe der Gleichungen 5.7 und 5.8 rekonstruierte Log-Normalverteilung der Probe 570C7h.

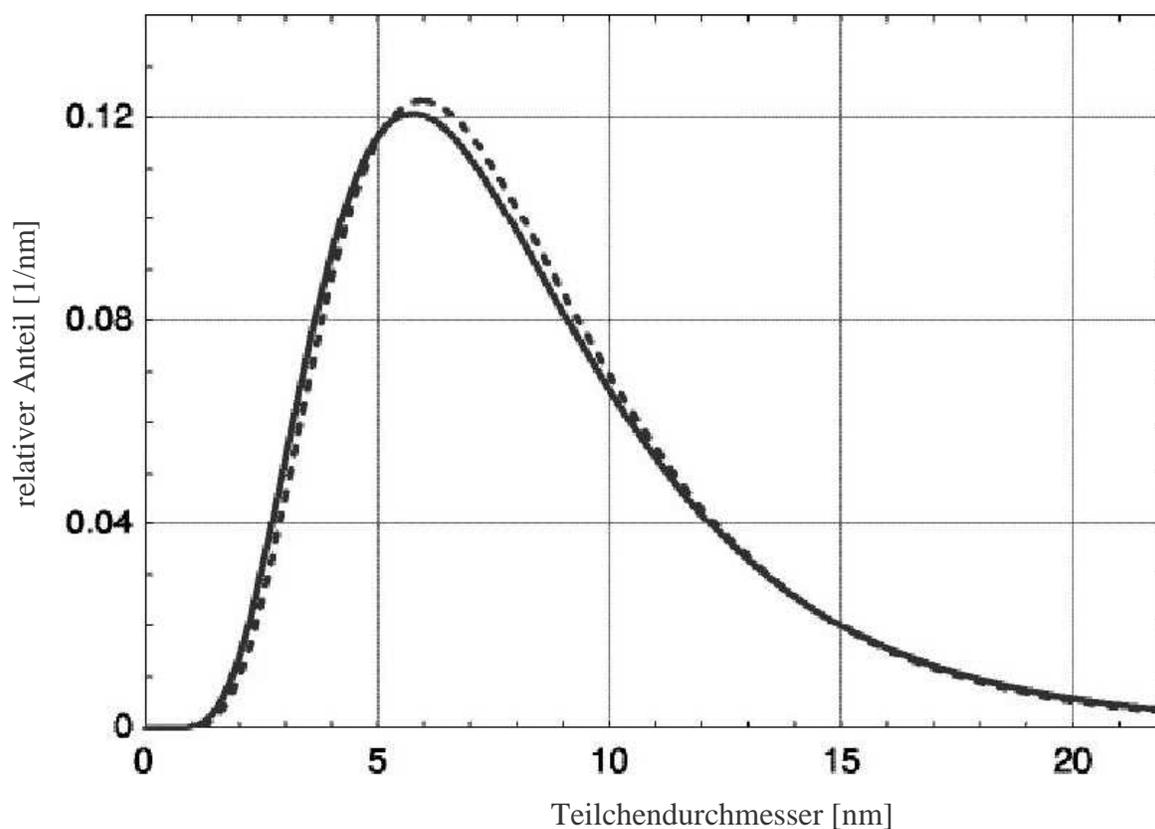


Abbildung 5.21: Log-Normalverteilung rekonstruiert anhand der Daten der Magnetisierungsmessungen bei Raumtemperatur der Probe, welche bei 570 °C für 7 h getempert wurde, vor (durchgezogen) und nach dem Auflösen der Glasmatrix (gestrichelt).

5.2.6 Elektronenmikroskopie

Um eine erste Übersicht zu erhalten, wie die erzeugten Kristalle in der Glasmatrix vorliegen, wurden einige Aufnahmen mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop angefertigt. In Abbildung 5.22 wird dies beispielhaft für die Probe 550C12h gezeigt.

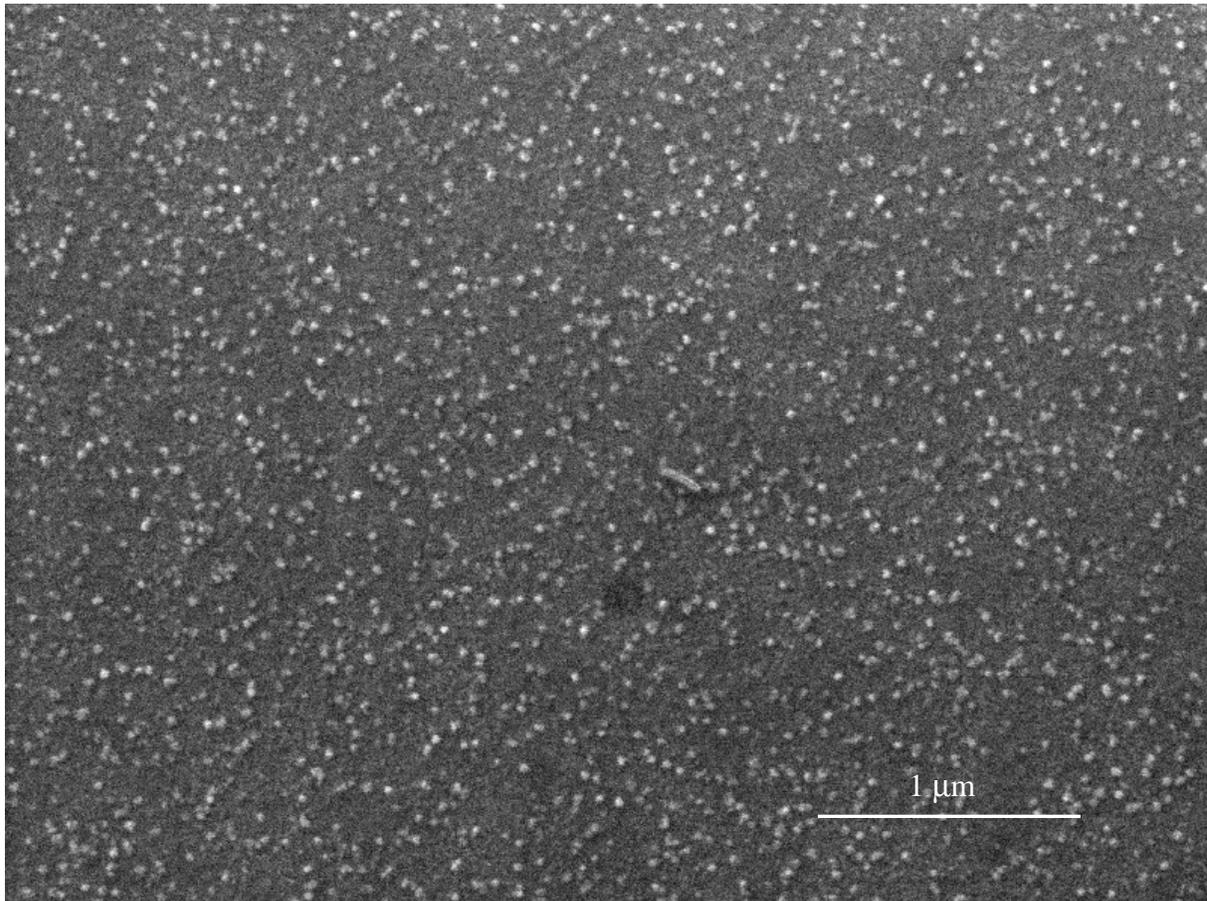


Abbildung 5.22: REM-Aufnahme der Probe 550C12h.

Es wurden von ausgewählten Proben der Temperreihe transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Damit sollten die Teilchengrößen, die aus den magnetischen Messungen und den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen erhalten wurden, überprüft werden. Abbildung 5.23 zeigt die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Probe, welche bei 570 °C für 24 h getempert wurde. Auf dieser Abbildung sind deutlich die entstandenen Kristalle in der Glasmatrix zu erkennen. Mit

Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms Optimas 6.2 wurden die Teilchengrößen der TEM-Aufnahme automatisch vermessen. Die Aufnahmen werden mit einem Filter bearbeitet und anschließend geglättet.

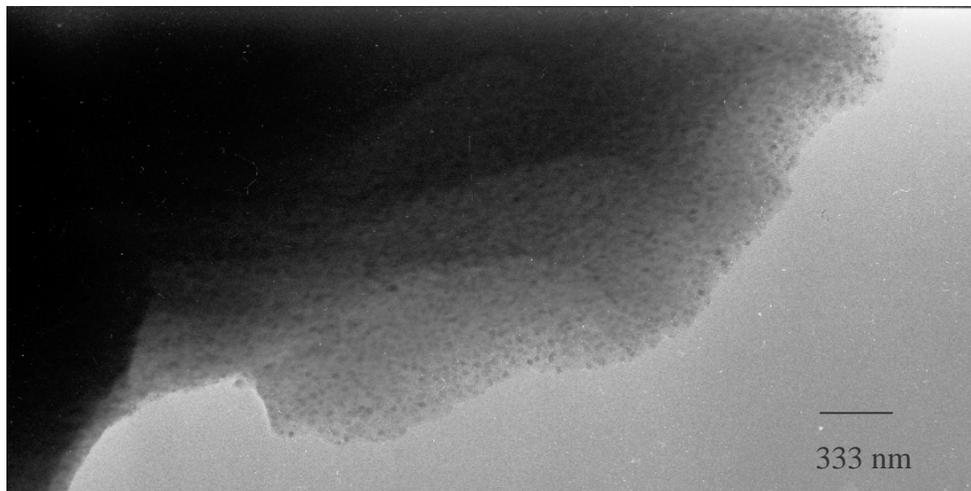


Abbildung 5.23: TEM-Aufnahme der Probe 570C24h.

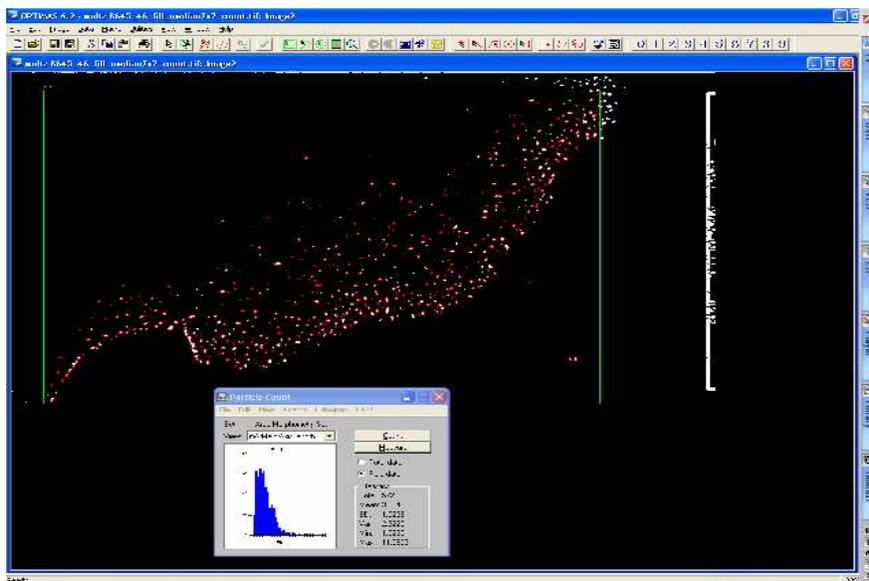


Abbildung 5.24: Auswertung der TEM-Aufnahme 570C24h.

Die vom Bildverarbeitungsprogramm erkannten Teilchen werden rot umrandet. Dies ist in Abbildung 5.24 gezeigt. Die erkannten Teilchen werden gezählt, vermessen und daraus die mittlere Teilchengröße bestimmt.

In den Abbildung 5.25 bis Abbildung 5.34 sind weitere transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von verschiedenen Proben der Temperreihe gezeigt. Das Bildverarbeitungsprogramm konnte nur die Teilchengrößen bei niedrigen Vergrößerungen bestimmen. Aber gerade bei hohen Vergrößerung ist auch ersichtlich, dass große Teilchen vorhanden sind, die teilweise nicht rund sind.

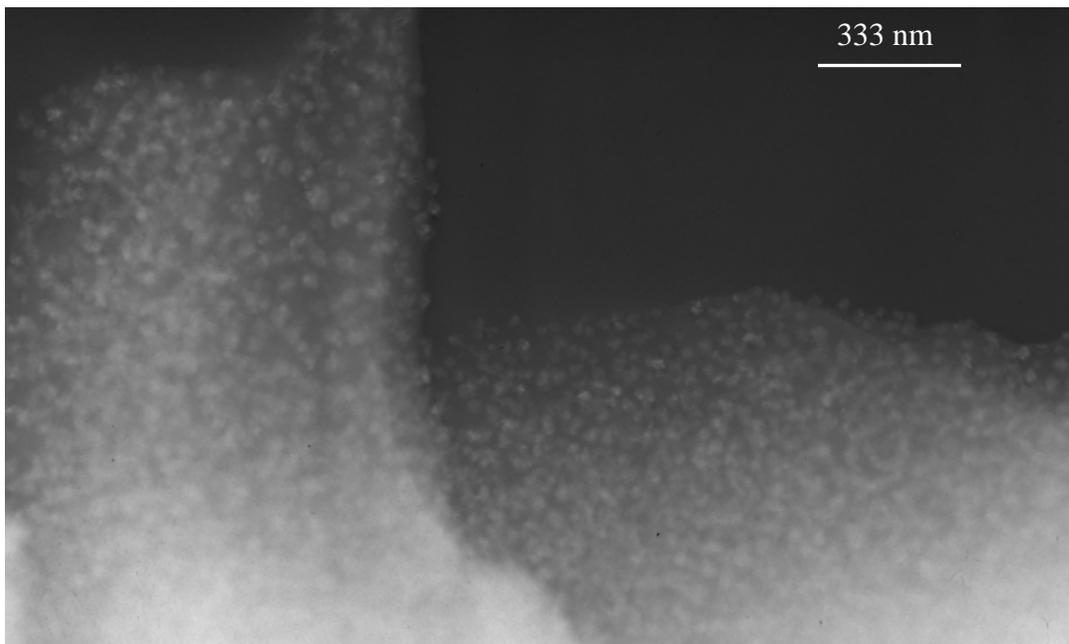


Abbildung 5.25: TEM-Aufnahme der Probe 550C6h.

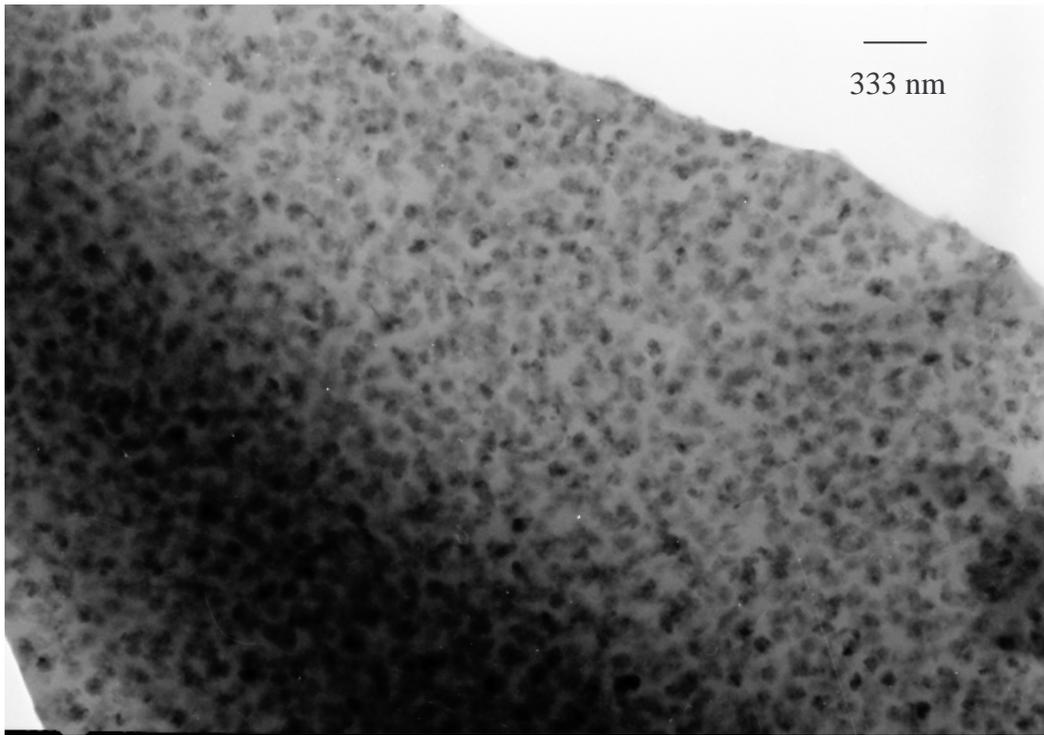


Abbildung 5.26: TEM-Aufnahme der Probe 550C12h.

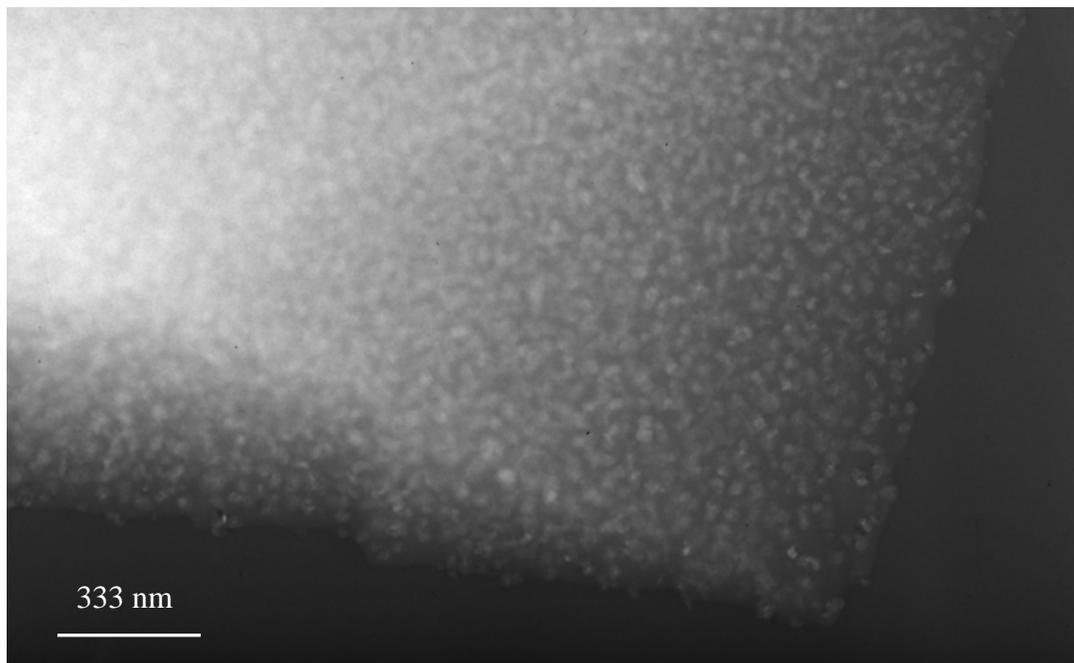


Abbildung 5.27: TEM-Aufnahme der Probe 550C24h.

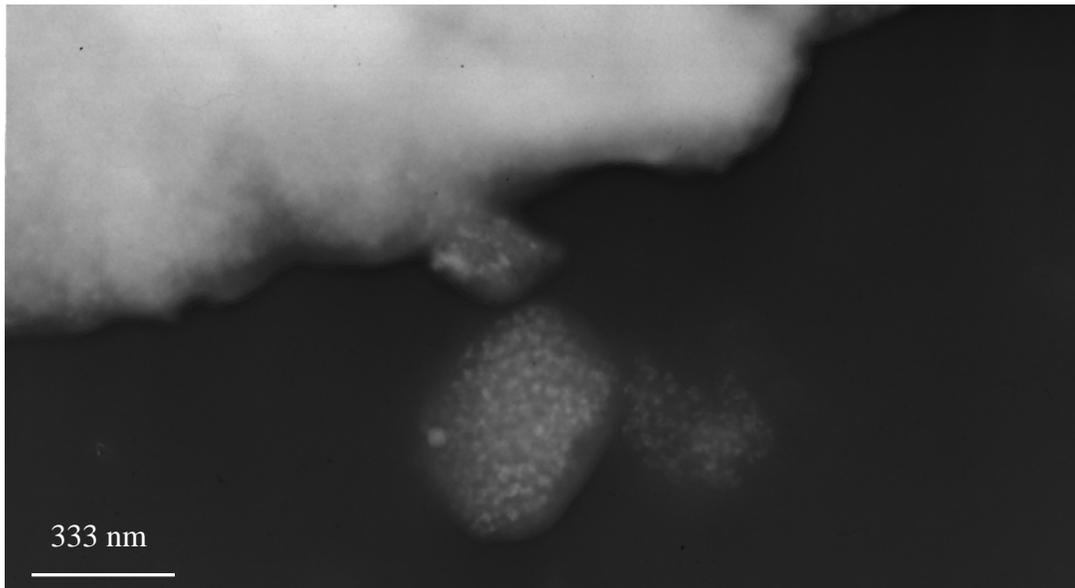


Abbildung 5.28: TEM-Aufnahme der Probe 550C48h.

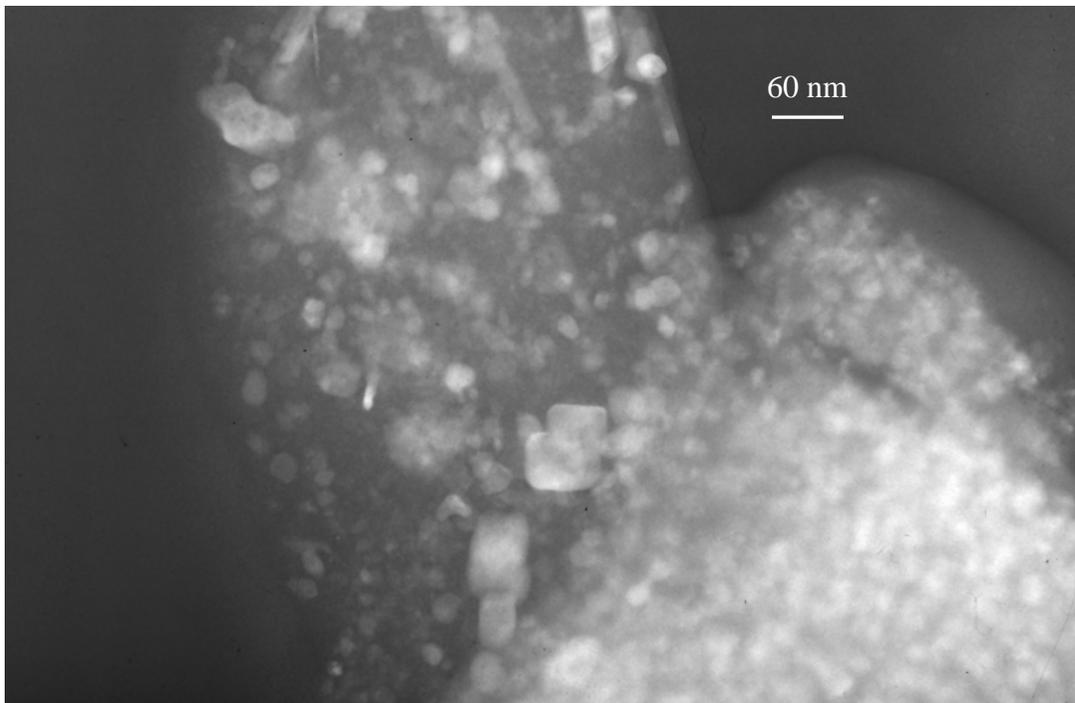


Abbildung 5.29: TEM-Aufnahme der Probe 550C48h.

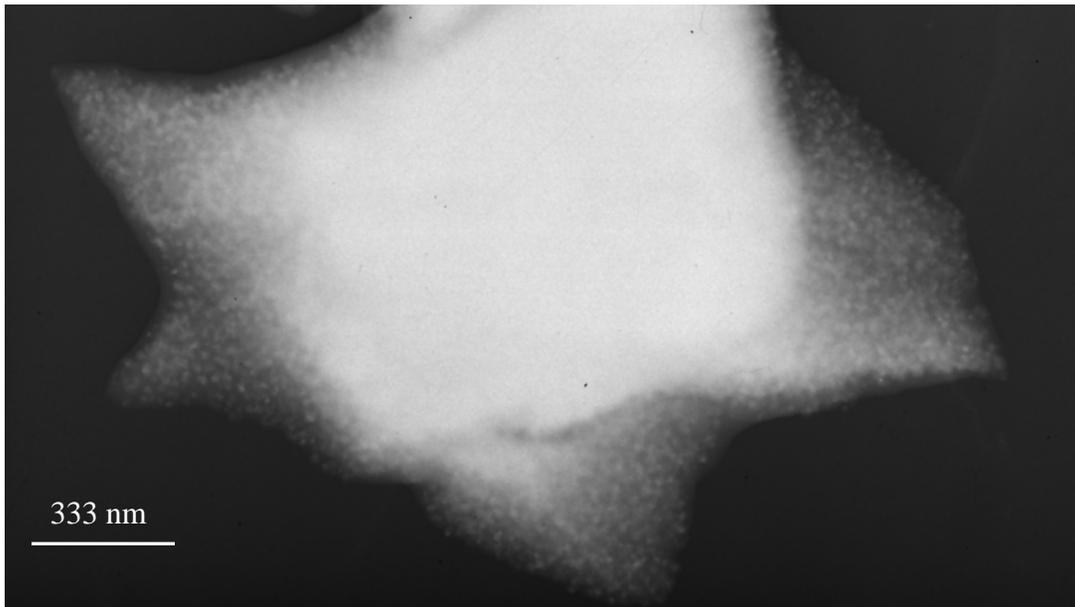


Abbildung 5.30: TEM-Aufnahme der Probe 570C7h.

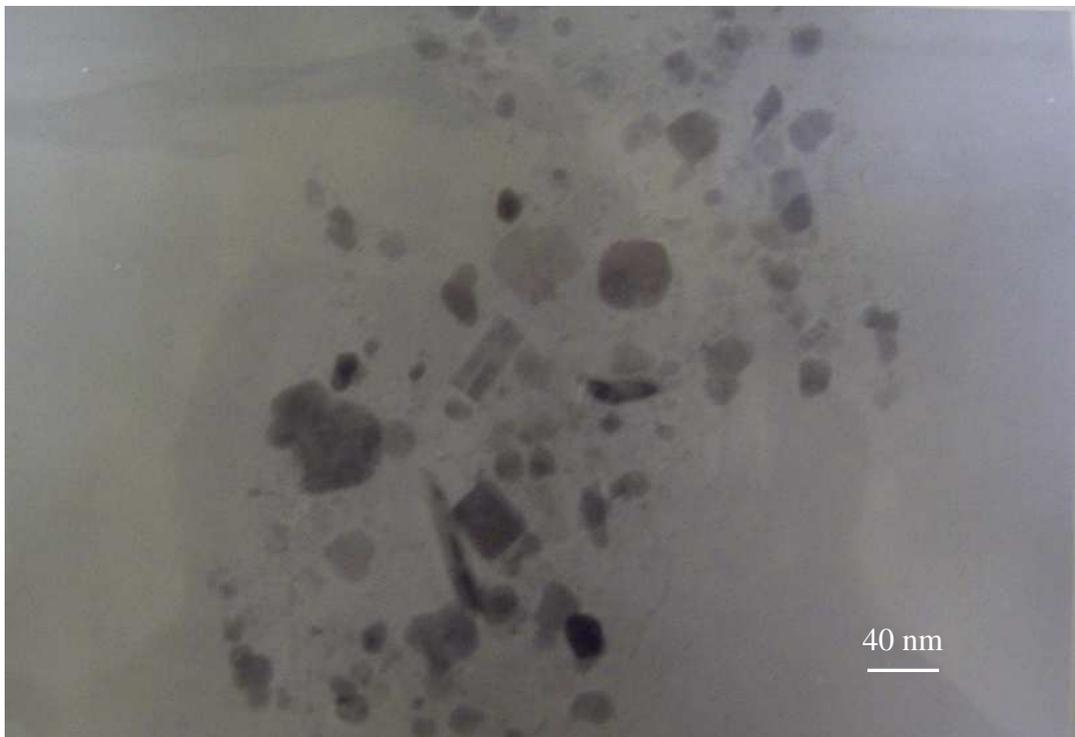


Abbildung 5.31: TEM-Aufnahme der Probe 570C7h.

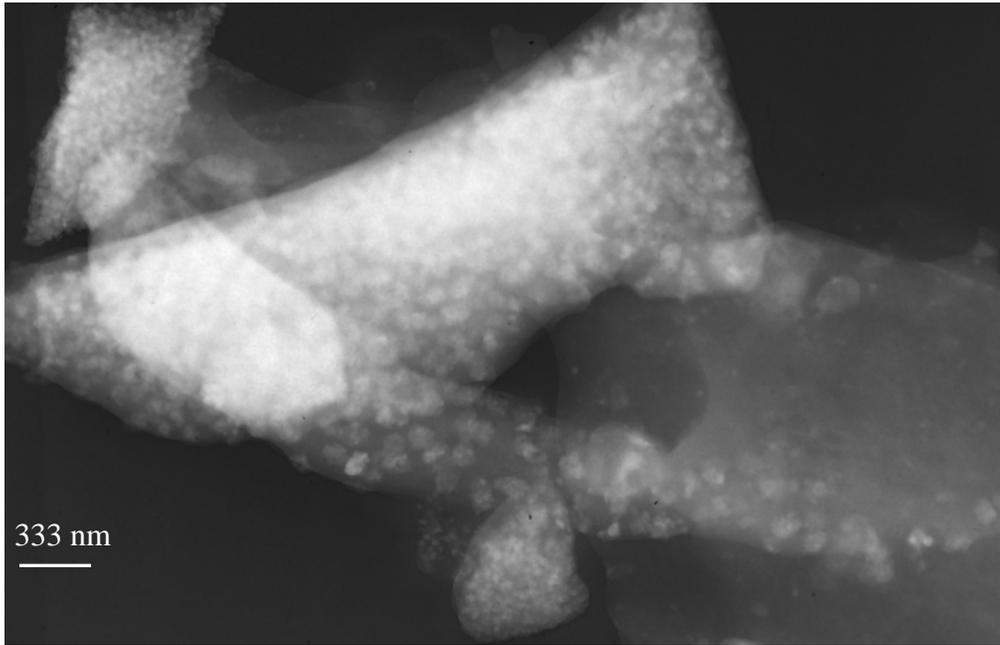


Abbildung 5.32: TEM-Aufnahme der Probe 570C12h.

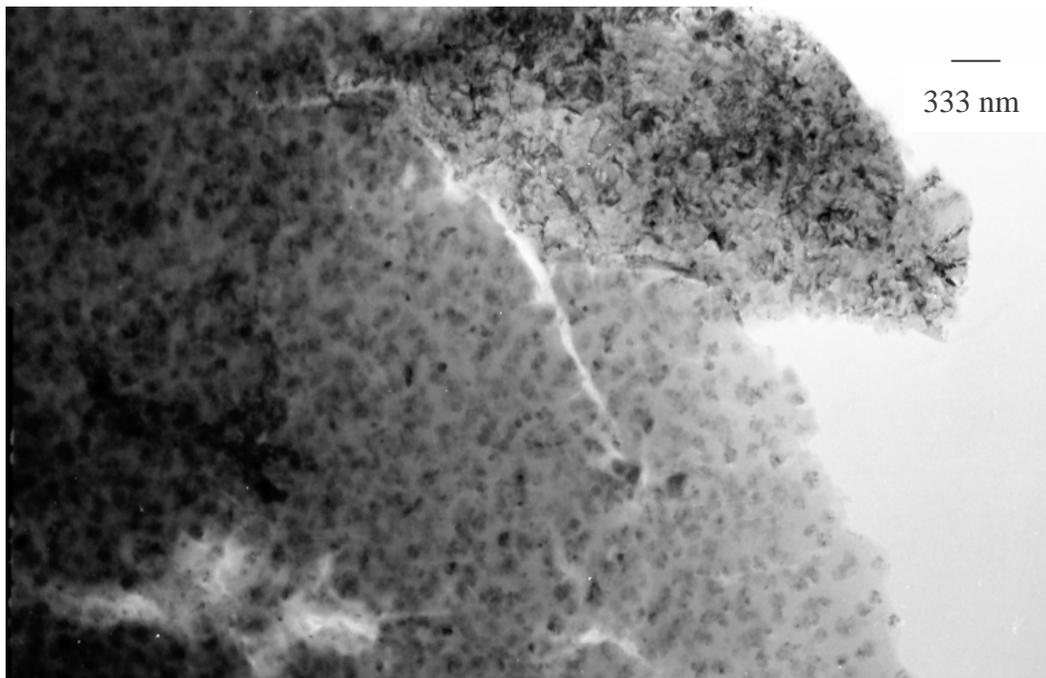


Abbildung 5.33: TEM-Aufnahme der Probe 570C48h.



Abbildung 5.34: TEM-Aufnahme der Probe 620C6h.

In Tabelle 5.4 sind die für die Proben der Temperreihe erhaltenen mittleren Teilchengrößen zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Mittlere Teilchengröße bestimmt aus den TEM-Aufnahmen.

Probenbezeichnung	Anzahl ausgewerteter Teilchen	mittlere Kristallgröße	bestimmt aus
550C6h	375	9 nm	Abbildung 5.25
550C12h	888	11 nm	Abbildung 5.26
550C24h	690	9 nm	Abbildung 5.27
550C48h	152	10 nm	Abbildung 5.28
570C7h	437	9 nm	Abbildung 5.30
570C12h	303	10 nm	Abbildung 5.32
570C24h	609	11 nm	Abbildung 5.23
570C48h	310	12 nm	Abbildung 5.33

Mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms konnte neben dem mittleren Teilchendurchmesser auch die Verteilung der Kristallgröße im Flake bestimmt werden. In Abbildung 5.35 ist die Teilchengrößenverteilung der gezählten Teilchen beispielhaft für die Probe 570C24h gezeigt.

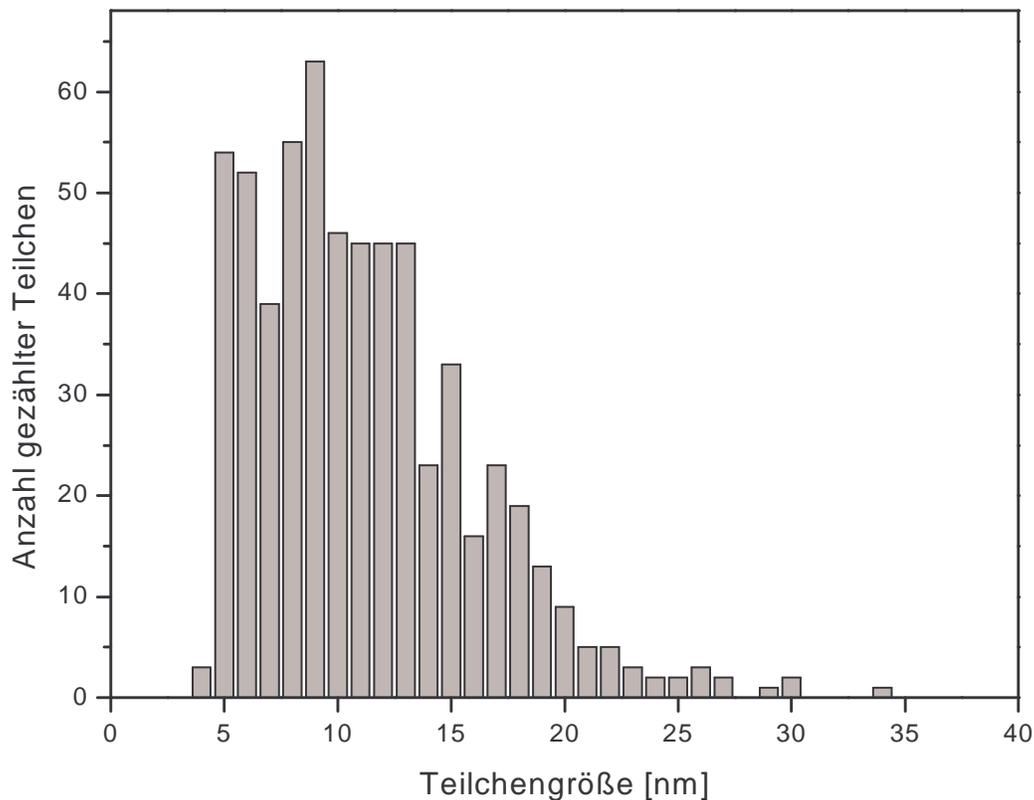


Abbildung 5.35: Aus den TEM-Aufnahmen bestimmte Verteilung der Kristallgrößen der Probe 570C24h.

In Abbildung 5.36 ist die Teilchengrößenverteilung bezogen auf den Teilchendurchmesser für die beiden Proben 550C6h und 570C7h dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit Erhöhung der Tempertemperatur von 550 auf 570 °C die Teilchen zu größeren Werten verschoben werden. Jedoch sind die Teilchen nur unwesentlich größer.

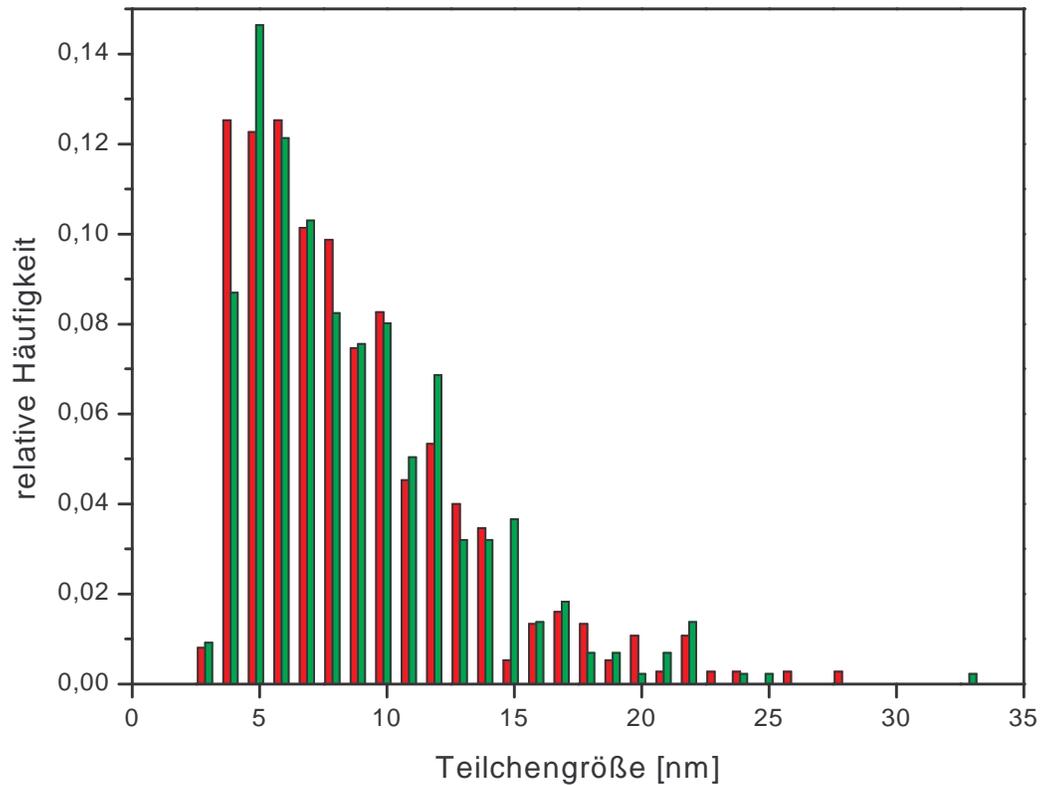


Abbildung 5.36: Teilchengrößenverteilung bezogen auf den Durchmesser der Proben 550C6h (rot) und 570C7h (grün).

Aus diesen TEM-Daten kann durch die Annahme, dass die Größe der Kristalle einer Log-Normalverteilung folgen, ein Fit durchgeführt werden [Ree 95], [Mar 98], [Kim 01]:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot \frac{1}{d} \cdot \exp\left(-\frac{\ln^2(d/d_1)}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Gleichung 5.9}$$

In Abbildung 5.37 ist dies beispielhaft für die Probe 570C7h dargestellt.

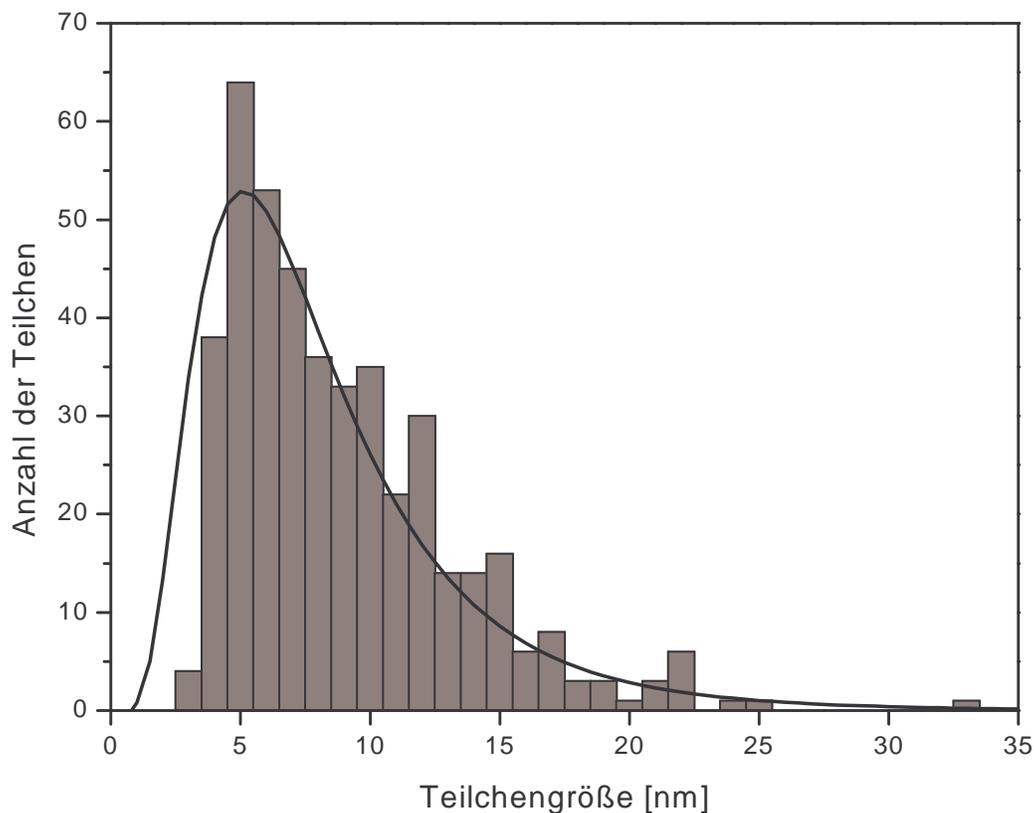


Abbildung 5.37: TEM-Histogramm Daten und Fit mit einer Log-Normalverteilungsfunktion für die Probe 570C7h.

Aus Abbildung 5.37 ist zu entnehmen, dass die aus den TEM-Aufnahmen erhaltenen Teilchengrößen gut mit einer Log-Normalverteilungsfunktion gefittet werden können.

Dies wurde für die Proben, welche bei 570 °C für 7, 12 und 24 h getempert wurden, durchgeführt. In Abbildung 5.38 sind die aus den TEM-Aufnahmen rekonstruierten Teilchengrößenverteilungen der Proben dargestellt. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass sich die Teilchengrößen nur unerheblich mit zunehmender Temperzeit bei einer Temperatur von 570 °C verändern.

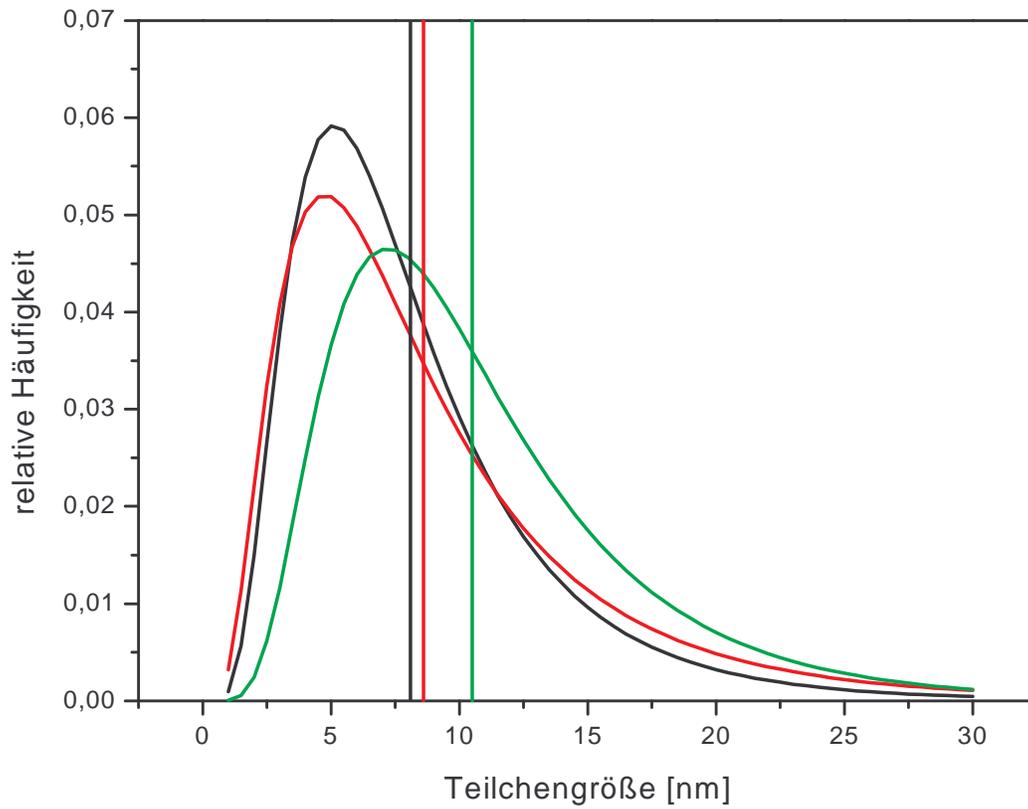


Abbildung 5.38: Aus den TEM-Aufnahmen rekonstruierte Log-Normalverteilung der Proben 570C7h (schwarz), 570C12h (rot) und 570C24h (grün), sowie die mittleren Teilchendurchmesser.

Die anhand von TEM-Aufnahmen bestimmten Log-Normalverteilungen wurden zur Charakterisierung der mittlere Teilchendurchmesser und die Breite der Verteilungen herangezogen, wobei die mittlere Teilchengröße:

$$\bar{d} = d_1 \cdot \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right)$$

Gleichung 5.10

und die Halbwertsbreite

$$FWHM = d_1 \cdot \exp(-\sigma^4) \cdot 2 \cdot \sinh(\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \ln 2}) \quad \text{Gleichung 5.11}$$

beträgt.

In Tabelle 5.5 sind die aus den Log-Normalverteilungsfunktionen erhaltenen mittleren Teilchengrößen und Halbwertsbreiten aufgelistet.

Tabelle 5.5: Mittlere Teilchengröße (d) und volle Breite bei halber Höhe (FWHM) erhalten aus den rekonstruierten Log-Normalverteilungen.

Tempertemperatur [°C]	Temperzeit [h]	d [nm]	FWHM [nm]
570	7	8	9
570	12	9	10
570	24	11	12

6 Diskussion

6.1 Charakterisierung des hocheisenhaltigen Glases

Aus den Röntgendiffraktogrammen der Glasproben, die zwischen den Kupferwalzen abgeschreckt wurden (vgl. Abbildung 5.2), wird deutlich, dass zumindest mit dieser Methode keine Kristalle nachweisbar sind. Damit ist die entwickelte Versuchsanlage geeignet ein Glas mit der Zusammensetzung $33,3 \text{ CaO} \cdot 4,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 17,1 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 44,7 \text{ B}_2\text{O}_3$ (mol%) herzustellen. Nach der Herstellung hocheisenhaltiger Gläser mussten geeignete Temperbedingungen gefunden werden, um einphasigen Magnetit auszukristallisieren. Deshalb wurde eine DTA des Glases aufgenommen (siehe Abbildung 5.5), bei der zwei exotherme Peaks erkennbar sind. Mit Hilfe des Röntgendiffraktogramms der bei $580 \text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Probe konnte nachgewiesen werden, dass der erste exotherme Peak (ca. $580 \text{ }^\circ\text{C}$) der Kristallisation von Magnetit und der zweite Peak (ca. $685 \text{ }^\circ\text{C}$) wahrscheinlich der Oxidation des Magnetits und der Entstehung einer Calcium-Borat-Phase (vgl. Kurve 5 in Abbildung 5.10) zugeordnet werden kann. Deshalb wurde entschieden, das hergestellte Glas bei Temperaturen von 550 , 570 , 580 , 600 und $620 \text{ }^\circ\text{C}$ zu tempern.

Der Einfluss der Dauer des Einleitens von Stickstoff bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ auf das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Es ist zunächst eine deutliche Zunahme des Fe^{2+} -Gehalts mit zunehmender Dauer zu beobachten. Jedoch nähert sich das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis nach einer Dauer von ca. 6 h einer Sättigung an. Demnach kann unter den gegebenen Bedingungen mit weiter zunehmender Zeit keine deutliche Verschiebung des Redoxgleichgewichts in Richtung Fe^{2+} erreicht werden. Deshalb wurde bei der Herstellung der Gläser für die Temperreihe bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ für 6 h Stickstoff über die Schmelze eingeleitet. Aus Abbildung 5.4 wird deutlich, dass davon ausgegangen werden kann, dass nahezu das gleiche $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxverhältnis in der gesamten Schmelze eingestellt werden konnte.

6.2 Charakterisierung der Teilchenart

Zur Identifikation der Kristallphasen wurden nasschemische Analysen, Röntgendiffraktometrie, temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung sowie Raman-Spektroskopie angewandt.

Die nasschemischen Analysen der für die Temperreihe hergestellten Gläser weisen ein $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von ca. 1:9 auf. Daraus lässt sich schließen, dass zumindest kein stöchiometrisch reiner Magnetit mit einem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von 1:2 hergestellt werden konnte.

Das Röntgendiffraktogramm der Probe, welche bei 570 °C für 7 h getempert wurde, zeigt keine charakteristischen Reflexe von Hämatit. Die gleichen Ergebnisse wurden auch für die Proben, welche bei 550, 570, 580, 600 °C getempert wurden, erreicht. Nur bei der Probe, welche bei 620 °C getempert wurde, ist mit der Röntgendiffraktometrie neben einer Calcium-Borat-Phase auch ein erheblicher Anteil an Hämatit nachgewiesen worden. Daraus wurde deutlich, dass die Tempertemperatur 600 °C nicht überschritten werden darf, um einphasigen Magnetit herzustellen.

Aus Abbildung 5.7 ist auch zu erkennen, dass als Kristallphasen nur Magnetit und/oder Maghemit detektiert wurden. Jedoch liegen die 2 theta-Werte dieser beiden Kristallstrukturen so nah beieinander (Maghemit ist gegenüber Magnetit ein wenig zu größeren 2 theta-Winkeln verschoben), dass sie röntgendiffraktometrisch nur schwierig unterschieden werden können. In Abbildung 6.1 ist ein Ausschnitt aus dem Röntgendiffraktogramm der bei 570 °C für 7 h getemperten Probe aus Abbildung 5.7 gezeigt. Selbst bei großen 2 theta-Werten, bei denen die charakteristischen Werte von Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ relativ weit auseinander liegen, ist eine Unterscheidung nicht möglich.

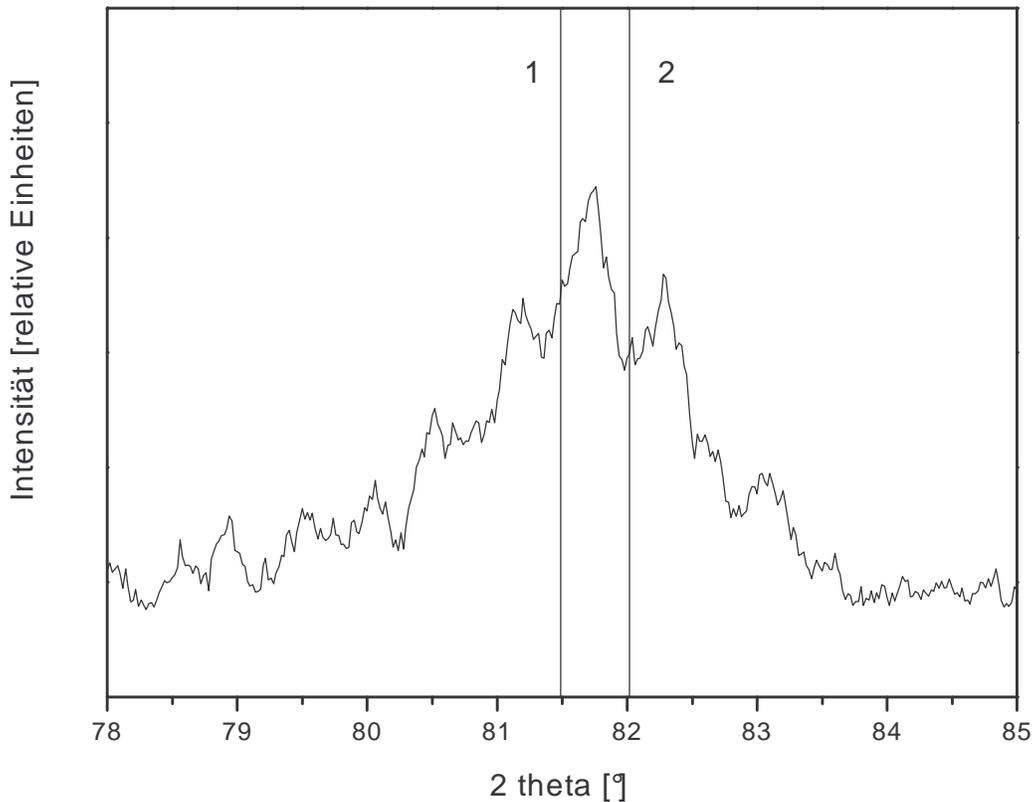


Abbildung 6.1: Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms der Probe, welche bei 570 °C für 7 h getempert wurde, mit den charakteristischen Werten von Magnetit (1) und Maghemit (2).

Die Unterscheidung der Reflexe wird durch die vorhandene Glasphase und die kleine Teilchengröße und der daraus resultierenden Verbreiterung der Röntgensignale zusätzlich erschwert. Auch in der Literatur ([Cor 96], [Sch 00], [Str 01], [Liu 03], [Har 03], [Tan 03]) wird dieses Problem mehrfach diskutiert.

Nur ein Röntgensignal kann nicht dem Magnetit bzw. Maghemit zugeordnet werden. Es tritt bei einem 2 theta-Wert von ca. 41 ° (bezogen auf $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Strahlung) auf. In Abbildung 5.8 ist deswegen das Röntgendiffraktogramm der getemperten Probe mit dem eines Magnetit-Rohstoffs verglichen worden. Auch im Röntgendiffraktogramm des Magnetit-

Rohstoffs wird dieses Signal detektiert. In Abbildung 5.9 ist darum zusätzlich das Diffraktogramm der Probe 580C6h mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung vermessen worden. Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass der mit der $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung detektierte Reflex bei ca. $14,5^\circ$ (umgerechnet auf die 2 theta-Werte für $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung) nicht mit der $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung auftritt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich in diesem Fall um kein von einer Kristallphase stammendes Signal handelt. Fluoreszenzstrahlung könnte die Ursache für das bei der $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung zusätzlich auftretende Signal sein.

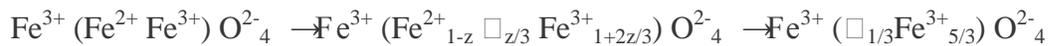
Die Curie-Temperatur der getemperten Probe 570C7h wurde durch temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen bestimmt. In der Literatur wird die Curie-Temperatur von Magnetit mit ca. $580\text{-}585^\circ\text{C}$ angegeben [Kin 91], [Cor 96], [Oor 99], [Har 02]. Die Messung der Curie-Temperatur von Maghemit ist schwierig, da Maghemit bereits unterhalb der Curie-Temperatur in Hämatit umgewandelt wird. Jedoch liegen die in der Literatur berichteten Umwandlungstemperaturen zwischen ca. 250 und 900°C und sind stark abhängig von der Herstellungsart [Boe 01]. Es wurde abgeschätzt, dass die Curie-Temperatur von Maghemit zwischen 547 und 770°C liegt [Cor 96], [Oor 99], [Boe 01], [Har 02]. Im Allgemeinen wird jedoch davon ausgegangen, dass die Curie-Temperatur von Maghemit größer als die von Magnetit ist [Hie 03]. Die temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen der getemperten Probe zeigen ein für Magnetit typisches Verhalten. Die Curie-Temperatur beträgt 553°C und liegt damit ca. 32 K unter den Werten aus der Literatur für Magnetit mit großen Teilchengrößen. Diese etwas kleinere Curie-Temperatur könnte durch den zunehmenden Einfluss von Oberflächeneffekten mit abnehmender Teilchengröße erklärt werden. Austauschwechselwirkungen an der Teilchenoberfläche könnten unterdrückt sein, da das nächste benachbarte magnetische Moment fehlt [Kne 62]. Eine weitere Ursache für die Abweichung der erhaltenen Curie-Temperatur könnte auch die Abweichung von der idealen Stöchiometrie von Magnetit sein. Nach den nass-chemischen Analysen konnte kein reiner Magnetit hergestellt werden. Jedoch ist die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Teilchengröße und von der Anordnung der Kationen und Leerstellen noch nicht vollständig geklärt [Boe 01]. Kurve 2 in Abbildung 5.18 zeigt die Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur während des Abkühlens. Die Werte beim Aufheizen und Abkühlen sind innerhalb der Fehlergrenzen

gleich. Somit findet bei einer Temperatur von 600 °C noch keine Phasenumwandlung des Magnetits zu Hämatit statt.

Aus Abbildung 5.16 wird ersichtlich, dass die aus der Raman-Spektroskopie erhaltenen Banden gut mit den aus der Literatur entnommenen Werten von Magnetit übereinstimmen. Die Lage der Banden von Magnetit und Maghemit liegen weit genug auseinander, um beide Phasen relativ gut unterscheiden zu können [Cor 96], [Tan 03]. Das Raman-Spektrum des Magnetit-Rohstoffs stimmt auch gut mit den Spektren der getemperten Proben überein. Da kein Maghemit-Rohstoff zur Verfügung stand, konnten die Spektren der getemperten Proben nicht mit den Banden des Maghemit-Rohstoffs verglichen werden. Mit den Raman-Spektren konnte außerdem gezeigt werden, dass kein Hämatit gebildet wurde. Nach dem Tempern wurden die Kristalle durch Auflösen der Glasmatrix in Essigsäure freigesetzt. In Abbildung 5.17 sind die Raman-Spektren einer getemperten Probe, vor und nach dem Auflösen der Glasmatrix miteinander verglichen worden. Die Bande bei ca. 505 nm zeigt, dass nach dem Auflösen der Glasmatrix Maghemit vorhanden ist. Die intensivste Bande ist deutlich breiter ausgeprägt, so dass es nicht möglich ist zwischen Magnetit und Maghemit zu unterscheiden. Durch das Auflösen der Glasmatrix in Essigsäure wird zumindest ein Teil des Magnetits zu Maghemit umgewandelt. Ob die Kristalle vollständig oder nur an der Oberfläche oxidiert wurden, kann nicht beurteilt werden. Jedoch kann aus diesen Spektren gesagt werden, dass relativ gut zwischen Magnetit und Maghemit unterschieden werden kann.

Aus den bisherigen Aussagen kann gesagt werden, dass aus dem abgeschreckten Glas durch anschließende Temperaturbehandlungen eine Magnetit-nahe Kristallphase auskristallisiert werden konnte. Über die genaue Zusammensetzung der entstandenen Kristallphase kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie und der temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen zeigen, dass eine Magnetit-nahe Zusammensetzung hergestellt wurde. Jedoch zeigt die nasschemische Analyse, dass vor dem Auflösen der Glasmatrix kein stöchiometrischer Magnetit hergestellt wurde. Dafür, dass eine Magnetit-nahe Kristallphase auskristallisiert wurde, spricht auch die Farbe der gemörserten Flakes. Die Farbe kann auch als Kriterium zur

Unterscheidung der verschiedenen Eisenoxidphasen herangezogen werden. Magnetit ist schwarz; Maghemit dagegen rot bis braun [Cor 91], [Cor 96]. Die gemörserten Pulver der für die Temperreihe hergestellten Proben waren schwarz. Nur die Probe, welche bei 620 °C hergestellt wurde, zeigte eine rötlich-braune Färbung aufgrund des gebildeten Hämatits. Die Pulver gemörselter Flakes von Proben, bei denen die Reduktionszeit deutlich kürzer war, waren dagegen braun. Die Zusammensetzung der Kristallphase vor und nach dem Auflösen der Glasmatrix liegt zwischen den theoretischen Zusammensetzungen von Magnetit und Maghemit [Boe 01]:



mit $0 < z < 1$, \square : Leerstelle.

Während des AuflöSENS der Glasmatrix kommt es zur Oxidation der Fe^{2+} -Ionen und die Zusammensetzung verschiebt sich Richtung Maghemit. Zwischen stöchiometrischem Magnetit und Maghemit existieren feste Lösungen, d. h. es kann zu einem gleitenden Übergang zwischen den beiden Zusammensetzungen kommen [Fei 59], [Egg 62], [Cor 96], [Sch 96]. Dies ist wichtig, da kleine Magnetit-Teilchen zu solchen Verbindungen an Luft schon bei Raumtemperatur oxidieren [Sch 96], [Smi 02]. Die Umwandlung von Magnetit in Maghemit oder einer Zwischenstufe erfolgt topotaktisch [Fei 59], [Cor 96], [Tan 03]. Bei topotaktischen Reaktionen bleibt die Kristallstruktur erhalten und es ändert sich nur die chemische Zusammensetzung. Bei der Umwandlung von Magnetit in Maghemit kommt es zu einer stetigen Verschiebung eines eisenreicheren zu einem eisenärmeren Spinellgitter. Die an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffmoleküle gehen nach Aufnahme von Elektronen in O^{2-} -Ionen über, die an der Oberfläche dem Gitter angelagert werden. Die Elektronen werden durch die Oxidationsreaktion $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ geliefert. Die Eisenkationen sind nur ungefähr halb so groß wie die Sauerstoffionen. Deshalb sind diese beweglicher und gelangen durch Diffusion aus dem Inneren an die Oberfläche. Die zwischen den angelagerten O^{2-} -Ionen entstehenden Kationenlücken werden durch Nachrücken der Eisenionen aus dem Inneren besetzt [Fei 59]. Mit einem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von ca. 1:9 (aus den nasschemischen Analysen) kann theoretisch bei einer Einwaage von 34 Masse % Fe_2O_3 ca. 10 Masse % stöchiometrischer Magnetit auskristallisiert werden. Allerdings wurden nach

den magnetischen Messungen ca. 17 Masse % erhalten. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass kein reiner Magnetit erhalten wurde.

Die Bildung von Hämatit wurde mittels der Röntgendiffraktometrie und der Raman-Spektroskopie nicht nachgewiesen und kann deshalb ausgeschlossen werden. Damit ist ein wesentlicher Teil der Zielstellung erreicht worden. Da es zu einer Oxidation während des Auflösens kommt, ist es für den späteren Anwendungszweck nicht relevant, ob die gebildeten Kristalle in der Glasmatrix eine Magnetit- oder eine Maghemit-nahe Zusammensetzung aufweisen.

6.3 Teilchengröße und Kristallitgrößenverteilung

Die Teilchengröße wurde aus den Röntgendiffraktogrammen, den magnetischen Messungen und aus den TEM-Aufnahmen bestimmt.

Charakteristisch für superparamagnetische Teilchen zeigen die Magnetisierungsschleifen ferromagnetisches Verhalten mit nur einer geringen Hysterese. Die kleinste Teilchengröße bei der gleichen Probe wurde mit den magnetischen Messungen berechnet. Das liegt daran, dass bei den magnetischen Messungen nur der magnetische Anteil der Teilchen berücksichtigt wird. Allerdings bestehen magnetische Nanoteilchen aus einem magnetischen Kern und einer nicht magnetischen Totschicht [Lem 99], [Mor 00], [Tar 03]. Bei den TEM-Aufnahmen und bei den röntgendiffraktometrischen Messungen wird diese Totschicht jedoch berücksichtigt.

Die Teilchengröße und der Anteil an Magnetit in den getemperten Flakes, wie sie aus den magnetischen Messungen (VSM) und aus den Röntgendiffraktogrammen (XRD) bestimmt wurden, sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

In Abbildung 6.2 sind die Teilchengröße und der Anteil an Magnetit für die für unterschiedliche Zeiten bei 550 °C getemperten Proben dargestellt. Sowohl die aus den magnetischen Messungen als auch die aus den Röntgendiffraktogrammen und TEM-Aufnahmen bestimmten Teilchengrößen ändern sich im Rahmen des Fehlers nicht. Jedoch steigt der Anteil des Magnetits mit zunehmender Temperzeit im Glas deutlich an. Mit zunehmender Zeit wachsen demnach die Teilchen kaum, jedoch bilden sich immer neue Kristalle. Der Anteil an Magnetit ist jedoch auch nach 48 h immer noch kleiner als bei der Probe 570C7h (siehe Tabelle 5.2).

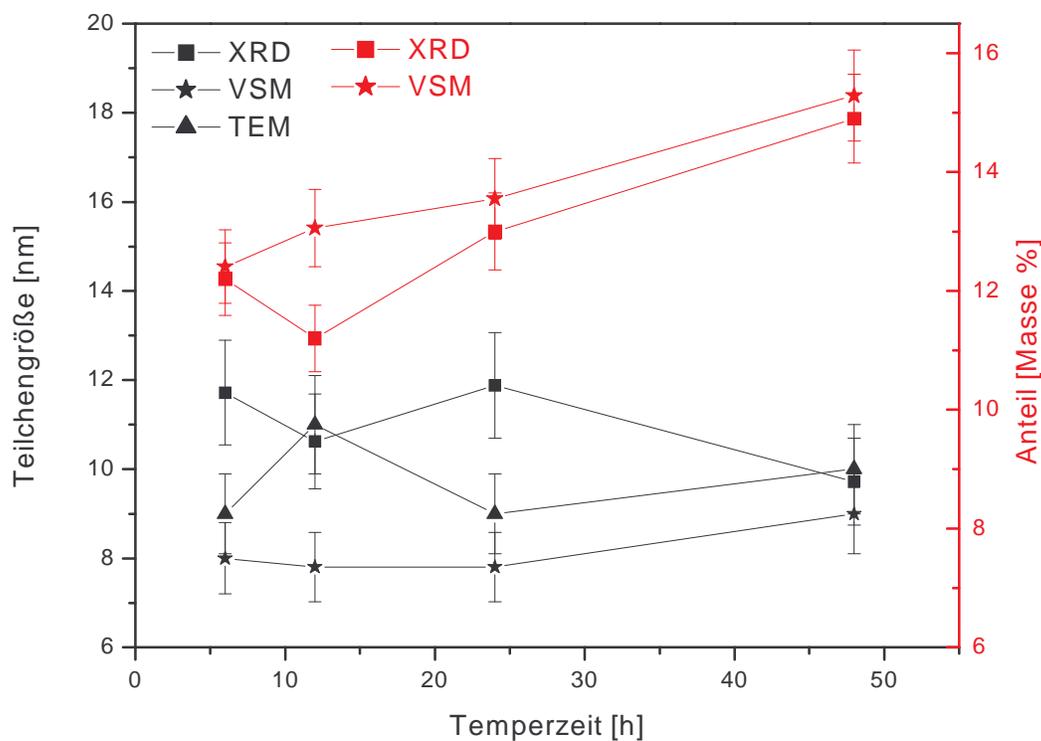


Abbildung 6.2: Teilchengröße und Anteil an Magnetit der bei 550 °C für unterschiedliche Zeiten getemperten Proben, bestimmt mit der Röntgendiffraktometrie (XRD), aus magnetischen Messungen (VSM) und aus TEM-Aufnahmen.

In Abbildung 6.3 sind die Teilchengröße und der Anteil an Magnetit der für unterschiedliche Zeiten bei 570 °C getemperten Proben dargestellt. Die Teilchengröße nimmt

wiederum nur unwesentlich mit zunehmender Temperzeit zu, bzw. bleibt im Rahmen des Fehlers konstant. Der Anteil an Magnetit im Glas bleibt im Gegensatz zu den bei 550 °C getemperten Proben unabhängig von der Temperzeit und von der Messmethode annähernd konstant. Nur die Probe, welche für 24 h getempert wurde, zeigt bei den magnetischen Messungen eine deutliche Abweichung.

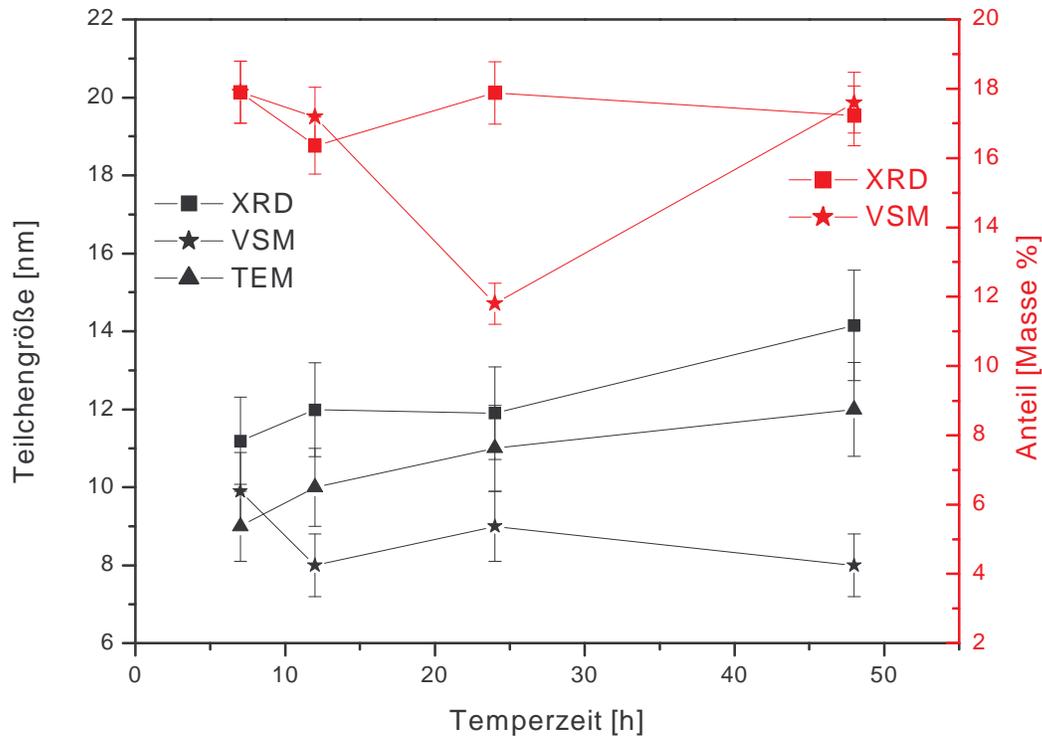


Abbildung 6.3: Teilchengröße und Anteil an Magnetit der bei 570 °C für unterschiedliche Zeiten getemperten Proben, bestimmt mit der Röntgendiffraktometrie (XRD), aus magnetischen Messungen (VSM) und aus TEM-Aufnahmen.

In Abbildung 6.4 ist die Abhängigkeit der Teilchengröße und des Anteils an Magnetit von der Tempertemperatur (Temperzeit 6 h) gezeigt.

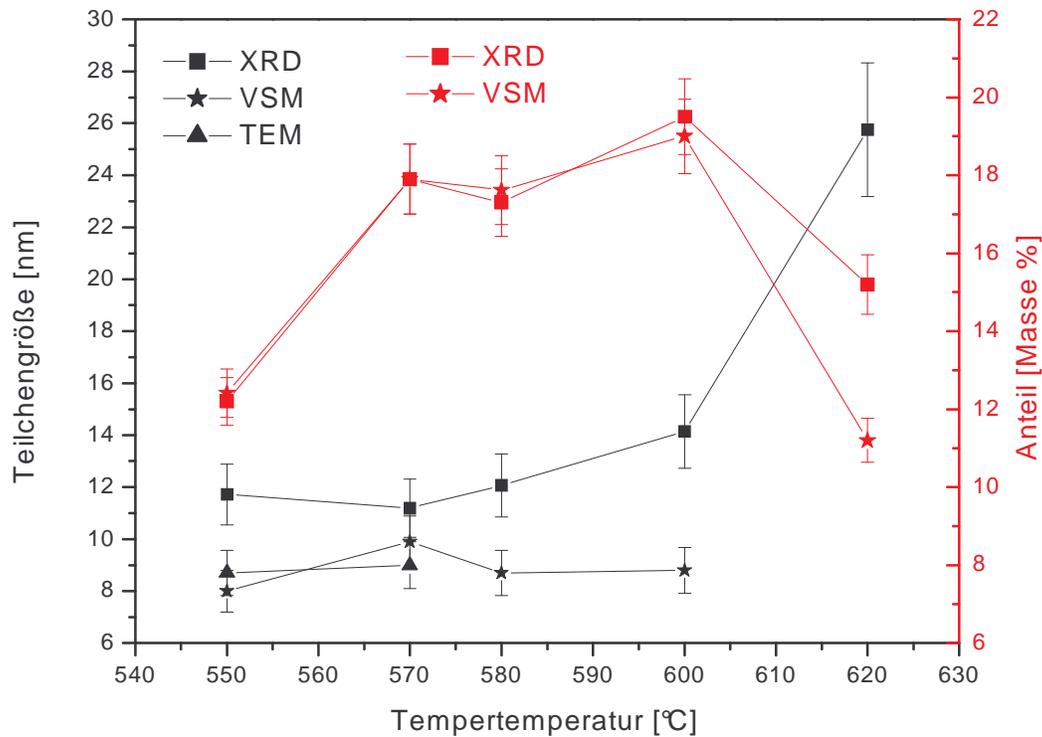


Abbildung 6.4: Teilchengröße und Anteil an Magnetit der für 6 h bei unterschiedlichen Tempertemperaturen getemperten Proben, bestimmt mit der Röntgendiffraktometrie (XRD), aus magnetischen Messungen (VSM) und aus TEM-Aufnahmen.

Die Teilchengröße steigt mit zunehmender Tempertemperatur geringfügig an. Bei geringen Tempertemperaturen (550 °C bis 580 °C) bleibt die Teilchengröße sogar innerhalb des Fehlers konstant. Bei größeren Tempertemperaturen steigt die Teilchengröße nach den Röntgendiffraktogrammen deutlich an. Die Teilchengröße bleibt jedoch bei den magnetischen Messungen annähernd konstant. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei hohen Tempertemperaturen schon große Teilchen im Glas vorhanden sind. Da Teilchen größer als ca. 30 nm nicht mehr superparamagnetisch sind, kann die Teilchengröße mit magnetischen Messungen nicht mehr korrekt bestimmt werden. Für die Probe 620C6h konnte die Teilchengröße aus den magnetischen Messungen nicht bestimmt werden, da

neben Magnetit auch andere Phasen gebildet wurden (vgl. Abbildung 5.10) und somit eine Auswertung nicht möglich war.

Die aus den magnetischen Messungen bestimmten Anteile an Magnetit der bei unterschiedlichen Temperaturen für 6 h getemperten Proben stimmen qualitativ gut mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie überein. Bei der Erhöhung der Temperatur von 550 °C auf 570 °C steigt die Teilchengröße nur geringfügig an, bzw. bleibt annähernd konstant. Der Anteil an Magnetit steigt jedoch deutlich an. Bei einer Tempertemperatur von 580 °C verändert sich die Teilchengröße bzw. der Anteil des Magnetits im Glas im Vergleich zu der bei 570 °C getemperten Probe im Rahmen des Fehlers nicht. Bei der Erhöhung der Tempertemperatur auf 600 °C nehmen die Teilchengröße und der Anteil an Magnetit wieder zu. Bei einer Tempertemperatur von 620 °C bilden sich neben Magnetit auch andere Kristallphasen. Es kommt zur Oxidation des Magnetits. Dies zeigt sich in der Abnahme des Anteils an Magnetit im Glas. Die Teilchengröße steigt weiter an, was darauf hinweist, dass zuerst die kleinen Teilchen in Hämatit umgewandelt werden.

Die optimale Tempertemperatur sowohl in Bezug auf die mittlere Teilchengröße, als auch in Bezug auf den Anteil an Magnetit im Glas liegt im Bereich von 570 bis 580 °C. Bei kleineren Tempertemperaturen ist der Anteil an Magnetit relativ gering, so dass die Ausbeute nicht groß genug ist. Bei höheren Temperaturen kann keine deutliche Steigerung der Ausbeute erreicht werden und es kommt zur Oxidation des Magnetits.

Insgesamt stimmen die ermittelten Teilchengrößen und Anteile an magnetischen Phasen aus der Röntgendiffraktometrie, den magnetischen Messungen und den TEM- Aufnahmen gut überein.

Auffällig ist, dass der Einfluss der Temperzeit kaum einen Einfluss auf die mittlere Teilchengröße hat und der Einfluss der Tempertemperatur ebenfalls gering ist.

Aus den TEM-Aufnahmen wird deutlich, dass die Magnetit-Teilchen als isolierte Teilchen in der Glasmatrix auftreten. Deswegen können die Glastransformationstemperaturen der getemperten Proben auf die Glasmatrix bezogen werden. Wie aus Tabelle 5.1 ersichtlich, steigen die Glastransformationstemperaturen der getemperten Proben mit zunehmender Tempertemperatur an. Dieser Effekt wird durch den Anstieg der Magnetit-Kristallphase mit zunehmender Tempertemperatur ausgelöst. Dies ist in Abbildung 6.5 gezeigt, wo die Glastransformationstemperaturen der bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Proben gegen die Magnetitkonzentration aufgetragen sind.

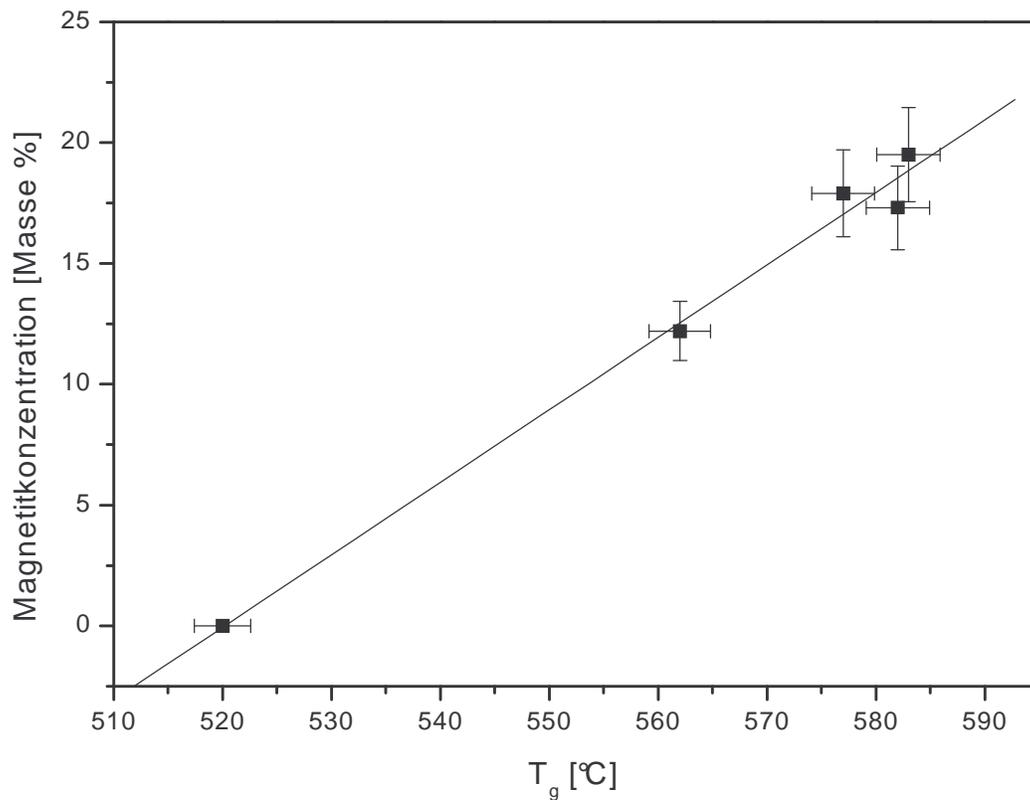


Abbildung 6.5: Glastransformationstemperatur T_g der für 6 h getemperten Proben als Funktion der Magnetitkonzentration (aus den Röntgendaten).

Es ist eine lineare Korrelation innerhalb des Fehlers zu beobachten. Das bedeutet, dass die Glastransformationstemperatur mit abnehmender Eisenkonzentration der Glasmatrix

ansteigt. Während der Kristallisation des Magnetits ändert sich die Zusammensetzung der Glasphase in der Nähe des Kristalls. Die Eisenkonzentration sinkt und die Viskosität steigt. Die Kristalle wachsen und eine weitere Verringerung der Eisenkonzentration in der Nähe des Kristalls führt zu einer weiteren Erhöhung der Viskosität. Da die Diffusion und dadurch das Kristallwachstum stark von der Viskosität beeinflusst werden, verlangsamt sich das weitere Kristallwachstum. Erreicht die Viskosität einen Wert von ungefähr 10^{13} dPa·s, ist die Glastransformationstemperatur um den Kristall ungefähr so groß wie die angewendete Tempertemperatur. Dann wächst der Kristall nicht mehr weiter. Deshalb ist der Einfluss der Temperzeit auf die Kristallgröße so gering.

Mit zunehmender Temperzeit steigt bei einer Tempertemperatur von 550 °C der Anteil an Magnetit jedoch an. Die Keimbildung in der Nähe des Kristalls wird durch die Erhöhung der Viskosität unterbunden. Jedoch ist die Zusammensetzung der Glasphase zwischen den Kristallen weiterhin unverändert. Deshalb können dort weiterhin Keime gebildet werden. Diese wachsen weiter, bis die Viskosität in der Nähe des Kristalls wieder so groß ist, dass ein weiteres Wachstum verhindert wird. Diese Prozesse gehen so lange weiter, bis die Viskosität der gesamten Glasphase ungefähr 10^{13} dPa·s beträgt. Weitere Keimbildung und Kristallwachstum sind zunehmend vernachlässigbar und die Kristallisation friert ein.

Bei Erhöhung der Tempertemperatur wird eine Viskosität von 10^{13} dPa·s erst bei einer kleineren Eisenkonzentration der Glasphase erreicht. Deshalb sind die Kristalle etwas größer und die Ausbeute an Magnetit mit zunehmender Tempertemperatur größer.

Die Teilchengrößenverteilungen zeigen, dass Magnetit-Kristalle mit einer relativ engen Größenverteilung hergestellt werden konnten. Wie in Kapitel 5.2.6 beschrieben, wurden die mittleren Teilchendurchmesser aus den TEM-Aufnahmen mit kleinen Vergrößerungen bestimmt. Das Bildverarbeitungsprogramm erkannte aber auch einige wenige Teilchen mit einer Größe von bis zu 75 nm . Aufgrund der bei diesen Vergrößerungen qualitativ nicht hochwertigen Aufnahmen wurde angenommen, dass das Bildverarbeitungsprogramm Verunreinigungen und/oder mehrere Teilchen als eines betrachtete. Dies ist zumindest teilweise in Abbildung 5.24 erkennbar. Aber gerade bei den TEM-Aufnahmen, die mit

höheren Vergrößerungen aufgenommen wurde, wird deutlich, dass es auch immer wieder Teilchen gibt, die deutlich größer sind als der mittlere Teilchendurchmesser. Diese großen Teilchen sind nicht mehr superparamagnetisch. Dies ist auch aus den magnetischen Messungen ersichtlich. Die Koerzitivfeldstärken variieren relativ stark bei den Proben der Temperreihe. Sie zeigen, dass zumindest in einigen Proben Teilchen vorhanden sind, die größer als 30 nm sind. Jedoch ist aus den Fits der Teilchengrößenverteilungen zu entnehmen, dass die aus den TEM-Aufnahmen erhaltenen Teilchengrößen gut mit einer Log-Normalverteilungsfunktion gefittet werden können.

6.4 Untersuchung der hergestellten Teilchen hinsichtlich ihrer Aktivität für die Separation

Die biologische Aktivität ist ein wichtiges Kriterium für die Verwendung der hergestellten Teilchen in der Hochgradienten-Separation. Die folgenden Untersuchungen wurden von unseren Projektpartner (Dr. A. Kautz, Innovent e. V.) durchgeführt. Die Aktivität wurde durch Inkubation der durch Glaskristallisation hergestellten Nanoteilchen mit verschiedenen Tumorzellen und anschließender Abtrennung in einem magnetischen Separator bestimmt. Die mit Carboxymethyldextran umhüllten Nanoteilchen weisen einen hydrodynamischen Durchmesser von etwa 200 nm auf. Die Separationsrate der malignen Zellen wird in einem Gemisch aus normalen und malignen Zellen bestimmt. In Abbildung 6.6 sind die Separationsraten für die Mammakarzinom-Zelllinien MCF-7 bzw. BT 474 dargestellt [Sch 02]. Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die hergestellten Nanoteilchen in Bezug auf ihre Separationsfähigkeit bezüglich von Tumorzellen geeignet sind. Anhand dieses Beispiels ist ersichtlich, dass eine effiziente Separation von Tumorzellen für Diagnosezwecke möglich ist. Diese Arbeit liefert damit einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung der Eigenschaften von markierten magnetischen Nanoteilchen zur Anwendung in diagnostischen und therapeutischen Verfahren in der Hämatologie und Onkologie.

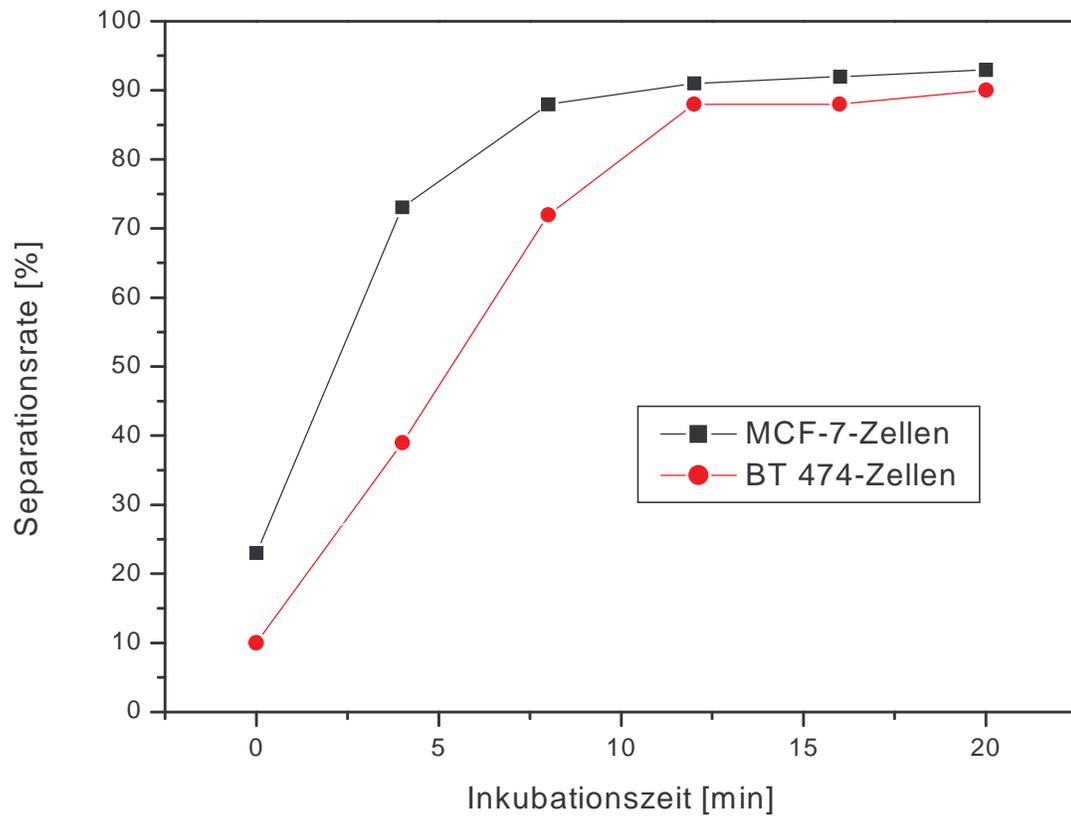


Abbildung 6.6: Magnetische Separation der Nanoteilchen mit zwei verschiedenen Zelllinien (MCF-7 und BT 474).

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, ein Verfahren, basierend auf dem Prinzip der Glaskristallisation, zur Herstellung einphasiger nanoskaliger Magnetit-Teilchen zu entwickeln. Diese Teilchen sollen für die magnetische Hochgradienten-Separation für ein neu entwickeltes Verfahren zur Diagnose und Therapie maligner Zellen eingesetzt werden. Eine wichtige Aufgabenstellung war es im Gegensatz zu Fällungsreaktionen, einphasige Magnetit-Teilchen herzustellen, d. h. vor allem die Bildung von Hämatit sollte unterbunden werden. Die Magnetit-Teilchen sollen superparamagnetisch sein, d. h. die mittlere Teilchengröße soll ca. 10 nm betragen. Die Eisenoxidkristalle dürfen eine Größe von ca. 25 nm nicht überschreiten, da diese auch beim Abschalten des äußeren Feldes eine remanente Magnetisierung zeigen.

Da die Kristalle für den späteren Anwendungszweck aus der Glasmatrix herausgelöst werden müssen, wurde das Glassystem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ gewählt. So ist es möglich, die Glasmatrix in Essigsäure aufzulösen und die Nanoteilchen freizusetzen. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Magnetit zu erhalten, sollte ein hocheisenhaltiges Glas hergestellt werden. Jedoch konnte unter normalen Abkühlbedingungen kein Glas hergestellt werden. Aus den Ergebnissen von Vorversuchen konnte eine Versuchsanlage mit der „Zwei-Walzen-Abschrecktechnik“ entwickelt und aufgebaut werden. Durch das Abschrecken der Schmelze zwischen zwei rotierenden Kupferwalzen konnte die Abkühlgeschwindigkeit deutlich erhöht werden.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, dass durch das schnelle Abschrecken der Schmelze Gläser hergestellt werden konnten. Es waren keine Röntgensignale einer Kristallphase nachweisbar. Das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis der hergestellten Gläser wurde nasschemisch bestimmt. Das Redoxgleichgewicht $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ wurde durch Einleiten von Stickstoff während des Schmelzens in Richtung reduzierter Spezies

verschoben. Nach sechsständigem Einleiten mit Stickstoff bei 1200 °C konnte ein $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von ca. 1:9 eingestellt werden. Die Gläser haben nach der Differenz-Thermo-Analyse eine Glastransformationstemperatur von ca. 520 °C, sowie zwei exotherme Peaks bei ca. 580 bzw. 685 °C. Der exotherme Peak bei ca. 580 °C kann der Kristallisation von Magnetit zugeordnet werden, was durch Tempern einer Probe bei 580 °C mit der Röntgendiffraktometrie nachgewiesen wurde. Um den Einfluss der Temperatur auf die Teilchenart und Teilchengröße zu untersuchen, wurden die Gläser im Bereich von 550 bis 620 °C für unterschiedliche Zeiten (6 bis 48 h) getempert.

Aus den Röntgendiffraktogrammen der getemperten Proben konnte nachgewiesen werden, dass nur Magnetit und/oder Maghemit hergestellt wurden. Allerdings liegen die charakteristischen Signale dieser beiden Kristallphasen so nah beieinander, dass diese bei kleinen Kristallgrößen nicht unterschieden werden können. Nur bei der Probe, welche bei 620 °C getempert wurde, konnte neben Magnetit bzw. Maghemit auch Hämatit und eine Calcium-Borat-Phase nachgewiesen werden. Um einphasigen Magnetit auszukristallisieren, muss deshalb bei einer Temperatur kleiner als 620 °C getempert werden. Die Raman-Spektren der getemperten Proben zeigen die für Magnetit charakteristischen Banden und stimmen mit den Banden eines Magnetit-Rohstoffs gut überein. Die Lage der Banden von Magnetit und Maghemit liegen weit genug auseinander, um beide Phasen gut unterscheiden zu können. Die Curie-Temperatur einer getemperten Probe wurde durch temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen bestimmt. Die temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen der getemperten Probe zeigen ein für Magnetit typisches Verhalten. Die Curie-Temperatur beträgt 553 °C und liegt damit ca. 32 K unter den Werten aus der Literatur für Magnetit mit großen Teilchengrößen. Die Ursache für die etwas kleinere Curie-Temperatur im Vergleich mit der Literatur könnten die kleinen Kristallgrößen oder die Abweichung von der idealen Stöchiometrie sein. Jedoch ist die auch in der Literatur beobachtete Abweichung der Curie-Temperatur bei kleinen Teilchengrößen noch nicht vollständig geklärt. Die nasschemischen Analysen zeigen jedoch, dass kein stöchiometrisch reiner Magnetit mit einem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von 1:2 hergestellt werden konnte. Insgesamt konnten durch Glaskristallisation eine einphasige Magnetit-nahe Kristallphase auskristallisiert wurde. Nach dem Auflösen der Glasmatrix in Essigsäure oxidiert die hergestellte Magnetit-nahe Kristallphase in eine Maghemit-nahe Zusammensetzung. Dies konnte mit

der Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Demnach ist es für den Anwendungszweck nicht relevant, welche genaue Zusammensetzung die Kristallphase nach dem Tempern aufweist.

Die mittlere Teilchengröße wurde aus Röntgendiffraktogrammen, magnetischen Messungen und aus TEM-Aufnahmen bestimmt. Die Ergebnisse aus den verschiedenen Methoden stimmen gut überein. Mit zunehmender Tempertemperatur und -zeit steigt die Teilchengröße, wenn überhaupt geringfügig an. Der Anteil an Magnetit in den getemperten Proben wurde aus den magnetischen Messungen und aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmt. Mit zunehmender Tempertemperatur nimmt der Anteil an Magnetit deutlich zu. Der nur geringe Unterschied in der Kristallgröße bei unterschiedlichen Temperbedingungen wurde durch die Verschiebung der chemischen Zusammensetzung der Glasmatrix während der Keimbildung und des Kristallwachstums erklärt. In der Nähe der Magnetit-Kristalle sinkt die Eisenkonzentration, was zum Ansteigen der Viskosität und Ausbildung einer Diffusionsbarriere um die Kristalle führt. Zwischen den Kristallen hat sich die Zusammensetzung jedoch noch nicht verändert, so dass hier Keimbildung und Kristallwachstum stattfinden. Bei höheren Tempertemperaturen können somit weitere Kristalle wachsen bis die Eisenkonzentration der Glasphase klein genug und die Glastransformationstemperatur erreicht ist. Deshalb ist die Ausbeute an Magnetit bei höheren Temperaturen größer. Die Teilchengrößenverteilung wurde aus den TEM-Aufnahmen bestimmt. Die optimale Tempertemperatur liegt bei 570-580 °C, da ein relativ hoher Anteil an Magnetit auskristallisiert.

Es konnte gezeigt werden, dass durch Glaskristallisation einphasige nanoskalige Magnetit-Teilchen hergestellt werden können. Die Bildung von Hämatit konnte unterbunden werden und die Teilchengrößenverteilung ist relativ gering. Damit ist die Aufgabenstellung in den wesentlichen Teilen erfüllt worden. In einem Nachfolgeprojekt sollen die durch chemische Fällung und durch Glaskristallisation hergestellten Teilchen parallel und systematisch charakterisiert und verglichen werden. Dadurch soll herausgefunden werden, welche Teilchen für die Anwendung besser geeignet sind.

8 Literatur

- [And 98] W. Andrä, Magnetic Hyperthermia, in W. Andrä, H. Nowak (eds.), Magnetism in Medicine, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH, Berlin, 1998, 455-470.
- [Bah 01] A.A. Bahgat, H. El-Bahnaswy, Glass reduction: an alternative approach to an old subject, Glass Technol. 42 (2001), 54-59.
- [Ber 98] D. Berkov, Basic Physical Principles, in W. Andrä, H. Nowak (eds.), Magnetism in Medicine, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH, Berlin, 1998, 35-73.
- [Ber 99] C. Bergemann, D. Müller-Schulte, J. Oster, L. à Brassard, A.S. Lübbe, Magnetic ion-exchange nano- and microparticles for medical, biochemical and molecular biological applications, J. Magn. Magn. Mater. 194 (1999), 45-52.
- [Ber 03] C.C. Berry, A.S.G. Curtis, Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003), R198-R206.
- [Boe 01] C.B. de Boer, M.J. Dekkers, Unusual thermomagnetic behaviour of haematites: neoformation of a highly magnetic spinel phase on heating in air, Geophys. J. Int. 144 (2001), 481-494.
- [Can 01] C. Cannas, G. Concas, D. Matteschi, A. Falqui, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangregorio und G. Spano, Superparamagnetic behaviour of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles dispersed in a silica matrix, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001), 832-838.
- [Can 02] C. Cannas, G. Concas, A. Falqui, A. Musinu, G. Spano, G. Piccaluga, Investigations of the precursors of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposites obtained through sol-gel, J. Non-Cryst. Solids 286 (2001), 64-73.
- [Cha 78] R.W. Chantrell, J. Popplewell, S.W. Charles, Measurements of Particle Size Distribution Parameters in Ferrofluids, IEEE Tran. Mag. 14 (1978), 975-977.

- [Cha 93] D.C.F. Chan, D.B. Kirpotin, P.A. Bunn Jr., Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer, *J. Magn. Magn. Mater.* 122 (1993), 374-378.
- [Car 00] F. Cardarelli, *Materials Handbook*, Springer-Verlag, London, 2000.
- [Che 70] H.S. Chen, C.E. Miller, A Rapid Quenching Technique for the Preparation of Thin Uniform Films of Amorphous Solids, *Rev. Sci. Instruments* 41 (1970), 1237-1238.
- [Cor 91] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, VCH Publishers, Weinheim, 1991.
- [Cor 96] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, Weinheim, 1996.
- [Dav 76] H.A. Davies, The formation of metallic glasses, *Phys. Chem. Glasses* 17 (1976), 159-173.
- [Duw 60] P. Duwez, R.H. Willens, W. Klement Jr., Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys, *J. Appl. Phys.* 31 (1960), 1136-1137.
- [Egg 62] K. Egger, W. Feitknecht, Über die Oxydation von Fe_3O_4 zu γ - und α - Fe_2O_3 . Die differenzthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Verfolgung des Reaktionsablaufes an künstlichen Formen von Fe_3O_4 , *Helv. Chim. Acta* 45 (1962), 2042-2057.
- [Fan 01] X. Fang, C.S. Ray, A. Moguš-Milanković, D.E. Day, Iron redox equilibrium, structure and properties of iron phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 283 (2001), 162-172.
- [Fei 59] W. Feitknecht, H.W. Lehmann, Über die Oxidation von Magnetit zu γ - Fe_2O_3 , *Helv. Chim. Acta* 42 (1959), 2035-2039.
- [Fra 03] R.B. Frankel, B.M. Moskowitz, Biogenic Magnets, in J.S. Miller, M. Drillon (eds.), *Magnetism: Molecules to Materials IV*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, 205-212.

- [Gör 90] P. Görnert, E. Sinn, W. Schüppel, H. Pfeiffer, M. Rösler, Th. Schubert, M. Jurisch, R. Sellger, Structural and Magnetic Properties of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ Powders prepared by the glass crystallization method, *IEEE Tran. Mag.* 26 (1990), 12-14.
- [Gut 90] I. Gutzow, I. Avramov, K. Käßner, Glass formation and crystallization, *J. Non-Cryst. Solids* 123 (1990), 97-113.
- [Har 02] L.A. Harris, Polymer stabilized Magnetite nanoparticles and Poly(propylene oxide) Modified Styrene-Dimethacrylate Networks, Dissertation, Blacksburg, Virginia, USA, 2002.
- [Har 03] L.A. Harris, J.D. Goff, A.Y. Carmichael, J.S. Riffle, J.J. Harbun, T.G. St. Pierre and M. Saunders, Magnetite Nanoparticle Dispersions Stabilized with Triblock Copolymers, *Chem. Mater.* 15 (2003), 1367-1377.
- [Her 98] R. Hergt, W. Andrä, C.G. d'Ambly, I. Hilger, W.A. Kaiser, U. Richter, H.-G. Schmidt, Physical limits of hyperthermia using magnetite fine particles, *IEEE Tran. Magn.* 34 (1998), 3745-3754.
- [Her 02] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W.A. Kaiser, Magnetic Nanoparticles for Thermoablation, *Rec. Res. Devel. Mat. Sci.* 3 (2002), 723.
- [Hie 99] R. Hiergeist, W. Andrä, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter, W. Kaiser, Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 201 (1999), 420-422.
- [Hie 03] R. Hiergeist, Persönliche Mitteilung, 2003.
- [Hil 02] I. Hilger, W. Andrä, R. Hergt, R. Hiergeist, W.A. Kaiser, Electromagnetic heating of breast tumors in interventional radiology: In vitro and in vivo studies in human cadavers and mice, *Radiology* 218 (2002), 570-575.
- [Hol 88] M. Holmes, K. O'Grady, R.W. Chantrell and A. Bradbury, The Effect of Particle Interaction on the Internal Susceptibility of a Ferrofluid, *IEEE Tran. Mag.* 24 (1988), 1659-1661.
- [Joh 64] W.D. Johnston, Oxidation-Reduction Equilibria in Iron-Containing Glass, *J. Amer. Ceram. Soc.* 44 (1964), 198-201.

- [Jor 96] A. Jordan, P. Wust, R. Scholz, B. Tesche, H. Föhling, T. Mitrovics, T. Vogl, J. Cervós-Navarro, R. Felix, Cellular uptake of magnetic fluid particles and their effects on human adenocarcinoma cells exposed to AC magnetic fields in vitro, *Int. J. Hyperthermia* 12 (1996), 705-722.
- [Jor 99] A. Jordan, R. Scholz, P. Wurst, H. Schirra, T. Schiestel, H. Schmidt, R. Felix, Endocytosis of dextran and the effect of intracellular hyperthermia on human mammary carcinoma cells in vitro, *J. Magn. Magn. Mater.* 194 (1999), 185-195.
- [Jor 01] A. Jordan, Nanotechnologie - ein neues Konzept für Diagnostik und Therapie maligner Tumore, *Onkologie* 7 (2001), 1073-1081.
- [Kar 01] A. Karamanov, M. Pelino, Crystallization phenomena in iron-rich glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 281 (2001), 139-151.
- [Kim 01] D.K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K.V. Rao, M. Muhammed, Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 225 (2001), 30-36.
- [Kim 02] D.K. Kim, Y. Zhang, J. Kehr, T. Klason, B. Bjelke, M. Muhammed, Characterization and MRI study of surfactant-coated superparamagnetic nanoparticles administrated into the rat brain, *J. Magn. Magn. Mater.* 225 (2001), 256-261.
- [Kin 91] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley (SEA) Pte. Ltd., Singapore, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1991.
- [Klu 99] Th. Klupsch, E. Steinbeiss, R. Müller, C. Ulbrich, W. Schüppel, H. Steinmetz, Th. Höche, Magnetic glass ceramics – preparation and properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 196-197 (1999), 264-265.
- [Kne 62] E. Kneller, *Ferromagnetismus*, Springer-Verlag, Berlin, 1962.
- [Kri 98] C.E. Krill, R. Birringer, Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis, *Phil. Mag. A* 77 (1998), 621-640.

- [Kum 92] B. Kumar, C. Chen, Effects of melting atmosphere on properties of a glass in the CaO-P₂O₅-Fe₂O₃ system, *Phys. Chem. Glasses* 35 (1994), 128-131.
- [Lem 99] U. Lembke, A. Hoell, R. Kranold, R. Müller, W. Schüppel, G. Goerigk, R. Gilles, A. Wiedemann, Formation of magnetic nanocrystals in a glass ceramic studied by small-angle scattering, *J. Appl. Phys.* 85 (1999), 2279-2286.
- [Les 96] D.L. Leslie-Pelecky, Magnetic Properties of Nanostructured Materials, *Chem. Mater.* 8 (1996), 1770-1783.
- [Liu 03] K. Liu, L. Zhao, P. Klavins, F.E. Osterloh, H. Hiramatsu, Extrinsic Magnetoresistance in Magnetite Nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 93 (2003), 7951-7953.
- [May 99] T. Mayerhöfer, Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Fresnoit-Keramiken, Dissertation, Jena, 1999.
- [Mar 98] B. Martínez, A. Roig, E. Molins, T. González-Carreno, C.J. Serna, Magnetic characterization of γ -Fe₂O₃ nanoparticles fabrication by aerosol pyrolysis, *J. Appl. Phys.* 83 (1998), 3256-3262.
- [McC 94] R.A. McCurie, *Ferromagnetic Materials: Structure and Properties*, Acad. Press, London, 1994.
- [Min 92] T. Minami, M. Tatsumisago, Preparation of new glasses with unusual properties and structure by the rapid quenching technique, in A.K. Varshneya, D.F. Dickford, P.P. Bihuniak (eds.), *Ceramic transactions Vol. 29, Advances in fusion and processing of glass*, 1992.
- [Mog 98] A. Moguš-Milanković, M. Rajić, A. Drašner, R. Trojko, D.E. Day, Crystallisation of iron phosphate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 39 (1998), 70-75.
- [Mor 99] M.P. Morales, M. Andres-Verges, S. Veintemillas-Verdaguer, M.I. Montero, C.J. Serna, Structural effects on the magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles, *J. Magn. Mater.* 203 (1999), 146-148.
- [Mor 00] M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M.I. Montero, C.J. Serna, Surface and Internal Spin Canting in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles, *Chem. Mater.* 11 (1999), 3058-3064.

- [Mül 96] R. Müller, W. Schüppel, Co spinel ferrite powders prepared by glass crystallization, *J. Magn. Mater.* 155 (1996), 110-112.
- [Mül 99] R. Müller, C. Ulbrich, W. Schüppel, H. Steinmetz and E. Steinbeiß, Preparation and Properties of Barium-ferrite-containing Glass Ceramics, *J. Europ. Ceram. Soc.* 19 (1999), 1547-1550.
- [Nas 80] K. Nassau, Rapidly Quenched Glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 42 (1980), 423-432.
- [Ode 01] S. Odenbach, Ferrofluide – ihre Grundlagen und Anwendungen, *Physik in unserer Zeit* 32 (2001), 122-127.
- [Oh 00] S.-H. Oh, S.-Y. Choi, Y.-K. Lee, K.-N. Kim, Research on annihilation of cancer cells by glass-ceramics for cancer treatment with external magnetic field. I. Preparation and cytotoxicity, *Inc. J. Biomed. Mater. Res.* 54 (2001), 360-365.
- [Oor 99] I.H.M. van Oorschot, M.J. Dekkers, Dissolution behaviour of fine-grained magnetite and maghemite in the citrate-biocarbonate-ditionite extraction method, *Earth Planetary Sci. Lett.* 167 (1999), 283-295.
- [Pac 01] K. Pachmann, S. Lychatz, G. Oblonczek, B. Willen, Tumorzell-Analyse mit kombinierter Magnetanreicherung, Laser-Scanning-Zytometrie und visueller Kontrolle, *Transkript Laborwelt IV/2001* (2001), 23-26.
- [Pan 03] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003), R167-R181.
- [Pau 90] A. Paul, Oxidation-reduction equilibrium in glass, *J Non-Cryst. Solids* 123 (1990), 354-362.
- [Pet 92] A. Petzold, *Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe: Charakteristik, Eigenschaften, Anwendungsverhalten*, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992.
- [Pie 63] P. Pietrokowaky, Novel Mechanical Device for Producing Rapidly Cooled Metals and Alloys of Uniform Thickness, *J. Sci. Instrum.* 34 (1993) 445-446.

- [Ree 95] J.S. Reed, Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, INC. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1995.
- [Rez 94] N. Rezlescu, E. Rezlescu, C. Pasnicu, M.L. Craus, Annealing effect on magnetic properties of the $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system, J. Magn. Magn. Mater. 131 (1994), 273-277.
- [Rüs 88] C. Rüssel, R. Kohl, H.A. Schaeffer, Interaction between oxygen activity of Fe_2O_3 doped soda-lime-silica glass melts and physically dissolved oxygen, Glastech. Ber. 61 (1988), 209-213.
- [Rüs 93] C. Rüssel, Iron oxide-doped alkali lime silicate glasses-1 EPR-investigations, Glastech. Ber. 66 (1993), 68.
- [Sar 67] P.T. Sarjeant, R. Roy, New Glassy and Polymorphic Oxide Phases Using Rapid Quenching Techniques, J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967), 500-503.
- [Sch 78] W. Schatt, Werkstoffwissenschaften, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 3. Auflage, Leipzig, 1978.
- [Sch 88] H. Scholze, Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988.
- [Sch 96] E. Schmidbauer, R. Keller, Magnetic properties and rotational hysteresis of Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles ~250 nm in diameter, J. Magn. Magn. Mater. 152 (1996), 99-108.
- [Sch 00] G. Schimanke, M. Martin, In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) to hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Solid State Ionics 136-137 (2000), 1235-1240.
- [Sch 02] M. Schwalbe, C. Gansau, M. Röder, N. Buske, M. Bahr, K. Wagner, P. Görnert, M. Schnabelrauch, K. Pachmann, K.-O. Kliche, T. Goetze, W. Weitschies, K. Höffken, J.H. Clement, Differential interaction of magnetic nanoparticles with tumor cells and peripheral blood cells, J. Cancer Res. Clin. Oncol. 128 (Suppl. 1) (2002), S 57.
- [Ser 03] I.N. Serov, V.A. Zhabrev und V.I. Margolin, Problems of Nanotechnology in Modern Materials Science, Glass Phys. Chem. 29 (2003), 169-178.

- [Shi 70] B.T. Shirk, W.R. Buessem, Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of a Glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970), 192-196.
- [Smi 02] A.V. Smirnov, J.A. Tarduno, Magnetic field control of the low-temperature magnetic properties of stoichiometric and cation-deficient magnetite, *Earth Planet. Sci. Lett.* 194 (2002), 359-368.
- [Sny 99] R.L. Snyder, Diffraction, in E. Lifshin (eds.), *X-ray characterization of materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 1999, 37-38.
- [Sog 90] N. Soga, New methods of forming glasses and related amorphous solids, *J Non-Cryst. Solids* 123 (1990), 363-376.
- [Str 01] E. Strable, J.W.M. Bulte, B. Moskowitz, K. Vivekanandan, M. Allen, T. Douglas, Synthesis and Characterization of soluble iron Oxide – Dendrimer Composites, *Chem. Mater.* 13 (2001), 2201-2209.
- [Suz 95] M. Suzuki, M. Shinkai, M. Kamihira, T. Kobayashi, Preparation and characteristics of magnetite-labelled antibody with the use of poly(ethylene glycol) derivatives, *Biotechnol. Appl. Biochem.* 21 (1995), 335-345.
- [Tan 03] J. Tang, M. Myers, K.A. Bosnick, L.E. Brus, Magnetite Fe₃O₄ Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), 7501-7506.
- [Tar 03] P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C.J. Serna, The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003), R182-R197.
- [Tat 87] M. Tatsumisago, T. Minami, Lithium Ion Conducting Glasses prepared by rapid Quenching, *Mater. Chem. and Phys.* 18 (1987), 1-17.
- [Thi 88] D. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, D. Delichère, S. Joiret, C. Pallotta, A. Hugot-Le Goff, In-Situ Raman Spectroscopy Combined with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Microanalysis for Studies of Anodic Corrosion Film Formation on Fe-Cr Single Crystals, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988), 305-310.

- [Tip 95] P. Tipler, Physik, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg-Berlin-Oxford, 1995.
- [To 92] S.Y.C. To, D.J. Castro, R.B. Lufkin, J. Soudant, R.E. Saxton, Monoclonal Antibody-Coated Magnetite Particles as Contrast Agents for MR Imaging and Laser Therapy of Human Tumors, *J. Clin. Laser Med. Surg.* 10 (1992), 159-169.
- [Tri 01] Tridelta BIO Medical GmbH, M.K. Bahr, D. Berkov, N. Buske, J. Clement, P. Görnert, K. Höffken, K.-O. Kliche, T. Kober, M. Schnabelrauch, S. Vogt, K. Wagner, C. Gansau, Magnetische Nanoteilchen mit biochemischer Wirksamkeit und Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung, Offenlegungsschrift DE 100 46 508 A 1, Deutsches Patentamt, 2001.
- [Unr 96] K.M. Unruh, C.L. Chien, Magnetic and electron transport properties of granular films, in A.S. Edelstein, R.C. Cammarata (eds), *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Institute of Physics Publishing, London, 1996, 347-373.
- [Var 94] A.K. Varshenya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, Inc., San Diego, USA, 1994.
- [Wei 90] M.C. Weinberg, B.J. Zelinski, D.R. Uhlmann, E.D. Zanotto, Critical cooling rate calculations for glass formation, *J. Non-Cryst. Solids* 123 (1990), 90-96.
- [Wie 01] A. Wiedenroth, C. Rüssel, The $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -redox equilibrium in $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{CaO} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$ ($x = 5-25$) liquids, *J. Non-Cryst. Solids* 290 (2001), 41-48.
- [Wie 02] A. Wiedenroth, C. Rüssel, Thermodynamics of the redox equilibrium $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and the diffusivity of iron in $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{MgO} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$ ($x = 0-20$) melts, *J. Non-Cryst. Solids* 297 (2002) 173-181.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Christian Rüssel für die Möglichkeit der Promotion, sowie der äußerst interessanten und anwendungsorientierte Themenstellung. Durch den gelassenen Freiraum war es mir möglich selbstständig die Gestaltung der Arbeit vorzunehmen, wofür ich sehr dankbar bin.

Prof. Dr. Dörte Stachel möchte ich für die Bereitschaft zur Übernahme des zweiten Gutachtens danken.

Meinen Projektpartner Prof. Dr. Peter Görnert, Dr. Armin Kautz und Dr. Robert Hiergeist danke ich für die im Rahmen des Kooperationsprojekts geleistete Arbeit und für die gute Zusammenarbeit. Dr. Hiergeist und Dr. Kautz möchte ich auch ausdrücklich für die fachlichen Diskussionen und ihre Hilfsbereitschaft danken.

Für die temperaturabhängigen Messungen danke ich Dr. Robert Müller und für die magnetischen Messungen Dr. Robert Hiergeist.

Für die Durchführung der Raman-Spektroskopischen Messungen bedanke ich mich bei Dr. Thomas Mayerhöfer.

Frau Christina Apfel danke ich für die zahlreichen Messungen am Röntgendiffraktometer mit $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, sowie Dr. Bernd Müller und Frau Anna Schmitt für die röntgendiffraktometrischen Messungen mit der $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung.

Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen danke ich Herrn Dr. Thomas Höche vom Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung der Universität Leipzig.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Lutz Preißer und Herrn Rainer Weiß aus der Werkstatt, die mir beim Aufbau der Versuchsanlage behilflich waren, stets Interesse an der Arbeit zeigten und mich jederzeit, auch moralisch, bei meiner Arbeit unterstützten.

Auch allen anderen Angestellten des Instituts möchte ich für ihre Unterstützung meiner Arbeit meinen Dank aussprechen, vor allem Dr. Völksch, Frau Hertig und Frau Lemanczyk für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, Frau Gerlind Lösche für die DTA-Messungen, sowie Herrn Thomas Kittel für die Auswertung der TEM-Aufnahmen.

Mein Dank gilt auch meinem Praktikanten Herr Alexander Sinitskiy für die Durchführung der nasschemischen Analysen, sowie von Mössbauer-Messungen.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Oliver Anspach und Herrn Achim Wiedenroth für das stetige Interesse an meiner Arbeit und den daraus resultierenden Diskussionen, sowie der Bereitschaft die vorliegende Arbeit mehrfach inhaltlich und sprachlich zu korrigieren. Meinen Laborkollegen Frau Ruzha Harizanova, Frau Ralitsa Garkova und Dr. Kai Ming Kiang möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und ihre Hilfsbereitschaft meinen Dank aussprechen.

Meiner Familie danke ich für die Geduld und Unterstützung während meiner gesamten Ausbildungszeit.

Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei meiner Freundin Ute Zimmermann bedanken, die mich ebenfalls jederzeit während meiner Promotion unterstützte und ermutigte. Auch möchte ich mich bei Ihr für die letzte Durchsicht meiner Arbeit bedanken.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) danke ich für die Finanzierung dieser Arbeit.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 10.12.2003

Lebenslauf

Name	Sebastian Woltz
Geburtstag	12.12.1975
Geburtsort	Marktheidenfeld
Familienstand	ledig
1982-1986	Grundschule Wertheim
1986-1995	Dietrich-Bonhoeffer Gymnasium Wertheim
1995	Abitur
1995-1996	Wehrdienst als Richtkanonier in Hardheim
Okt. 1996-Aug. 2001	Studium der Werkstoffwissenschaften an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Aug. 1999-Mai 2000	Austauschstudent an der Alfred-Universität in Alfred, New York, USA
Aug. 2001	Abschluss als Dipl.-Ing.(Univ.) der Werkstoffwissenschaften
seit Okt. 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Otto-Schott-Institut für Glaschemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Jena, den 10.12.2003