

Physikalische Charakterisierung von Calciumphosphat-Pulvern zur Einstellung von Prozessparametern für die Herstellung von Knochenzement

**Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der bayerischen Julius-Maximilian-Universität
Würzburg**

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Michael Peter Hofmann

geboren in Heilbronn

Würzburg, 2003

Eingereicht bei der
Fakultät für Physik und Astronomie am:

24. September 2003

1. Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. J. Fricke

2. Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr.-Ing. R. Thull

Tag der mündlichen Prüfung:

28. Oktober 2003

1. Prüfer der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. J. Fricke

2. Prüfer der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. W. Kinzel

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Zusammenfassung

Die Arbeit behandelt die physikalische Charakterisierung der Herstellung einer Tetracalciumphosphat (TTCP) / Calciumhydrogenphosphat (DCPA) Pulvermischung zur Anwendung als *in situ* aushärtender, biokompatibler Knochenzement. Ziel war die Gewinnung einer Korrelation von Prozessparametern mit anwendungsrelevanten Zementeigenschaften, also hohe mechanische Festigkeit, definierte Abbindezeit, physiologischer pH-Wert-Verlauf und Reproduzierbarkeit.

Die Einstellung eines physiologischen pH-Werts im Bereich 7-8 der Zementpaste erfordert eine geeignete Lösungsrate beider Pulverkomponenten. Dies gelingt durch Mahlung mit einer Einstellung der mittleren Partikelgröße von 10-20 μm (TTCP) und 0,5-2 μm (DCPA). Für DCPA wird dies durch Nassmahlung kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterials erreicht; das Suspensionsmedium dient der Agglomerationsverminderung, da bei Zielpartikelgrößen von 0,5-2 μm interpartikuläre Kräfte gegenüber der Gewichtskraft dominieren. TTCP wurde durch Sinterung von DCPA und Calciumcarbonat bei 1500°C hergestellt und trocken vermahlen. Die Ermittlung der mittleren Partikelgrößen und relativen Breite der Partikelgrößenverteilungen, der sogenannten Spanne, nach Mahlung erfolgte durch Laserstreuung und Auswertung der Streumuster nach der *Mie*-Theorie.

Mahlungen von TTCP führen zu Feinkornanteilen mit Partikelgrößen $< 1 \mu\text{m}$, die eine gleichmäßige Lösungsrate in der Anfangsphase der Abbindereaktion verhindern. Durch Variation der Mahlparameter kann der Anteil der Feinkornfraktion auf ungefähr 6 Gew.-% minimiert werden. Dennoch ergibt sich die Notwendigkeit, Abbinde-Beschleuniger auf Natriumphosphat (NaP)-Basis zu verwenden, um, bis zum Verbrauch des Staubanteils, die erhöhte Lösungsrate der TTCP-Komponente zu kompensieren.

Als Kriterium für die Auswahl des geeigneten Suspensionsmediums für die Nassmahlung von DCPA dient das Zetapotential von DCPA-Partikeln in flüssiger Phase, welches durch Laser-Doppler-Elektrophorese gemessen wird. Die Messungen zeigen, dass sich das Zetapotential mit Partikelgröße und Spanne korrelieren lässt. Hohe Zetapotential-Werte in der Frühphase der Mahlung führen zu kleiner Endpartikelgröße. Das Zetapotential von gemahlene DCPA-Pulvern steigt bei der Mahlung an, aufgrund zunehmender Gitterfehler im kristallinen DCPA, und bestimmt die minimale erreichbare Spanne. Partikelgröße und Spanne bestimmen über die effektive Viskosität außerdem das Ende des Mahlvorgangs. Als Suspensionsmedium zur Einstellung kleiner Partikelgröße bei gleichzeitig geringer Spanne eignet sich Reinstwasser, gefolgt von Ethylenglykol und Ethanol. Es lassen sich mittlere Partikelgrößen von 0,6 μm bei einer Spanne von 1,0 realisieren.

Langzeitige Mahlungen setzen, neben der Partikelgröße, die Kristallinität von DCPA und TTCP herab, durch eine mechanisch induzierte Phasenumwandlung in den amorphen Zustand. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen, XRD, der Pulver zeigen eine signifikante Abnahme der Intensität der Beugungsreflexe um ca. 50% für TTCP und ca. 30% für DCPA nach 24h. Die Auswertung der Beugungsspektren durch *Rietveld*-Analyse ergibt gleichzeitig eine kontinuierliche Abnahme der mittleren

Kristallitgröße. Die Bildung amorpher Anteile resultiert für TTCP in abbindefähigen, einkomponentigen Zementen, die im stark basischen Bereich mit 2.5%iger Na_2HPO_4 -Lösung Hydroxylapatit und Calciumhydroxid bilden. Hochkristallines TTCP ist im Gegensatz dazu unter gleichen Bedingungen nicht reaktiv, bedingt durch die Ausbildung einer Hydroxylapatitschicht um die Partikel.

Suspensionsmedium und Luftfeuchtigkeit bewirken eine Kontamination der feinkörnigen Pulver. Stickstoffadsorptions-Messungen, BET, zeigen die Lokalisation des Kontaminats auf der kompakten, nicht porösen Partikeloberfläche. Der Anteil an nicht entfernbarem Suspensionsmedium, bestimmt durch Thermogravimetrie, liegt bei 3-5% nach Trocknung an Luft und lässt sich auf $< 1\%$ bei Vakuumtrocknung reduzieren. Während organische, schnell wasserlösliche Kontaminationen keinen Einfluss auf die Lösungsrate und Reaktivität von DCPA ergeben, führt Wasser als Suspensionsmedium bzw. das Einwirken von Luftfeuchtigkeit auf die getrockneten Pulver zu einer starken Herabsetzung der Reaktivität. Ursache hierfür ist die Ausbildung einer diffusionshemmenden Hydroxylapatit-Schicht um die Partikel durch Hydrolyse der Calciumphosphate. DCPA, durch Mahlung in Wasser inaktivierend kontaminiert, zeigt die niedrigste Lösungsrate, trotz großer spezifischer Oberfläche.

Die Mischung der Pulver erfolgt durch Selbstmischung bereits bei geringer mechanischer Kraffteinleitung; die hochdispersen DCPA- Partikel agglomerieren aufgrund interpartikulärer van-der-Waals- Kräfte an den großen TTCP-Partikeln.

Ausgehärtete Zemente zeigen eine Korrelation zwischen der Druckfestigkeit und der Partikelgröße, sowie eine Korrelation von Zugfestigkeit und Spanne der Partikelgrößenverteilung von DCPA. Ein erhöhter Feinkornanteil des TTCP-Pulvers führt zur Reduktion der mechanischen Festigkeit.

Die physikalische Charakterisierung der TTCP/DCPA- Pulverherstellung, ausgehend von den Edukten über die Konditionierung der Pulver bis zur ausgehärteten Zementmatrix führt zu einem Medizinprodukt mit Druckfestigkeiten von 75 MPa und Zugfestigkeiten von 12 MPa. Abbindezeit und pH-Wert-Verlauf bei der Aushärtung lassen sich durch die Konzentration von NaP- Abbindebeschleunigern einstellen.

Die vorgestellte physikalische Charakterisierung des TTCP / DCPA-Systems umfasst die Korrelation von physikalischen mit pulvertechnologischen Kenngrößen, sowie deren Korrelation mit anwendungsrelevanten Eigenschaften. Erstmals wurde bei der pulvertechnologischen Charakterisierung von Calciumphosphat-Pulvern neben der Partikelgröße auch die Form der Partikelgrößenverteilung, d.h. Spanne und Feinkornanteil, untersucht und in ihrer Wirkung beschrieben. Es wurde gezeigt, dass das Zetapotential des DCPA-Pulvers in den unterschiedlichen Mahlphasen die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Erst die Bestimmung von Kontamination und Amorphisierung der DCPA-Komponente durch den Mahlprozess lässt den Konditionierungsprozess im Detail verstehen. Die Anwendung der dargestellten Ergebnisse gestatten es, einen klinisch anwendbaren Knochenzement mit reproduzierbar hohen mechanischen Druck- als auch Zugfestigkeiten herzustellen.

Inhaltverzeichnis

Kapitel 1	Einleitung	1
Kapitel 2	Kenntnisstand und Grundlagen	
2.1	Chemie der Calciumphosphat-Zemente	
2.1.1	Calciumphosphat-Chemie in Lösung	4
2.1.2	Calciumphosphat-Zemente / Das DCPA-TTCP- System	7
2.2	Pulvertechnologische Aspekte von Calciumphosphat-Pulvern	
2.2.1	Form, Größe und Porosität der Partikel	9
2.2.2	Agglomerations- / Bindemechanismen	10
2.3	Das Zetapotential	
2.3.1	Partikel in Suspension	13
2.3.2	Das Doppelschichtmodell / Das Zetapotential	14
2.3.3	Elektrokinetische Effekte / Die Elektrophorese	15
Kapitel 3	Apparaturen und Methoden	
3.1	Präparative Arbeiten	20
3.2	Zetapotential-Messapparatur (Zetasizer)	21
3.3	Partikelgrößenanalyse	26
3.4	Sonstige Messapparaturen	
3.4.1	Ca ²⁺ -Löslichkeits-Messapparatur	36
3.4.2	Röntgendiffraktometer (XRD)	37
3.4.3	Thermogravimetrie	38
3.4.4	Rasterelektronen-Mikroskopie	38
3.4.5	Wassergehaltsbestimmung nach Karl Fischer	38
3.4.6.	Stickstoffadsorption (BET)	39
3.4.7	Festigkeitsbestimmung der ausgehärteten Zemente	39

Kapitel 4	Messungen und Ergebnisse	
4.1	Konditionierung von TTCP	41
4.2	Konditionierung von DCPA	
4.2.1	Elektrostatische Stabilisierung durch das Mahlsuspensions-Medium	51
4.2.2	Nassmahlung von DCPA in den verschiedenen Mahlsuspensions- Medien	55
4.3	Änderung der Kristallinität durch den Mahlvorgang	69
4.4	Kontamination der Partikeloberfläche durch den Konditionierungsprozess	75
4.5	Mischung der DCPA- und TTCP- Zementkomponenten	86
4.6	Korrelation von anwendungsrelevanten und pulvertechnologischen Eigenschaften	89
Kapitel 5	Ausblick	94
Literatur		96

Kapitel 1 Einleitung und Problemstellung

Der Ersatz von Knochensubstanz, bedingt durch Unfälle oder Krankheiten, und die Wiederherstellung der Biofunktionalität erfordern Knochenersatzwerkstoffe. Anforderungen an die Biokompatibilität des Werkstoffs sind vom Anwendungsort abhängig. In kraftbelasteten Bereichen wie den unteren Extremitäten gelangen hochfeste metallische und keramische Werkstoffe sowie Polymere zum Einsatz, um den mechanischen Anforderungen gerecht zu werden. In nicht- oder nur gering kraftbelasteten Bereichen, zum Beispiel im oberen Halswirbelbereich oder zur Rekonstruktion der Schädeldecke [Holmes 90, Krüger 94], erfolgt die Versorgung des Defekts dagegen durch Implantation körpereigener Knochensubstanz [Nickell 72], Polymethylmethacrylat (PMMA) - Zement [Breusch 03], Keramik-Formkörpern und Granulaten auf Calciumphosphat-Basis [Kay 90] oder Calciumphosphat-Zementen [Chow 01].

Die Implantation körpereigener Knochensubstanz hat den Vorteil hoher Biokompatibilität und stellt den „goldenen Standard“ in Bezug auf die Ausheilung eines Knochendefekts dar. Nachteile ergeben sich allerdings aus der begrenzten Verfügbarkeit sowie der zur Entnahme notwendigen Zweitoperation. Knochenzemente auf PMMA-Basis bieten eine hohe mechanischer Druckfestigkeit von 100-150 MPa und eine Zugfestigkeit von 40-60 MPa, mit dem Nachteil einer exothermen Abbindereaktion mit möglicher Nekrosebildung, d.h. einem Absterben des umgebenden Gewebes, und der Freisetzung toxischer Restmonomere. PMMA-Implantate sind nicht resorbierbar, können vom Körper also nicht abgebaut und ersetzt werden. Hydroxylapatit- oder Tricalciumphosphat-Keramik-Formkörper sind biokompatibel und verbinden sich mit dem Knochen.

Die Motivation für den Einsatz von Calciumphosphaten basiert auf der Idee, einen Werkstoff zu verwenden, der eine dem Knochen ähnliche chemische Zusammensetzung aufweist. Knochen besteht zu 60 bis 70 %, Zahnschmelz zu 98 % aus dem Calciumphosphat Hydroxylapatit [Hench 91], welches im physiologischen, d.h. körpereigenen, pH- Wert-Bereich um 7,4 das am schwersten lösliche Calciumphosphat darstellt. Schwierigkeiten ergeben sich in der Anpassung vorgeformter Bauteile an die Defektgröße und der mangelnden Resorbierbarkeit gesinterter Hydroxylapatit-Keramiken. Ein Einsatz von Hydroxylapatit bzw. Tricalciumphosphat als Granulat oder Pulver ermöglicht demgegenüber eine einfache Anpassung des Implantats an den Defekt, die nicht vorhandene Stabilität der Werkstoffe begrenzt aber den Einsatzort auf durch Hart- und Weichgewebe ausreichend geschützte Defekte. Zemente auf Calciumphosphat-Basis (CPC) verbinden die Vorteile der freien Formbarkeit und einer praktisch isothermen Abbindereaktion mit der Bildung einer strukturell stabilen Zementmatrix am Anwendungsort, so dass die Werkstoffe auch in kraftbelasteten Bereichen wie z. B.

der Schädeldecke anwendbar sind. Erstmals von Chow 1986 beschrieben [Brown 1986a], wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Calciumphosphat-Zemente in den Medizinprodukte-Markt eingeführt, beispielsweise Norian SRS, Biobone oder BoneSource [Schnürer 03]. Klinische Untersuchungen belegen für alle Zementtypen die Biokompatibilität und knöcherne Einheilung am Anwendungsort [Sugawara 92, Weissman 96]. Alle Zemente bestehen aus feinkörnigen Pulvermischungen von Calciumorthosphaten mit mittleren Korngrößen im μm -Bereich. Beispiele von Zementformulierungen sind Pulvermischungen von α - / β -Tricalciumphosphat (TCP) mit Calciumcarbonat (CC) und primärem Calcium-bis-dihydrogenphosphat (MCPA) [Fernandez 98, Mirtchi 89]; daneben werden Zemente auf Basis von Tetracalciumphosphat (TTCP) in Verbindung mit Calcium-bis-dihydrogenphosphat Monohydrat (MCPM) [Fulmer 92, Fulmer 93], Calciumhydrogenphosphat (Monetit, DCPA) [Chow 97] bzw. Calciumhydrogenphosphat Dihydrat (Bruschiit, DCPD) [Xie 91] verwendet. In der Zementpaste bildet die wässrige Phase eine in Bezug auf Hydroxylapatit oder Bruschiit übersättigte Lösung. Die Aushärtung der Zementpaste im Körper erfolgt praktisch isotherm ohne makroskopische Änderung von Form und Volumen.

Ein Vergleich der in der Literatur auffindbaren anwendungsrelevanten Eigenschaften von CPC, d.h. Festigkeit und Abbindezeit, ergibt bei chemisch identischer Zusammensetzung des Zementensystem starke Schwankungen der Eigenschaften. Bisher wenig beachtet - für die Anwendungseigenschaften jedoch wichtig - ist die Tatsache, dass mit abnehmenden Korngrößen die Partikeloberfläche im Vergleich zum Substanzvolumen stark ansteigt und Oberflächenparameter während der Herstellung und Verarbeitung der Zemente die Abbindeigenschaften bestimmen. Die Reaktivität der Werkstoffe ist direkt verknüpft mit der Lösungsrate der einzelnen Zementkomponenten. Diese wird in der Regel über die Korngröße eingestellt, ohne möglichen Kontaminationen der Partikeloberfläche durch den Verarbeitungsprozess Rechnung zu tragen. In mehrkomponentigen Zementmischungen kann anschließend ein ungleichmäßiges Lösungsverhalten der Einzelkomponenten zu einer Verlangsamung der Bildung des Reaktionsprodukts oder zu einer vom Idealzustand abweichenden Zusammensetzung führen. Ebenso kann eine inhomogene Durchmischung der Komponenten in verlängerten Diffusionsstrecken während der Abbindereaktion und in einer Ausbildung von Bereichen nicht abgebundener Pulver-Edukte resultieren.

Die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Matrix werden hauptsächlich beeinflusst durch den Reaktionsgrad, die Porosität der Matrix und die Defektzahl und -größe. Sowohl die Quantität der Zementreaktion als auch die Porosität werden durch die Partikelgrößenverteilung der Edukte bestimmt. Eine hohe Packungsdichte durch bimodale Verteilungen ermöglicht eine geringere Porosität und damit höhere Festigkeiten, während Defekte im Zement vor allem durch den Anmischvorgang der Zementpaste bedingt sind.

Die Verbesserung von CPC-Zementsystemen erfolgt im Rahmen dieser Arbeit über einen physikalisch-pulvertechnologischen Ansatz beispielhaft an einer Zementformulierung aus Tetracalciumphosphat und Calciumhydrogenphosphat erfolgen. Die Herstellung des Zements erfordert verschiedene Sinter- und Mahlschritte in fester bzw. flüssiger Phase, um geeignete Partikelgrößen für eine Abbindereaktion im physiologischen pH-Wert Bereich einzustellen. Dem folgt eine homogene Durchmischung der Einzelkomponenten zur abbindefähigen Pulvermischung. Im Einzelnen muss der Mahlvorgang, der neben einer Verringerung der Partikelgröße auch zu Änderungen der Kristallinität führen kann, in Abhängigkeit von Mahlart, Suspensionsmedium und Mahlparametern untersucht werden. Zu klären ist die Frage der Kontamination der Partikeloberfläche durch das Mahlmedium. Zu untersuchen ist weiter, inwieweit das zur Feinstvermahlung von DCPA notwendige Mahlsuspensionsmedium durch Änderungen der effektiven Oberflächenladung der Partikel, beschrieben durch das Zetapotential, die Agglomeratbildung vermindert und somit zu kleineren Endpartikelgrößen führt. Ziel der Arbeit ist es, eine Korrelation dieser Ergebnisse mit den anwendungsrelevanten Eigenschaften der ausgehärteten Zementmatrix herzustellen, um so die notwendigen Prozessparameter verbessert einstellen zu können.

Impulse zur pulvertechnologischen Charakterisierung von Calciumphosphat-Pulverprodukten ergaben sich aus Untersuchungen an Portland-Zement (Bauzement). Diese zeigen, dass kleine Partikelgrößen zu schnellerer Abbindereaktion und höheren mechanischen Festigkeiten von ausgehärteten Zementen führen [Frigioine 76, Bentz 99]. Aufgrund der unterschiedlichen Chemie und insbesondere aufgrund der Tatsache, dass Portland-Zemente aus kommerziellen Überlegungen ausschließlich trocken gemahlen werden und die Partikelgrößen dadurch deutlich über denen von dispersen Calciumphosphat-Pulvern liegen, sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen nicht direkt übertragbar.

Kapitel 2

Kenntnisstand und Grundlagen

2.1. Chemie der Calciumphosphat-Zemente

2.1.1. Calciumphosphat-Chemie in Lösung

Orthophosphorsäure H_3PO_4 bildet als dreibasige mittelstarke Säure drei Reihen von Salzen. Die Dissoziation der Säure verläuft schrittweise:



Es werden primäre (Dihydrogenphosphat), sekundäre (Hydrogenphosphat) und tertiäre Phosphate (Phosphat) gebildet [Elliott 94]. Während bei einem negativen pH von -0.5 nahezu reine Phosphorsäure H_3PO_4 vorliegt, ist bei $\text{pH} = 2$ eine äquimolare Mischung an Phosphorsäure und Dihydrogenphosphat vorhanden. Mit zunehmendem pH-Wert nimmt das Molverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{PO}_4^-$ infolge der Verschiebung des Gleichgewichts (1) nach rechts ab. Die verschiedenen Calciumverbindungen der Orthophosphorsäure sind in Tabelle 2.1 in der Reihenfolge ihres zunehmenden Ca/P-Verhältnisses und basischen Charakters aufgeführt. Mit Ausnahme von Fluorapatit gehören alle dem Dreistoffsystem $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ an. Fluorapatit ist aufgrund des Vorkommens in verschiedenen Hartgeweben von Interesse.

Löslichkeitsprodukt und Lösungsrate

Für Calciumphosphate variiert die Löslichkeit in Abhängigkeit verschiedener Parameter, wie z.B. dem pH-Wert der Lösung, um mehrere Größenordnungen. Die Löslichkeit und Stabilität der Verbindungen bestimmen das Verhalten im wässrigen Elektrolyten in Bezug auf Auflösung, Ausfällung und Phasenumwandlung. Ein wesentliches Charakteristikum für die thermodynamische Beschreibung der Löslichkeit ist das Löslichkeitsprodukt im dynamischen Gleichgewicht. Das dynamische Gleichgewicht ist dadurch gekennzeichnet, dass im Zeitmittel ebenso viele Ionen in Lösung gehen wie an der Kristalloberfläche auskristallisieren. Die Konzentration der gesättigten Lösung bleibt also konstant. Das Löslichkeitsprodukt eines Salzes AB, welches zu A^+ und B^- dissoziiert ist:

$$LP = [\text{A}^+] \times [\text{B}^-], \quad (2.1)$$

mit $[\text{A}^+]$ und $[\text{B}^-]$: Konzentration der Ionen in mol/l.

Da die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts allerdings auf einer Minuten-Zeitskala liegt, braucht man zur Beschreibung einer chemischen Reaktion

auch noch die kinetische Löslichkeit oder Lösungsrate. Sie beschreibt mit welcher Geschwindigkeit eine Substanz in Lösung geht. Während das Löslichkeitsprodukt im thermodynamischen Gleichgewicht eine Stoffkonstante darstellt, ist die Lösungsrate abhängig von der Oberfläche und damit der Größe eines Pulvers.

Verbindung	Formel	Ca/P	$-\log(LP)$ bei 25 °C	$-\log(LP)$ bei 37 °C
Monocalciumphosphat Monohydrat (MCPM)	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	0.5	löslich	löslich
Monocalciumphosphat Anhydrid (MCPA)	$Ca(H_2PO_4)_2$	0.5	löslich	löslich
Calciumhydrogenphosphat Dihydrat (DCPD, Bruschart)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1.0	6.59	6.63
Calciumhydrogenphosphat Anhydrid (DCPA, Monetit)	$CaHPO_4$	1.0	6.90	7.04
Octacalciumphosphat (OCP)	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	1.33	96.6	95.9
α -Tricalciumphosphat (α -TCP)	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$	1.5	25.5	25.5
β -Tricalciumphosphat (β -TCP)	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$	1.5	28.9	29.5
Hydroxylapatit (OHAp)	$Ca_5(PO_4)_3OH$	1.67	58.4	58.6
Fluorapatit (FAp)	$Ca_5(PO_4)_3F$	1.67	60.5	-
Tetracalciumphosphat (TTCP)	$Ca_4(PO_4)_2^\circ$	2.0	-	37.4

Tabelle 2.1: Löslichkeitsprodukte (LP) der Calciumphosphate [Chow 01].

Die in Tabelle 2.1 aufgeführten Löslichkeitsprodukte verschiedener Calciumphosphate bei 25°C und 37°C können zur Berechnung von Löslichkeits-Phasendiagrammen verwendet werden. Nach der Gibbsschen Phasen-Regel [Atkins 96] ist bei festgelegter Temperatur und Druck in einem Dreistoff-System, bei dem zwei Phasen (eine Lösung und ein Feststoff) miteinander im Gleichgewicht stehen, nur ein Freiheitsgrad erlaubt. Demnach werden die Zusammensetzungen aller Lösungen, die in Hinsicht auf das Salz gesättigt sind, durch eine

Löslichkeitsisotherme bestimmt. Abbildung 2.1 zeigt die Löslichkeitsisothermen einiger Calciumphosphate, hier die Calciumionen-Konzentration in Abhängigkeit des pH-Wertes.

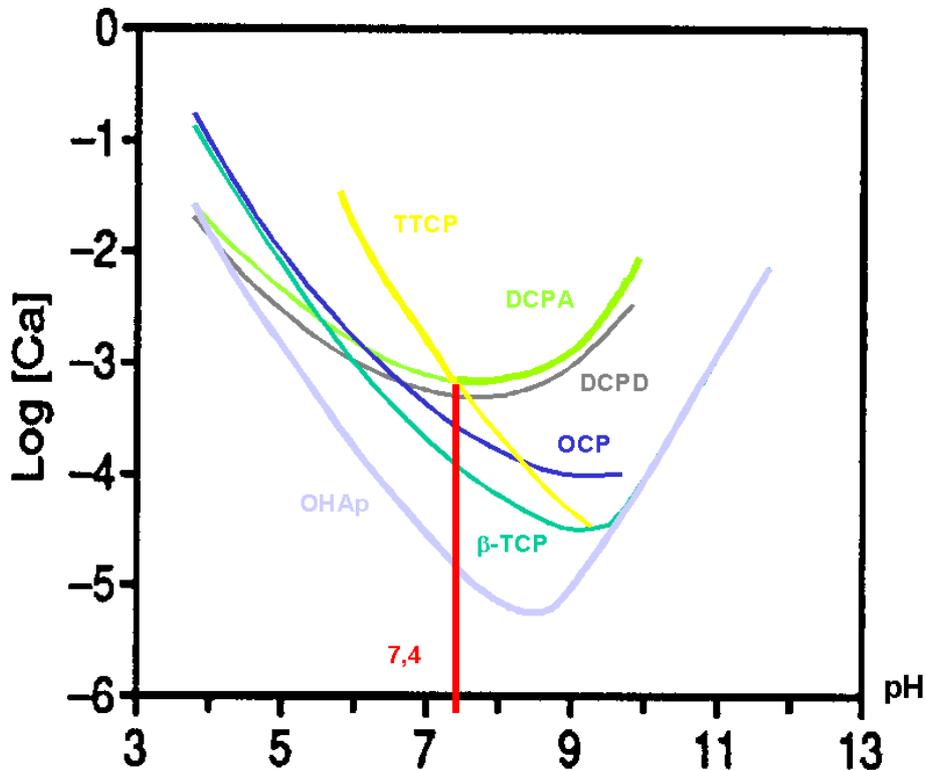


Abbildung 2.1: Phasendiagramm mit den Calcium-Löslichkeitsisothermen einiger Calciumphosphate [Brown 86b]. Dicalciumphosphat-Anhydrid (DCPA) und Tetracalciumphosphat (TTCP) haben bei pH 7,4 die gleiche Löslichkeit.

An den Löslichkeitsisothermen in Abbildung 2.1 ist zu erkennen, dass diese im neutralen und sauren Bereich der Phasendiagramme negative Steigungen aufweisen. Das bedeutet, dass die Löslichkeit der Verbindungen mit abnehmendem pH-Wert steigt. Im basischen Bereich des Phasendiagramms nimmt die Ca^{2+} -Konzentration mit steigendem pH-Wert zu. Hydroxylapatit (OHAp) ist pH $>$ 4,2 das am schwersten lösliche und damit stabilste Calciumphosphat; bei einem pH $<$ 4,2 stellt Calciumhydrogenphosphat Dihydrat (Bruschit) die stabilste CaP-Verbindung dar. Das erklärt die Tatsache, dass der Hauptbestandteil des normalen Hartgewebes im physiologischen pH-Wert-Bereich von 7-8 unreine Formen von OHAp sind.

Der Schnittpunkt zweier Isothermen stellt einen „singulären“ Punkt dar, an dem die Lösung gesättigt ist hinsichtlich zweier Salze, die bei dieser Zusammensetzung der Lösung die gleiche Löslichkeit aufweisen. Einen singulären Punkt bei einem physiologischen pH-Wert von 7,4 haben Dicalciumphosphatanhydrid (DCPA) und Tetracalciumphosphat (TTCP).

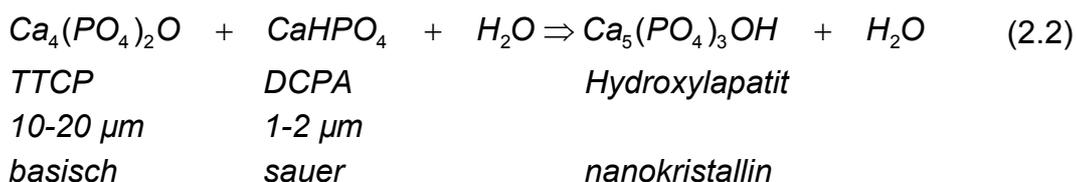
2.1.2. Calciumphosphat-Zemente / Das DCPA-TTCP- System

Calciumphosphat-Zemente sind feinkörnige Pulvermischungen verschiedener Calciumorthophosphate, die nach Zugabe einer wässrigen Phase einer Abbindereaktion, verbunden mit einer mechanischen Verfestigung der Zementpaste, unterliegen. Übersichtsartikel über die Vielfalt der Zusammensetzungen von Calciumphosphatzementen (CPC) finden sich in der Literatur [Chow 91a, Chow 94a, Chow 97].

Triebkraft für die Abbindereaktion ist die unterschiedliche Löslichkeit von Zementedukten und –produkten. Zementpasten mit einem pH-Wert > 4.2 bilden als Endprodukt der Abbindereaktion Hydroxylapatit, ein pH-Wert kleiner 4.2 führt zu Brushit als Reaktionsprodukt. Nach Zusatz einer wässrigen Phase zum Zementpulver erfolgt eine Aufsättigung der flüssigen Phase in Bezug auf die Zementedukte. Hierdurch wird gleichzeitig eine Übersättigung im Hinblick auf das jeweilige Reaktionsprodukt erreicht, das aus der Flüssigkeit auskristallisiert und nach ausreichender Vernetzung der Einzelkristallite zu einem strukturellen Implantat verfestigt. Wasser stellt für Hydroxylapatit-bildende Zemente nur ein Transportmedium dar, ohne im stöchiometrischen Sinne in die Reaktion mit einzugehen. Im Gegensatz hierzu führt der Abbindevorgang von Brushit-bildenden Zementen zum Verbrauch der flüssigen Phase, da Wasser direkt in das Kristallgitter des Reaktionsprodukts eingelagert wird. Die Bildung des Zementgefüges ist eng mit der Lösungsrate, d.h. der kinetischen Löslichkeit, der einzelnen Komponenten an den Partikeloberflächen verknüpft. Damit bestimmen Partikelgröße, Partikelform und die spezifische Oberfläche des Zementpulvers die Eigenschaften des abbindenden und abgebundenen Zements. Die Lösungsrate der Zementpartikel (Lösungsrate) ist verantwortlich für die Abbindeggeschwindigkeit der Zementmatrix, während Partikelgröße, -form und -verteilung maßgeblich die Packungsdichte und Homogenität der Zementmatrix beeinflussen.

Das DCPA/TTCP- System

Von besonderem Interesse ist die Bildung von Hydroxylapatit (OHAp) in einer Löslichkeits-Ausfällungsreaktion aus einer äquimolaren Mischung von TTCP und DCPA, Gleichung 2.2, welche isotherm und ohne die Bildung saurer oder basischer Nebenprodukte verläuft:



Solange sowohl DCPA als auch TTCP im Überschuss vorhanden sind, und die Löslichkeitsrate der beiden Komponenten größer ist als die Geschwindigkeit der Bildung von OHAp, bleibt die Zusammensetzung der Lösung nahe dem singulären

Punkt der Verbindungen. Auf diese Weise verbleibt die flüssige Phase des Zements bei einem nahezu konstanten pH-Wert und Zusammensetzung, so dass die Abbinde-Reaktion mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit abläuft [Fukase 90]. Da die pH-Werte am singulären Punkt für das DCPA/TTCP-System im physiologischen Bereich liegen, hat das System eine hohe Biokompatibilität. Da zwar die Löslichkeitsprodukte, aber nicht die Lösungsraten der beiden Komponenten am singulären Punkt gleich sind, muss die langsamere Lösungsrate der sauren DCPA-Komponente durch eine größere spezifische Oberfläche, d.h. die Partikelgröße, angepasst werden. Untersuchungen zeigen, dass lediglich DCPA/TTCP-Zementmischungen abbinden, bei denen die mittlere Partikelgröße des TTCP bei 10-20 µm und die von DCPA bei 1-2 µm liegt.

Untersuchungen zur Abbindereaktion des TTCP/DCPA-System zeigen, dass die Umsetzung der Edukte zu OHAp bei 37°C in 4 Stunden fast vollständig abgeschlossen ist [Fukase 90, Chow 91b]. Die Bildung von OHAp während des Abbindevorgangs erfolgt ohne Veränderung in Form und Volumen der Zementpaste. Die DCPA/TTCP-Zementmischung wurde von einer Vielzahl von Autoren bezüglich der Abbindeigenschaften und mechanischer Festigkeiten untersucht. Die Druckfestigkeit des ausgehärteten Zements lag dabei in einem Bereich von 12-66 MPa, die Zugfestigkeit bei 6-15 MPa, abhängig von Partikelgrößenverteilung der Pulver [Sanin 91], der Zusammensetzung der flüssigen Phase [Chow 94b], dem Pulver/Flüssigkeits-Verhältnis und der Kompression der Zementpaste während des Abbindeprozesses [Barralet 01, Chow 00]. Die Abbindezeiten der reinen Zementmatrix liegen bei 20-30 Minuten, werden allerdings in der Regel durch die Verwendung von Abbinde-Beschleunigern eingestellt [Ishikawa 95].

Die DCPA- Komponente

Dicalciumphosphatanhydrid / Calciumhydrogenphosphat-Anhydrid / Monetit findet Verwendung als Ausgangsmaterial zur Synthese von Calciumphosphat-Zementen. Die Synthese des DCPA erfolgt durch simultane Zugabe zweier wässriger Lösungen aus Dinatriumhydrogen- / Kaliumdihydrogenphosphat und Calciumchlorid / Kaliumdihydrogenphosphat, zu einer Kaliumdihydrogen-Phosphatlösung bei 100°C und einem pH-Wert von 4 - 5 innerhalb von drei Stunden [Tovborg 53]. Alternativ kann DCPA durch thermische Dehydration von Calciumhydrogenphosphat-Dihydrat, DCPD, bei 180°C erhalten werden [McIntosh 56].

Aufgrund der niedrigeren Lösungsrate von DCPA gegenüber allen anderen Calciumphosphaten muss kommerziell erhältliches DCPA gemahlen werden, um über eine große spezifische Oberfläche die Lösungsrate anzugleichen.

Die TTCP- Komponente

TTCP weist als einzige Calcium Phosphat-Verbindung ein höheres Ca/P-Verhältnis auf als Hydroxylapatit. Aus diesem Grund müssen Calciumphosphat-Salze, welche zu Hydroxylapatit abbinden sollen, mit TTCP als Zement-Bestandteil kombiniert werden, um eine Mischung mit der Stöchiometrie von Hydroxylapatit zu erhalten.

Die Synthese des kommerziell nicht erhältlichen TTCP erfolgt durch Sinterung einer äquimolaren Mischung von Calciumcarbonat, CaCO_3 , und Calciumhydrogenphosphat, CaHPO_4 , bei einer Temperatur von $1300^\circ\text{-}1500^\circ\text{ C}$ über einen Zeitraum von 4 bis 18 Stunden.



2.2. Pulvertechnologischer Aspekte von Calciumphosphat-Pulvern

2.2.1. Form, Größe und Porosität der Partikel

Partikelform

Die Partikelform bestimmt maßgeblich das Fließ- und Mischverhalten von Pulvern [Weth 02]. Bei der Mahlung von Pulvern ist sie allerdings von untergeordneter Bedeutung. Bei Abweichung des Partikels von der Kugelform wird im allgemeinen zur theoretischen Beschreibung der Äquivalenzdurchmesser verwendet, d.h. alle Partikel werden als Kugeln angenähert. Die Abweichung praktisch aller real vorliegenden Pulverpartikel von der Kugelform ist der Hauptgrund für das Fehlen allgemeingültiger theoretischer Beschreibungen von pulvertechnologischen Eigenschaften. Der Zugang zur Pulvertechnologie erfolgt daher meist mit einem phänomenologischem und keinem analytisch-mathematischen Ansatz.

Partikelgröße

Die Partikelgröße eines massiven Pulverkorns bestimmt seine Oberfläche, die wiederum entscheidend das chemische Verhalten, d.h. über die Löslichkeit die Kinetik einer Reaktion bestimmt. Die Partikelgröße einer realen Pulvermenge ist allerdings keine diskrete Größe, sondern liegt in Form einer Partikelgrößenverteilung vor. Die charakteristischen Größen einer Partikelgrößenverteilung, mittlere Partikelgröße und relative Breite der Partikelgrößenverteilung, werden in Kapitel 3.2. vorgestellt.

Porosität

Bei Pulvern wird zwischen der inneren Porosität der Einzelpartikel und der Porosität aufgrund der unvollständigen Raumauffüllung einer Pulverschüttung unterschieden. Die innere Porosität von Pulvern führt zu einer erhöhten Oberfläche und beeinflusst damit analog zur Partikelgröße das chemische Verhalten. Die Betrachtung der Porosität von Pulverschüttungen spielt keine Rolle bei der Betrachtung von Calciumphosphat-Pulvern, da die Pulver in Wasser angemischt und als Paste appliziert werden. Das Verhältnis von Wasser, welches in der Abbindereaktion nicht verbraucht wird, zu Pulver legt die Porosität der ausgehärteten Zementmatrix fest. Betrachtungen zur Porosität einer Pulverschüttung finden sich in [Weth 02].

2.2.2. Agglomerations- / Bindemechanismen

Die für die Herstellung und Verarbeitung der zweikomponentigen DCPA/TTCP-Calciumphosphat-Zementmischung wichtigen pulvertechnologischen Eigenschaften des Konditionierungsprozesses sind die Mischbarkeit der Komponenten und die Mahlbarkeit der Einzelkomponenten. Diese werden maßgeblich vom Agglomerationsverhalten bestimmt. Agglomeration tritt auf, wenn die interpartikulären Bindungskräfte die Gewichtskraft und die deagglomerierenden interpartikulären Kräfte der Partikel übersteigen. Die Agglomerations- und Bindemechanismen bei Pulverpartikeln sind in Abbildung 2.2. dargestellt.

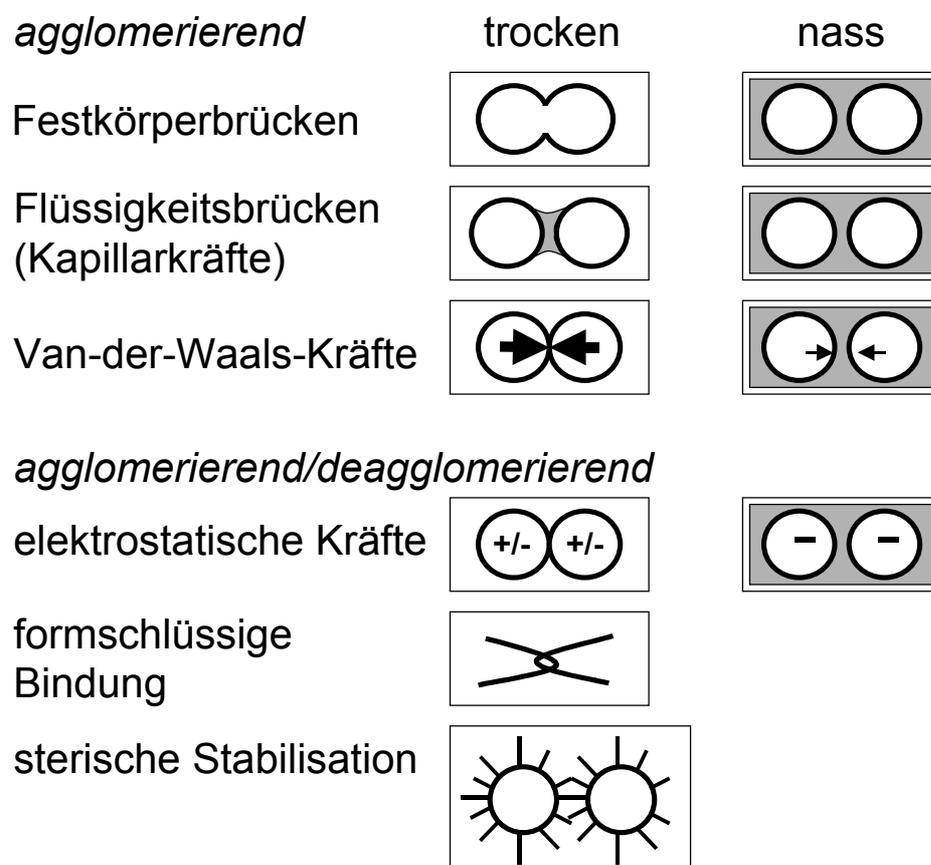


Abbildung 2.2: Die agglomerierenden und deagglomerierenden Bindemechanismen bei Pulverpartikeln im Trockenen. In Flüssigkeit werden agglomerierende Kräfte reduziert und deagglomerierende verstärkt.

Das Verhalten von Pulver wird in zwei Bereiche aufgeteilt. Den *dispersen Bereich*, in dem Agglomeration aufgrund der interpartikulären Kräfte auftritt, und den *gewichtskraftbestimmten Bereich*, in dem die Gewichtskraft über die interpartikulären Kräfte dominiert. Bei Pulvern mit nicht-porösen Partikeln liegt der disperse Bereich

bei Partikelgrößen unter 10 µm. Die Konditionierung der zum Teil submikrometergroßen DCPA-Pulverkomponente muss deshalb in flüssiger Phase erfolgen.

Flüssigkeitsbrücken

Es gibt zwei Arten von Flüssigkeitsbrücken. Zum einen können Partikel durch die Ausbildung von starren Adsorptionsschichten aus der umgebenden Gasphase verbunden werden. Zum anderen entstehen bewegliche Flüssigkeitsbrücken, sogenannte Kapillarbrücken, durch Flüssigkeit auf der Partikeloberfläche. Der Ursprung dieser Flüssigkeit ist kondensiertes Wasser der Luftfeuchte und vorhandene Restfeuchte nach der Trocknung einer Pulversuspension. Die Kraft aus Flüssigkeitsbrücken nimmt mit steigender Oberflächenspannung der Flüssigkeit zu und ist die dominierende interpartikuläre Kraft während Trocknungsprozessen. Sie ist der Grund für die Kompaktheit von Trockenkuchen. In Suspension, d.h. wenn Partikel vollständig von Flüssigkeit umgeben sind, treten Flüssigkeitsbrücken nicht auf. Die Kraft aus Flüssigkeitsbrücken zwischen zwei gleichartigen Partikeln kann nach Fischer durch folgende Gleichung abgeschätzt werden [Fischer 26]:

$$F_{\text{Brück}} = \frac{\pi d \alpha_{\text{Fl}}}{1 + \tan \frac{\theta}{2}}, \quad (2.4)$$

mit d: Durchmesser der Partikel, α_{Fl} : Oberflächenspannung der Flüssigkeit und θ : Benetzungswinkel.

Van-der-Waals- Kräfte

Der dominierende Bindemechanismus im dispersen Bereich ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, d.h. die Van-der-Waals-Kraft, zwischen den Molekülen zweier Pulverpartikel. Diese Kraft ist sehr kurzreichweitig, d.h. im Bereich einiger Nanometer. Bei Nanometerpartikeln ist diese Kraft so dominant, dass man von physikalischer Aggregation spricht. In Flüssigkeiten sind die Van-der-Waals-Kräfte ein bis zwei Größenordnungen kleiner als im Trockenen, da die Flüssigkeit als Abstandhalter zwischen den Partikeln dient und die Dipole der Partikel durch die Dipole der Flüssigkeit abgeschirmt werden. Bei dem betrachteten Calciumphosphat-Pulversystem ist die Van-der-Waals-Kraft insbesondere für die starke Agglomeration der zum Teil submikrometergroßen DCPA-Partikel verantwortlich.

Die Van-der-Waals-Kraft zwischen zwei gleichartigen kugelförmigen Partikeln kann nach Rumpf durch folgende Gleichung abgeschätzt werden [Rumpf 77]:

$$F_{VDW,2Kugeln} = \frac{A_H d}{24(a + z_0)^2} \quad , \quad (2.5)$$

mit A_H : Hamakerkonstante, abhängig vom Material der Pulver und dem Medium zwischen den Partikeln, d : Partikeldurchmesser, a : Abstand zwischen den Partikeloberflächen und z_0 : Anpassungsparameter, damit die theoretische Van-der-Waals-Kraft niemals unendlich groß wird.

Formschlüssige Bindung / sterische Stabilisation

Wenn Partikel eine ausgeprägte Kettenform aufweisen oder mit Polymer- bzw. Proteinketten beschichtet werden, die zur Vernetzung der Partikel führen, spricht man von formschlüssiger Bindung. Erfolgt die Beschichtung mit Polymer- oder Proteinketten, welche sich nicht vernetzen, d.h. als Abstandshalter dienen, dann spricht man von sterischer Stabilisation der Partikel. Bei den „felsbrockenartigen“ Calciumphosphat-Pulvern spielen diese Bindungsmechanismen keine Rolle.

Elektrostatische Kräfte

Das Auftreten von elektrostatischen Kräften entsteht bei elektrisch leitenden Materialien durch Elektronenübertragung (Kontaktpotential) aufgrund der unterschiedlichen Elektronenaustrittsarbeit. Die elektrostatische Kraft wirkt folglich attraktiv, d.h. agglomerierend, und führt bei Kontakt zum Ladungsausgleich. Bei elektrisch nichtleitenden Materialien, wie den Calciumphosphaten, entstehen Überschussladungen durch Reibung und Oberflächendefekte, z.B. bei der Zerkleinerung. Partikel aus elektrisch nichtleitenden Materialien sind im allgemeinen gleichnamig geladen. Die grossreichweitigen elektrostatischen Kräfte stellen damit den dominierenden Deagglomerations-Mechanismus dar. Bei glatten kugelförmigen Partikeln mit homogener Ladungsverteilung ergibt sich die elektrostatische Kraft zu [Rumpf 77]:

$$F_{el} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 (d + a)^2} \quad , \quad (2.6)$$

mit q_1, q_2 : Ladung der Partikel, ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums, d : Partikeldurchmesser, a : Abstand zwischen den Partikeloberflächen.

In Flüssigkeit bestimmen zwei gegenläufige Effekte die Partikelladung. Zum einen verringert sich die elektrostatische Kraft durch Abschirmung durch das Suspensionsmedium. Zum anderen wird durch die Deprotonierung der Partikeloberfläche in Flüssigkeiten die Ladung eines dann in der Regel negativ

geladenen Partikels erhöht. Als Maß für die deagglomerierende Wirkung der elektrostatischen Kraft von Partikeln in Suspension lässt sich das Zetapotential verwenden.

2.3. Das Zetapotential

2.3.1. Partikel in Suspension

Partikeloberflächen sind aufgrund von Gitterstörungen und Fehlstellen in der Partikelstruktur sowie aufgrund chemischer Reaktionen und der spezifischen Adsorption von Ionen geladen. Aufgrund der Dissoziation funktioneller Gruppen (Deprotonierung) in Flüssigkeit ist die Oberfläche in der Regel negativ geladen. Diese Oberflächenladung wird durch dissoziierten Ionen und Ladungsträger im Suspensionsmedium kompensiert. Ein Partikel in Suspension erscheint folglich elektrisch neutral. Die Ionen, welche die Oberflächenladung ausgleichen, befinden sich in einer diffusen Schicht, deren Dicke dem reziproken Wert des Debye-Hückel-Parameters, d.h. $1/\kappa$, entspricht, wie in Abbildung 2.3. dargestellt [Debye 24].

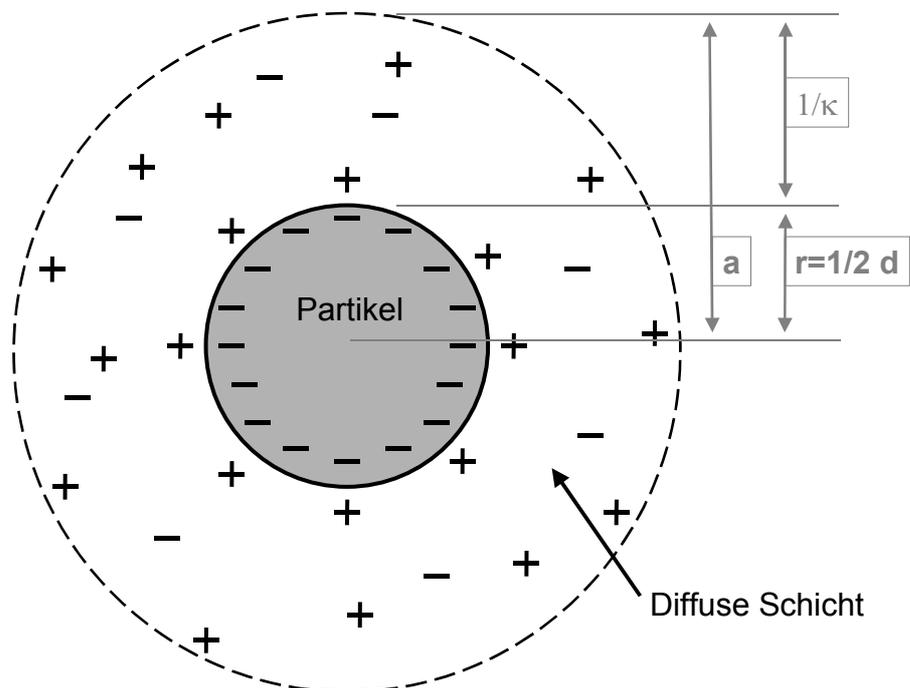


Abbildung 2.3: Geladener Partikel mit Durchmesser d in Suspension mit diffuser Schicht der Dicke $1/\kappa$, welche das Partikel als elektrisch neutrales Teilchen mit dem Durchmesser a erscheinen lässt.

Zwei Effekte verhindern durch elektrostatische Stabilisierung eine Agglomeration von Partikeln in Flüssigkeit. Zum einen durchdringen sich bei der Annäherung zweier

Partikel die gleichartig geladenen diffusen Schichten. Je dicker die Schicht desto höher die elektrostatische Stabilisierung. Zum anderen stoßen sich die Partikel nach Durchdringung der diffusen Schicht aufgrund der Ladung auf der Partikeloberfläche ab. Für eine Abschätzung der elektrostatischen Kraft bräuchte man folglich zwei Informationen, die Dicke der diffusen Schicht um das Partikel und die Oberflächenladung auf dem Partikel.

2.3.2. Das Doppelschichtmodell / Das Zetapotential

Die Ladungsverhältnisse an der Partikeloberfläche und die Kompensation der Oberflächenladung in der diffusen Schicht werden durch das Schichtenmodell nach Stern, Helmholtz und Gouy-Chapman beschrieben, welches schematisch in Abbildung 2.4. dargestellt ist [Gouy 10, Chapmann 13, Gouy 17].

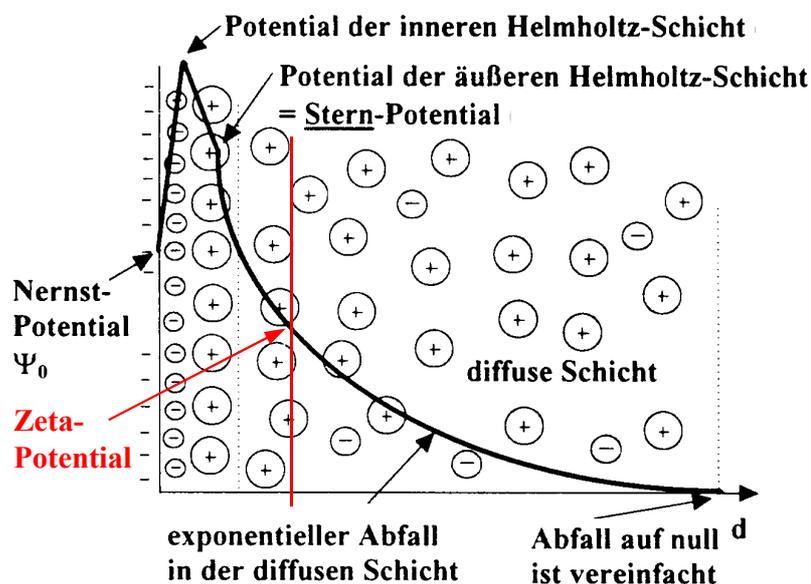


Abbildung 2.4: Aufbau der elektrischen Doppelschicht auf einem negativ geladenen Partikel mit der diffusen Schicht nach Müller [Müller 96]. Die Ladung des ruhenden Partikels wird durch die diffuse Schicht vollständig kompensiert. Bei Bewegung des Partikels wird die diffuse Schicht abgeschert. Das Potential zwischen Abscherebene und Suspensionsmedium ist das Zetapotential.

Nach Helmholtz adsorbiert auf einem geladenen Partikel in Suspension aufgrund der Van-der-Waals- Kraft eine *innere Helmholtz-Schicht* aus dehydratisierten, im allgemeinen negativ geladenen Partikeln. Dies führt zu einer Erhöhung des effektiven Oberflächenpotentials, des *Nernst-Potentials*. Auf dieser Schicht adsorbiert aufgrund von elektrostatischen Kräften eine *äußere Helmholtz-Schicht* aus positiv geladenen Ionen mit Hydrathülle, welche zu einer Absenkung des effektiven

Oberflächenpotentials führt. Das Oberflächenpotential zwischen Grenze der Helmholtz-Schichten und dem Dispersionsmedium ist das *Stern-Potential*. Das Stern-Potential wird nach Gouy und Chapman in einer diffusen Schicht aus Ionen kompensiert. Der Abfall des Potentials erfolgt exponentiell. Bewegt sich ein Teilchen in Suspension, so wird die diffuse Schicht um das Teilchen abgeschert. Das Potential an der Abschergrenze ist das *Zetapotential*. Das Zetapotential ist ein Parameter zur Beschreibung der Ausdehnung der elektrischen Schicht und des effektiven Oberflächenpotentials von suspendierten Partikeln und der Absolutwert des Zetapotentials damit ein Maß für die elektrostatische Stabilisierung von Partikeln in Suspension. Das Zetapotential ist abhängig vom Partikelmaterial, Suspensionsmedium und der Ladungsträgerdichte (pH-Wert) im Suspensionsmedium. Eine Erhöhung des Zetapotentials und damit der elektrostatischen Stabilisierung erfolgt mittels oberflächenaktiver Substanzen, sogenannter *Peptisatoren*, wie z.B. Natriumcitrat [Lucks 90].

Fehlen der Helmholtz-Schicht / Kompression der diffusen Schicht

Die Ausbildung der Doppelschicht hängt von der Konzentration von Ladungsträgern im Suspensionsmedium ab. In schwachen elektrolytischen Lösungen, z.B. in destilliertem Wasser und Alkoholen, bildet sich unter Umständen keine Helmholtz-Schicht aus. Die diffuse Schicht kompensiert dann direkt die Ladung an der Oberfläche des Partikels.

In sehr starken Elektrolyten oder beim Vorliegen mehrwertiger Gegenionen, z.B. dreiwertigen Aluminium-Ionen, wird die Oberflächenladung des suspendierten Partikels in einer sehr dünnen diffusen Schicht kompensiert. Dieser Effekt heißt *Kompression der diffusen Schicht*. Das Zetapotential stellt dann unter Umständen keinen aussagefähigen Parameter zur Beschreibung der elektrostatischen Stabilisierung von Partikeln in Suspension mehr dar [Müller 96].

2.3.3. Elektrokinetische Effekte / Die Elektrophorese

Als elektrokinetische Effekte werden Phänomene bezeichnet, die zu einer asymmetrischen Ladungsverteilung, d.h. zur Ausbildung eines Zetapotentials, an der Grenzfläche zweier Phasen führen.

Bei der *Elektroosmose* ist die feste Phase stationär und die Ionen in der Flüssigkeit bewegen sich aufgrund eines elektrischen Feldes über den Festkörper.

Ein *Strömungspotential* bildet sich aus, wenn die elektrolytische Flüssigkeit nicht durch ein angelegtes elektrisches Feld sondern durch Druck an der Festkörperoberfläche vorbeiströmt.

Ein *Sedimentationspotential* bildet sich aus, wenn sich Partikel in Flüssigkeit durch Schwerkraft oder Zentrifugation bewegen.

Bei der *Elektrophorese* bewegen sich Partikel durch ein angelegtes elektrisches Feld in einer Flüssigkeit.

Aus der Geschwindigkeit der Flüssigkeit bzw. der Partikel kann unter Modellannahmen auf das Zetapotential, d.h. das effektive Oberflächenpotential der Festkörperoberfläche, geschlossen werden [Hunter 81].

Eine exakte mathematische Behandlung der physikalischen Stabilität von Suspensionen als Folge der elektrostatischen Abstoßung und der Van-der-Waalsschen Anziehung stellt die Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO- Theorie) dar [Lagaly 84].

Statt durch das Zetapotential kann das Stabilitätsverhalten eines Feststoffes in Suspension auch mittels des *isoelektrischen Punktes* charakterisiert werden [Müller 96]. Der isoelektrische Punkt ist der pH-Wert, d.h. die Konzentration an positiven oder negativen Ladungsträgern des Suspensionsmediums, an dem das Zetapotential exakt null ist, d.h. der Punkt minimaler elektrostatischer Stabilisierung und damit maximaler Agglomeration.

Elektrophorese / Prinzip der elektrophoretischen Mobilität

Für diese Arbeit relevant ist die Elektrophorese und die Bestimmung des Zetapotentials mittels Elektrophorese. Nach Overbeek und Wiersma wirken bei der elektrophoretischen Bewegung eines sphärischen Partikels vier Kraftkomponenten [Nitzsche 97]:

$$F_{eff} = F_{el} + F_{Stokes} + F_{Retard} + F_{Relax} \quad , \quad (2.7)$$

mit	F_{el} :	Kraftwirkung des elektrischen Feldes auf das geladene Partikel
	F_{Stokes} :	Kraftwirkung aufgrund der Stokesschen Reibung
	F_{Retard} :	elektrophoretische Retardation, da die Gegenionen mit ihren Hydrathüllen der Partikelbewegung entgegenwirken
	F_{Relax} :	bremsende Kraftkomponente aufgrund des Relaxationseffekts, d.h. aufgrund der Verzerrung der sphärischen Partikelladungswolke.

Die elektrophoretische Retardation und der Relaxationseffekt spielen außer bei hohen Elektrolytkonzentrationen bzw. hohen Partikelgeschwindigkeiten keine Rolle und können vernachlässigt werden.

Nachdem das Partikel seine diffuse Schicht bis zur Schergrenze des Zetapotentials abgeschert hat, geht es in eine gleichförmige Bewegung im elektrischen Feld über, es gilt:

$$F_{el} = F_{Stokes} , \quad (2.8)$$

$$6\pi v r \eta = E \cdot q , \quad (2.9)$$

mit v: Geschwindigkeit des Partikels, r: Radius des Partikels, η : Viskosität des Suspensionsmediums, E: elektrische Feldstärke und q: Partikelladung.

Um eine vom angelegten elektrischen Feld unabhängige Messgröße zu erhalten, definiert man die *Elektrophoretische Beweglichkeit*:

$$\mu_e = \frac{v}{E} = \frac{q}{6\pi v r \eta} . \quad (2.10)$$

Die Bruttoladung q wird durch die Ladungen der flüssigen Phase kompensiert. Es gilt:

$$q = -4\pi \int_r^\infty a^2 \rho da , \quad (2.11)$$

wobei a: Partikelradius r + Dicke der diffusen Schicht $1/\kappa$ und ρ : Raumladungsdichte in der diffusen Schicht.

Die Verteilung der Ladung in der Ionenwolke des Partikels kann allgemein durch die Poisson-Gleichung beschrieben werden:

$$\rho = \varepsilon_0 \varepsilon_r \operatorname{div}(-\operatorname{grad}\psi) , \quad (2.12)$$

mit ε_0 : Influenzkonstante, ε_r : Dielektrizitätszahl und ψ : elektrisches Potential.

Da eine analytische Integration dieser Gleichung nicht möglich ist, verwendet man die Näherung nach Debye und Hückel für die Raumladungsdichte ρ :

$$\rho \approx -\varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa^2 \psi . \quad (2.13)$$

Entsprechend dem Modell von Stern, Gouy und Chapman fällt der Betrag des elektrischen Potentials exponentiell ab:

$$\psi(a) = \psi_0 \frac{r}{a} \exp[-\kappa(a-r)] , \quad (2.14)$$

mit ψ_0 : Oberflächenpotential.

Die Bruttoladung des Partikels ergibt sich nach Integration von Gleichung 2.11 zu:

$$q = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r(1+\kappa r)\psi_0] . \quad (2.15)$$

Da das Zetapotential ζ nie dem Oberflächenpotential entspricht, wird eine Korrekturfunktion $f(\kappa r)$ eingeführt, welche vom Produkt aus Teilchenradius und effektiver Dicke der diffusen Schicht abhängt:

$$(1+\kappa r)\psi_0 = \zeta f(\kappa r) . \quad (2.16)$$

Der Zusammenhang von elektrophoretischer Mobilität und Zetapotential beschreibt die allgemeine Henry-Gleichung, welche sich durch Einsetzen von Gleichung 2.15 und Gleichung 2.16 in Gleichung 2.10 ergibt:

$$\mu_e = \frac{v}{E} = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r\zeta f(\kappa r)}{3\eta} . \quad (2.17)$$

Der Wert der Korrekturfunktion $f(\kappa r)$ ist abhängig vom Verhältnis zwischen Radius des Teilchens und der Dicke der diffusen Schicht. Für verschiedene Grenzfälle lässt sie sich entwickeln.

Bei Vorliegen von schwachen Elektrolyten, d.h. bei großer diffuser Schicht, wenn $r < 1/\kappa$, gilt für den Grenzwert der Korrekturfunktion die Hückel- Näherung:

$$\lim_{a \rightarrow 0} (f(\kappa r)) = 1 . \quad (2.18)$$

Aus der allgemeinen Henry-Gleichung 2.16 ergibt sich dann das Zetapotential in der Hückel-Gleichung zu:

$$\zeta = \frac{3v\eta}{2E\epsilon_0\epsilon_r} . \quad (2.19)$$

Für große Teilchen mit kleiner diffuser Schicht oder beim Vorliegen sehr starker Elektrolyten, d.h. für $\kappa r \gg 1$, gilt für die Grenzfunktion

$$\lim_{a \rightarrow 0} (f(\kappa r)) = 1,5 . \quad (2.20)$$

Für das Zetapotential gilt dann die Smoluchowski- Gleichung:

$$\zeta = \frac{v\eta}{E\varepsilon_0\varepsilon_r} . \quad (2.21)$$

Es existieren eine Vielzahl von Modifikationen der allgemeinen Henry-Gleichung 2.17. Diese Modifikationen berücksichtigen den retardierenden Effekt und den Relaxationseffekt der elektrochemischen Doppelschicht, die Partikelform, die Veränderung der Dielektrizitätszahl und der Viskosität an der Abschergrenze der diffusen Schicht, hohe Elektrolytkonzentrationen und inhomogene elektrische Felder [Nitzsche 97].

Kapitel 3 Apparaturen und Methoden

3.1. Präparative Arbeiten

Tetracalciumphosphat (TTCP)

150g Calciumcarbonat (1,5 mol; Fa. Merck, Darmstadt) werden in 300 ml Isopropanol bei Raumtemperatur suspendiert. Anschließend wurden 214 g DCPA (1,58 mol; Fa. Mallinckrodt-Baker, Griesheim) unter ständigem Rühren zugegeben. Die Mischung wurde 1 h gerührt und anschließend über eine G4-Glasfritte mit einer Porenweite von 10-16 μm abfiltriert und bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Pulvermischung wurde in einen ALSINT-Sintertiegel bei 1500°C für 4h mit einer Aufheizrate von 15°C/min gesintert. Da die Sinterung an Luft erfolgte, wurde der Sinterkuchens abgeschreckt, um die Zersetzung der metastabilen TTCP-Phase in Hydroxylapatit und stark basisches Calciumoxid bei Temperaturen um 800-1200°C zu verhindern. Der Sinterkuchen wurde anschließend mit einem Mörser vorzerkleinert und das Pulver über ein 355 μm Sieb fraktioniert. Das durch das Sieb gefallene TTCP-Pulver war die Grundlage für die weitere Konditionierung durch Mahlung, vgl. Kapitel 4.1.

Calciumhydrogenphosphat (DCPA)

Als Ausgangsmaterial für die DCPA-Komponente diente kommerziell erhältliches DCPA der Firma Baker, Chargen-Nummer 11472. Das Baker-DCPA zeichnet sich durch das Vorliegen regelmäßiger, monokliner Kristalle und eine schmale Partikelgrößenverteilung bei ca. 11 μm Partikelgröße aus. Für Messungen zur Veränderung der Kristallinität von DCPA wurde DCPA der Firma Merck, Chargen-Nummer K20306044-412, verwendet, da das Baker-DCPA im Röntgendiffraktometer eine starke Isotropie zeigte.

Mahlung

Die Mahlung beider Zementkomponenten erfolgte in einer Planetenkugelmühle PM 400 der Firma Retsch (Haan) mit 500 ml Achat-Mahlbechern. Tetracalciumphosphat wurde trocken mit großen Achat-Mahlkugeln (30 mm) vermahlen; die Konditionierung von DCPA erfolgte in flüssiger Phase mit 10 mm Kugeln zur Vermeidung der Agglomeratbildung. Die einzelnen Mahlparameter (Befüllung, Zeit, Drehzahl) sind in den jeweiligen Ergebnis-Kapiteln wiedergegeben.

3.2. Zetapotential-Messapparatur (Zetasizer)

Für die Zetapotentialmessungen zur Charakterisierung von Calciumphosphat-Pulverpartikeln in Suspension wurde ein Zetasizer 3000 der Firma Malvern, Herrenberg, verwendet. Der Zetasizer 3000 bestimmt durch Laser-Doppler-Anemometrie [Malvern 96] die elektrophoretische Mobilität von Pulverpartikeln in Suspension, aus der durch Korrelation mit der Viskosität des Suspensionmediums und der Dielektrizitätskonstante nach Gleichung 2.19 das Zeta-Potential berechnet werden kann.

Laser-Doppler-Anemometrie (LDA)

Ein eingestrahler monochromatischer Laserstrahl erfährt eine Dopplerfrequenzverschiebung, wenn er auf ein bewegtes Partikel trifft. Diese Frequenzverschiebung liegt in der Größenordnung von wenigen 100 Hz. Gegenüber der Frequenz des Laserlichts von $6 \cdot 10^{14}$ Hz (Laserwellenlänge $\lambda = 633$ nm) ist diese Frequenzverschiebung allerdings durch Filter- oder Interferometrie-Methoden nicht aufzulösen, d.h. nicht zu detektieren. Der prinzipielle Messaufbau des Zetasizers zur Lösung dieses Problems ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

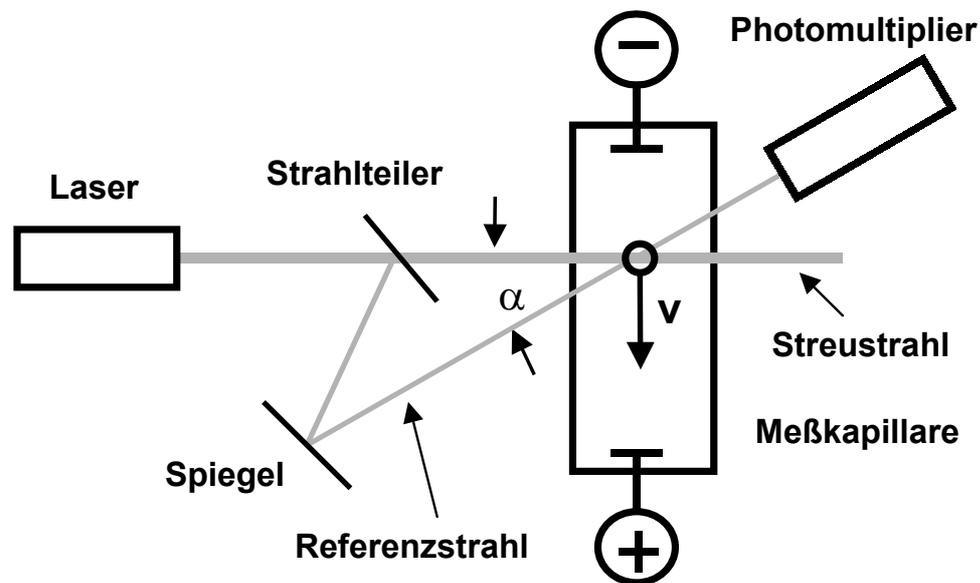


Abbildung 3.1: *Prinzipieller Aufbau des Zetasizers in heterodyner Messanordnung. Die Teilchen durchlaufen das Wechselwirkungsgebiet mit der Geschwindigkeit v .*

Um die Frequenzverschiebung zu detektieren, werden in der Messkapillare des Zetasizers zwei kohärente Laserstrahlen überlagert. Bei der heterodynen Messanordnung wird ein intensitätsschwacher Referenzstrahl mit einem intensiven Streustrahl gekreuzt. Der Detektor (Photomultiplier) steht in Richtung des

Referenzstrahls. Bei der homodynen Anordnung hingegen sind die beiden Laserstrahlen intensitätsgleich, die Position des Detektors frei wählbar, das Auflösungsvermögen allerdings niedriger. Bei der homodynen Anordnung wird das Streusignal mit sich selbst überlagert, bei der heterodynen Anordnung wird das Streusignal mit dem Erregerlicht, d.h. dem Referenzstrahl, überlagert [Bergmann 93]. Anschaulich physikalisch bildet sich am Kreuzungspunkt der kohärenten Laserstrahlen ein Interferenzmuster aus, vgl. Abbildung 3.2, durch welches sich die bewegten Teilchen hindurchbewegen. Der Abstand Δs der Interferenzstreifen beträgt:

$$\Delta s = \frac{\lambda}{2 \sin(\alpha / 2)} \quad , \quad (3.1)$$

mit α : Winkel zwischen den Laserstrahlen.

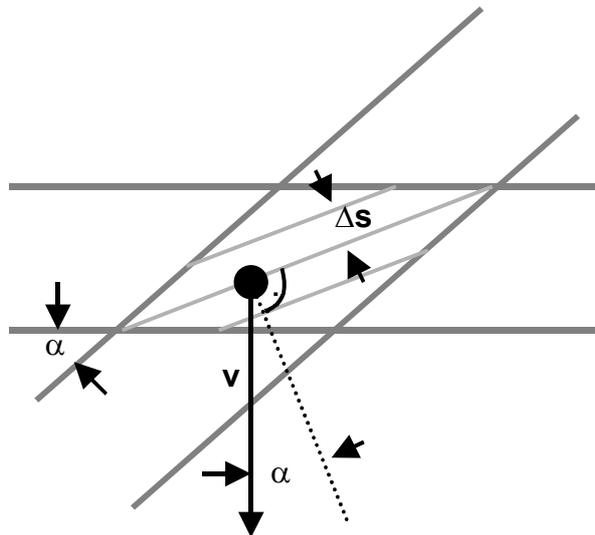


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Interferenzmuster, welches von den in der Messkapillare gekreuzten Laserstrahlen erzeugt wird. Die Teilchen in der Messkapillare durchlaufen das Interferenzfeld mit der Geschwindigkeit v_{effektiv} .

Die Teilchen in der Messkapillare durchlaufen die Streifen des Interferenzfeldes mit der Geschwindigkeit $v_{\text{effektiv}} = v_{\text{Teilchen}} \cdot \cos(\alpha)$. Das am Photomultiplier detektierte Signal ist folglich mit

$$\Delta f = \frac{v_{\text{effektiv}}}{\Delta s} = v_{\text{Teilchen}} \frac{2}{\lambda} \cos(\alpha) \cdot \sin(\alpha / 2) \quad , \quad (3.2)$$

moduliert. Aus der Frequenzverschiebung lässt sich dann die Geschwindigkeit v_{Teilchen} der Partikel bestimmen. Die elektrophoretische Mobilität der suspendierten

Teilchen im elektrischen Feld mit Feldstärke E, aus denen dann das Zetapotential, vgl. Kapitel 2.3.3, berechnet werden kann, ergibt sich damit zu:

$$\mu_e = \frac{V_{\text{Teilchen}}}{E} = \frac{\Delta f \cdot \lambda}{2E \cos(\alpha) \cdot \sin(\alpha / 2)} \quad (3.3)$$

Bestimmung der Modulationsfrequenz durch Autokorrelation

Zur Berechnung der Frequenzverschiebung Δf wird das mit dem Photomultiplier gemessene Intensitätssignal in einem Autokorrelator zur Erstellung einer Autokorrelationsfunktion ausgewertet. Bei der Autokorrelation wird ein Signal mit sich selbst verglichen, indem es zu unterschiedlichen zeitlichen Verzögerungen mit sich selbst multipliziert wird. Muster im Signal, wie z.B. Frequenzen, können so erkannt werden. In der heterodynen Messanordnung wird das gestreute Laserlicht mit einem Referenzstrahl überlagert und kann als Autokorrelation erster Ordnung beschrieben werden. Diese Autokorrelationsfunktion hätte für eine diskrete Partikelgeschwindigkeit die Form einer Cosinus-Funktion mit der Frequenz Δf . Da die Teilchen aber unterschiedliche Geschwindigkeiten haben und der Brownschen Molekularbewegung unterliegen, erscheint die Autokorrelationsfunktion als exponentiell abfallende Cosinus-Funktion, vgl. Abbildung 3.3. Durch Fouriertransformation (FFT) der Autokorrelationsfunktion kann die Frequenzverschiebung Δf des detektierten Streulichts erhalten werden [Malvern 96].

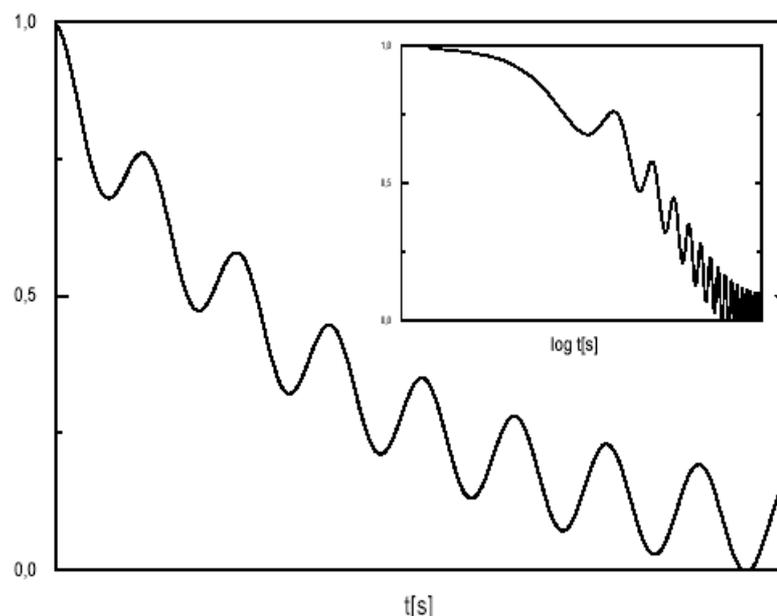


Abbildung 3.3: *Autokorrelationsfunktion des Photomultiplier-Signals. Der exponentielle Abfall des Signals aufgrund der Brownschen Molekularbewegung ist von dem cosinus-förmigen Elektrophorese-Signal mit Dopplerverschiebungsfrequenz Δf überlagert. Rechts oben ist die messtypische logarithmische Auftragung zu sehen.*

Optische Modulation

Aus der gemessenen Frequenzverschiebung Δf lässt sich nicht direkt die Bewegungsrichtung und damit letztlich das Vorzeichen des Zetapotentials bestimmen. Hierzu wird in der Messanordnung des Zetasizers, vgl. Abbildung 3.1, der Spiegel durch einen oszillierenden Spiegel ersetzt, der die Frequenz des zweiten Laserstrahls verschiebt. Am Schnittpunkt der beiden Laserstrahlen entsteht somit kein stationäres, sondern ein in Richtung der Interferenznormalen wanderndes Interferenzfeld. Die gemessene Frequenzverschiebung setzt sich aus der Durchlauffrequenz des Interferenzfeldes und der Dopplerfrequenzverschiebung aufgrund der Teilchengeschwindigkeiten zusammen. Bei negativ geladenen Partikeln wird in der Messanordnung des Zetasizer 3000 die Dopplerfrequenzverschiebung um die Durchlauffrequenz vergrößert, bei positiven verringert. Das Vorzeichen der Ladung der Teilchen kann somit identifiziert werden.

Die stationäre Schicht

Da die Wände der Glasmesskapillare selbst geladen sind, bildet sich dort analog zum geladenen Partikel eine elektrische Doppelschicht aus. Im Fall der Messkapillare des Zetasizers ist die Kapillarwand in Richtung des angelegten elektrischen Feldes ausgerichtet. Wenn das Feld angelegt wird, kommt es folglich zu einem Fluss geladener Ionen. Aufgrund der Inkompressibilität des Suspensionsmediums wird in der geschlossenen Zelle ein Gegenfluß im Innern der Messzelle induziert. Das resultierende Flussprofil ist parabolisch, dieser Effekt heißt Elektroosmose. Die Geschwindigkeit der Teilchen in der Messkapillare aufgrund des angelegten elektrischen Feldes wird um diesen elektroosmotischen Anteil, je nach Position in der Messkapillare, verändert. Bei Quarzkapillaren ist diese elektroosmotische Geschwindigkeitskomponente lediglich in einer *stationären Schicht* in Wandabstand von 14,7 % des Kapillardurchmesser vernachlässigbar [Komagata 33]. Die Messung der Teilchengeschwindigkeit muss deshalb in dieser stationären Schicht erfolgen, d.h. die Laserstrahlen in diesem Bereich interferieren. Die Innenwand der Messkapillare muss frei von Verunreinigungen sein, da es ansonsten aufgrund der veränderten Ladungsverhältnisse zu einer Verschiebung der stationären Schicht kommt.

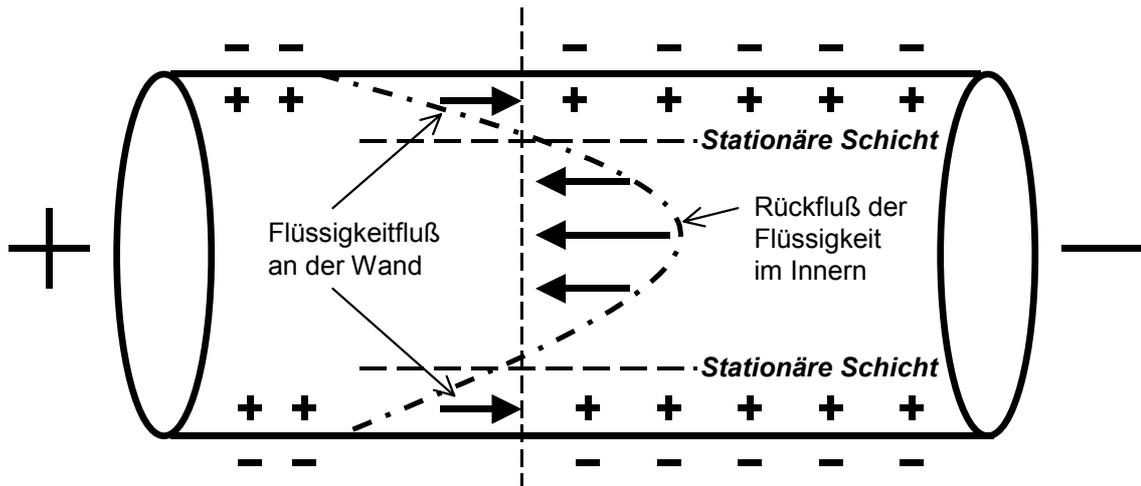


Abbildung 3.4: Der elektroosmotische Effekt aufgrund der geladenen Quarzkapillarwand verändert, außer in der stationären Schicht, die elektrophoretische Teilchengeschwindigkeit. Messungen am Zetasizer müssen deshalb in der stationären Schicht erfolgen.

Messdurchführung

Zetapotentialmessungen am Zetasizer 3000 sind nur aussagekräftig für Partikel im Bereich von 20 nm bis 30 μm , da der Abstand der Interferenzstreifen im Wechselwirkungsgebiet der Messkapillare ansonsten zu groß bzw. zu klein gegenüber der Partikelgröße wird. Für das Ansetzen der Calciumphosphatsuspension lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Partikelgröße der vermessenen Pulver und der damit verbundenen unterschiedlichen Streusignale keine Angaben bezüglich einer idealen Pulverkonzentration im Suspensionsmedium geben. Die Pulverkonzentration wurde deshalb so gewählt, dass die Signalstärke, d.h. Zählrate, am Photomultiplier während der Messung zwischen 1000 und 2000 KCts/s (Kilocounts/Sekunde) lag. Bei zu niedrigen bzw. zu hohen Pulverkonzentrationen liegt die Zählrate darunter. Die Pulversuspensionen, an denen reproduzierbare Messungen durchgeführt werden konnten, waren alle klar. Die Pulversuspension wurde vor der Messung für jeweils 7 Minuten ultrabeschallt, um Pulveragglomerate im Suspensionsmedium zu dispergieren. Bei der Ultrabeschallung wurde darauf geachtet, dass es zu keiner übermäßigen Erwärmung der Proben kommt, da der Zetasizer zwar ein Thermoelement zum Heizen der Messkapillare hat, allerdings nicht kühlen kann. Die Messungen wurden bei 25°C durchgeführt, da für diese Temperatur Viskosität und Dielektrizitätskonstante der Suspensionsmedien exakt bekannt sind. Die Elektrodenspannung wurde auf 150 V eingestellt, für hochviskose Suspensionsmedien auf 300 V. Dies entspricht einer Feldstärke von 30 bzw. 60 V/cm. Die Modulationsfrequenz des optischen Modulators zur Feststellung des Vorzeichens des Zetapotentials liegt bei 1000 Hz.

Die erhaltenen elektroforetischen Mobilitäten wurden nach der Smoluchowski-Näherung vom Messprogramm ausgewertet, vgl. Kapitel 2.3.3, da die verwendeten Suspensionen, Reinstwasser und Alkohole, zwar schwache Elektrolyten, die mikrometergroßen Calciumphosphat-Partikel jedoch groß gegenüber der diffusen Schicht sind. An jedem Messtag wurden Kalibriermessungen an einem Latex-Standard (Malvern DTS0050) mit einem Zeta-Potential von -50 ± 5 mV durchgeführt. Die Sauberkeit der Messkapillare wurde vor jeder Messreihe dadurch gewährleistet, dass zuvor Leermessungen in Reinstwasser vorgenommen wurden. Nur bei sauberer Messkapillare lassen sich hierbei Zetapotentialwerte von 0 ± 2 mV erreichen.

Da Zetapotentialmessungen sehr empfindlich gegenüber zu großen bzw. zu kleinen Pulverkonzentrationen in der Suspension und gegenüber Verunreinigungen der Messkapillare sind, wurden nur die Messungen verwandt, die an unterschiedlichen Messtagen mit jeweils neu hergestellten Pulversuspensionen, reproduziert werden konnten.

3.3. Partikelgrößenanalyse

Partikelgrößenanalysen wurden an einem Partikelgrößenanalysator LA-300, der Firma Horiba, Japan, durchgeführt. Der Partikelgrößenanalysator beruht auf dem Prinzip der elastischen Laserstreuung an dispergierten Teilchen. Das Streusignal wird vom Messprogramm nach der *Mie*-Theorie ausgewertet [Horiba 00].

Laserstreuung

Die Streuung von Licht beschreibt die Lichtablenkung an ungeordneten, statistischen Objekten, z.B. Pulverpartikeln. Als Streuung wird häufig auch die Lichtablenkung an Teilchen bezeichnet, deren Durchmesser kleiner als die Lichtwellenlänge ist. Als Beugung von Licht hingegen wird die Lichtablenkung an periodischen oder geometrischen Strukturen bezeichnet [Bergmann 93]. Wird die Frequenz des eingestrahlten Lichts bei der Ablenkung verändert, wird von inelastischer, anderenfalls von elastischer Streuung gesprochen. Das elektromagnetische Feld der Lichtwelle induziert im Teilchen Dipole bzw. Multipole, die nun ihrerseits elektromagnetische Strahlung aussenden. Wechselwirkt elektromagnetische Strahlung mit sehr viel kleineren Teilchen als die Lichtwellenlänge ($d \ll \lambda/10$) tritt Rayleigh- Streuung auf. Eine Beschreibung der Streuung für sehr viel größere Teilchen als die Lichtwellenlänge ($d > 10 \lambda$) erfolgt durch die Fraunhofer-Beugung der geometrischen Optik. Die exakte Beschreibung der Lichtstreuung an Teilchen kann durch Lösung der Maxwellschen Wellengleichungen für kugelsymmetrische Teilchen nach Gustav Mie durchgeführt werden [Mie 08].

Nach der Mie- Theorie ist die Intensität des gestreuten Lichts eines Teilchens:

$$I_{\text{gestreut}}(\theta) = \frac{1}{k^2 r^2} (I_{\text{senkrecht}}(\theta) + I_{\text{parallel}}(\theta)) , \quad (3.4)$$

mit I_0 : Intensität des Laserlichts, θ : Streuwinkel, k : Wellenvektor und r : Ortsvektor der elektromagnetischen Welle. $I_{\text{senkrecht}}$ und I_{parallel} sind die polarisierten Streulichtkomponenten senkrecht und parallel zur Anregungsrichtung.

Im sogenannten Mie- Bereich, $\lambda/10 < d < 10 \lambda$, d.h. im Partikelgrößenbereich von ca. 60 nm bis 6 μm , ist die Winkelverteilung von Vorwärts-, Seitwärts- und Rückwärts-Streuung direkt mit der Partikelgröße korreliert. Eine typische Intensitätsverteilung um ein Teilchen im Mie- Bereich zeigt Abbildung 3.5.

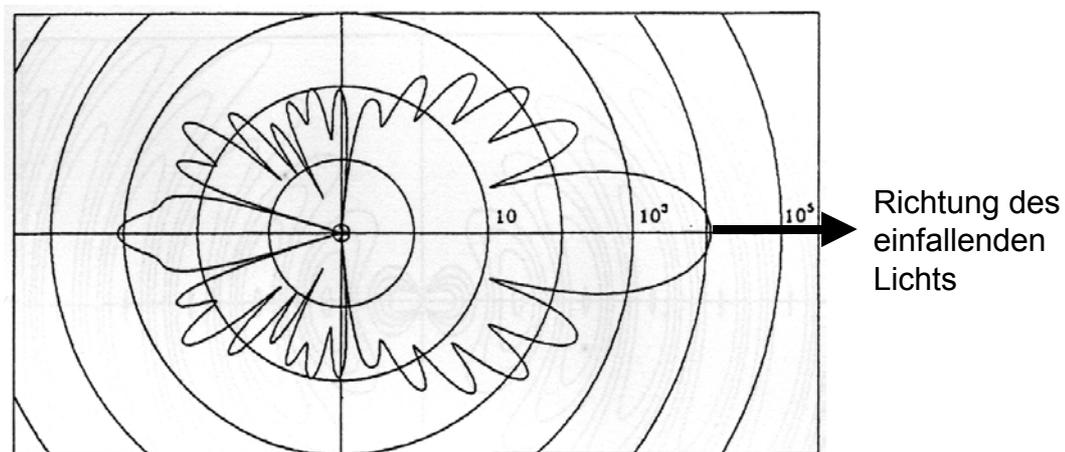


Abbildung 3.5: Intensitätsverteilung des Streulichts um ein Partikel bei Mie-Streuung. Die Figur zeigt Orte gleicher Streuintensität. Die Winkelverteilung ist direkt mit der Partikelgröße korreliert.

Bei großer Verdünnung der Teilchen in einem Suspensionsmedium streut jedes Teilchen unabhängig vom anderen. Die Streulichtverteilung ist eine Superposition der einzelnen Streulichtanteile. Bei bekannter Winkelverteilung des Streulichtes eines Teilchens oder Teilchenensembles kann nach der Mie-Theorie durch numerische Methoden die Partikelgröße bzw. die Partikelgrößenverteilung der streuenden Teilchen berechnet werden. Partikelgrößenanalysatoren mit Auswertung des Streuspektrums nach Mie haben allerdings den Nachteil, dass der relative Brechungsindex $n_{\text{relativ}} = n_{\text{Partikel}}/n_{\text{Medium}}$, d.h. insbesondere der Realteil des komplexen Brechungsindex des streuenden Partikels und des umgebenden Mediums, exakt bekannt sein müssen. Bei nichtweißen Partikeln muss zur Berücksichtigung der Absorption auch der Imaginärteil des Brechungsindex bekannt sein bzw. abgeschätzt werden. Bei der Partikelgrößenanalyse von Materialgemischen, z.B. Sedimenten, muss deshalb nach Fraunhofer ausgewertet werden, was bei Partikelgrößen im Mie-

Bereich zu Fehlern bei der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung führt. Ein weiterer Nachteil der Partikelgrößenanalyse mittels Laserstreuung ist die Tatsache, dass Agglomerate als Einzelpartikel detektiert werden und mit ihrem Äquivalenzdurchmesser eingehen. Eine vollständige Deagglomeration von Partikeln ist deshalb Grundvoraussetzung für aussagefähige Partikelgrößenanalysen nach dem Prinzip der Laserstreuung.

Aufbau des Partikelgrößenanalysators

Der Aufbau des für die Messungen verwendeten Partikelgrößenanalysators ist in Abbildung 3.6. dargestellt.

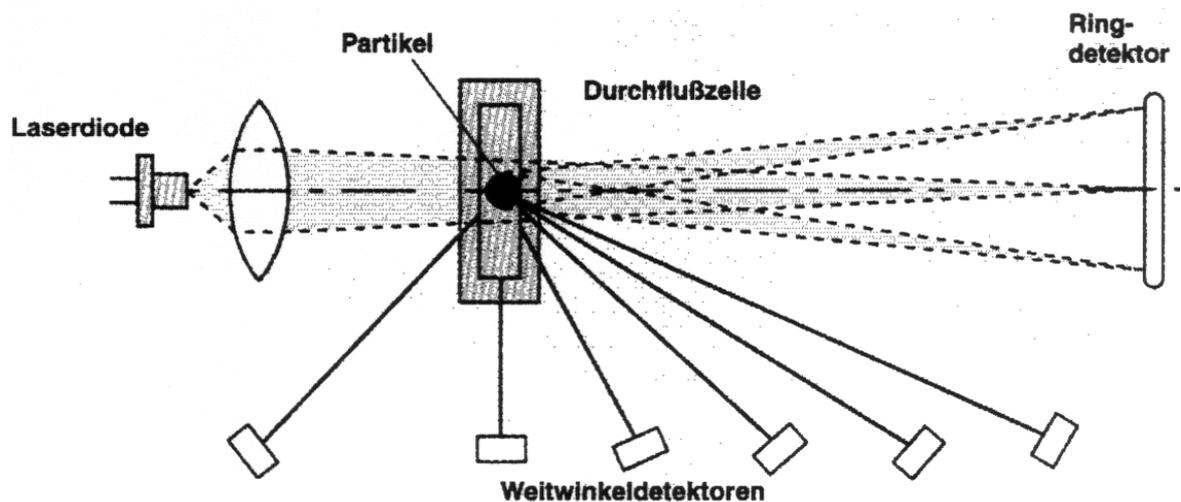


Abbildung 3.6: *Aufbau des Partikelgrößenanalysators. Die Vorwärtsstreuung an den dispergierten Partikeln in der Durchflusszelle wird mittels eines Ringdetektors aus 36 Photodioden, die Rückwärts- und Seitwärtsstreuung mittels 6 Weitwinkeldetektoren gemessen.*

Das Licht des 650 nm- 5 mW- Laser wird auf die Durchflusszelle fokussiert. Das in Isopropanol suspendierte Pulver wird aus einem 250 ml Probenbehälter, der zur Reagglomerationsvermeidung ultraschallt werden kann, durch die Durchflusszelle gepumpt. Das Beugungsmuster in Vorwärtsrichtung wird durch einen 36 Photodioden- Ringdetektor vermessen. Die Seitwärts- und Rückwärtsstreuung wird durch 6 Weitwinkel- Photodiodendetektoren vermessen. Die 42 Datensignale der Photodioden werden nach Mie-Theorie in eine diskrete Partikelgrößenverteilung mit 64 Messkanälen umgerechnet, welche den Messbereich von 0,1 bis 600 μm abdeckt.

Die mittlere Partikelgröße eines Teilchenensembles

Das Anliegen der Partikelanalyse ist, ein Ensemble dreidimensionaler unregelmäßig geformten verschieden großer Partikel mit möglichst wenig Parametern zu beschreiben. Die naheliegendste Größe zur Beschreibung eines Ensembles ist der mittlere Partikeldurchmesser. Bei der Feststellung des mittleren

Partikeldurchmessers eines Partikelensembles durch Bildanalyse, z.B. Auswertung einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme, wird als mittlere Partikelgröße erhalten:

$$d[1,0] = \frac{\sum_1^N d_i}{N} \quad (3.5)$$

mit d_i : Partikeldurchmesser von Partikel i und N : Anzahl der vermessenen Partikel. Die mittlere anzahlgewichtete Partikelgröße wird $d[1,0]$ genannt, da die Partikelgröße in der ersten Potenz im Zähler und in der nullten Potenz im Nenner steht. Für ein Partikelensemble aus einem $1\mu\text{m}$ und einem $10\mu\text{m}$ großen Teilchen ist die mittlere Partikelgröße $d[1,0] = 5,5\mu\text{m}$. Die Schwierigkeit bei der Bestimmung dieser Größe ist es, dass die Teilchen kugelförmig sein müssen, um jedem Teilchen eine Partikelgröße zuzuordnen und dass die Zahl der vermessenen Partikel bekannt sein muss.

Bei Partikeln, die keine ausgeprägte Stab- oder Scheibenform aufweisen, wie bei den untersuchten Calciumphosphatpulvern, stellt der Äquivalenzdurchmesser, d.h. der Durchmesser einer volumengleichen Kugel, eine sinnvolle Beschreibung der Partikelgröße dar. Die Mie-Theorie zur Auswertung eines Laserstreuungsspektrums einer Partikel-Probe setzt zur Auswertung voraus, dass die Partikel kugelförmig sind. Bei der Bestimmung der Partikelgröße durch Laserstreuung und Auswertung nach Mie-Theorie ist die erhaltene Partikelgröße folglich volumengewichtet, d.h. Partikel mit großem Durchmesser gehen viel stärker in das Signal ein. Die erhaltene mittlere Partikelgröße ist der sogenannte *De Brouckere*- Durchmesser, eine $d[4,3]$ - Größe [Rawle 02]:

$$d[4,3] = \frac{\sum_1^N V_i d_i}{\sum_1^N V_i} = \frac{\sum_1^N d_i^4}{\sum_1^N d_i^3} \quad (3.6)$$

mit d_i : Äquivalenzdurchmesser des Partikels i einer Probe von N Partikeln mit Gesamtvolumen $V_{\text{ges}} = \sum_1^N V_i$.

Obiges Partikelensemble aus einem $1\mu\text{m}$ und $10\mu\text{m}$ großen Teilchen hätte folglich eine mittlere Partikelgröße $d[4,3] = 9,99\mu\text{m}$. Diese Partikelgröße trägt der Tatsache Rechnung, dass das $10\mu\text{m}$ Partikel ca. 99,9% des Gesamtvolumens der beiden Teilchen in sich vereinigt. Da die Zahl der vermessenen Partikel inhärent im Signal enthalten ist, d.h. anschaulich, N im bekannten Gesamtvolumen enthalten ist, muss die genaue Zahl der vermessenen Partikel nicht bekannt sein.

Ein weiterer wichtiger mittlerer Partikeldurchmesser ist der *Sauter*-Durchmesser, ein $d[3,2]$ -Wert [Rawle 02]:

$$d[3,2] = \frac{\sum_1^N A_i d_i}{\sum_1^N A_i} = \frac{\sum_1^N d_i^3}{\sum_1^N d_i^2} \quad (3.7)$$

Hier wird die mittlere Partikelgröße flächengewichtet. Das Beispielsystem aus einer $1\mu\text{m}$ und $10\mu\text{m}$ großen Kugel hätte die mittlere Partikelgröße $d[3,2] = 9,9\mu\text{m}$. Der *Sauter*-Durchmesser trägt hier der Tatsache Rechnung, dass das $10\mu\text{m}$ Partikel ca. 99% der Gesamtoberfläche der beiden Teilchen enthält.

Prominentes Beispiel für eine Partikelgrößenbestimmung mit Flächengewichtung ist die Auswertung von Laserstreuungsspektren nach Fraunhofer. Hier ist die Grundannahme der Auswertung die Beugung an einer kreisförmigen Öffnung [Bergmann 93], das Ergebnis einer Partikelgrößenbestimmung wird dadurch mit der Querschnittsfläche gewichtet. Auch die Abschätzung der mittleren Partikelgröße aus einer Oberflächenbestimmung nach Stickstoffadsorption (BET), vgl. Kapitel 3.4.6, hätte eine $d[3,2]$ -Größe zur Folge.

Nach unterschiedlichen Meßmethoden, d.h. Gewichtungsmethoden, erhaltene Partikeldurchmesser sind nicht miteinander vergleichbar. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Partikelgrößen sind stets volumengewichtete Partikelgrößen, d.h. $d[4,3]$ -Größen. Dies ist sinnvoll, da die Partikelgrößen hinsichtlich der Chemie der Abbindereaktion diskutiert werden. Die Chemie ist abhängig von der Oberfläche bzw. dem Volumen der Teilchen. Teilchen mit großem Volumen und damit großer Oberfläche dominieren folglich gegenüber kleinen Teilchen.

Die Partikelgrößenverteilung eines Partikelensembles

Das Ergebnis einer Partikelgrößenmessung an ungemahlenem DCPA zeigt Abbildung 3.7. Die Partikelgrößenverteilung ist in der Summenverteilungsdarstellung aufgetragen. Hierbei wird über der Partikelgröße d_x der prozentuale Volumenanteil X der Partikel aufgetragen, welcher in Partikeln kleiner als d_x enthalten ist. Zur Charakterisierung einer Partikelgrößenverteilung werden die Werte d_{10} , d_{50} und d_{90} verwendet. Der Wert von d_{50} ist als mittlere Partikelgröße definiert [DIN 13320]. Die Werte d_{10} und d_{90} werden zur Beschreibung der Breite einer Partikelgrößenverteilung $d_{\text{breite}} = d_{90} - d_{10}$ verwendet. Dies ist nur dann ein sinnvolles Charakteristikum einer Partikelgrößenverteilung, wenn die mittleren Partikelgrößen ungefähr gleich sind.

Beispiel: Partikelgrößenverteilung A: mittlere Partikelgröße $d_{50} = 100\mu\text{m}$, $d_{10} = 95\mu\text{m}$, $d_{90} = 105\mu\text{m}$. Partikelgrößenverteilung B: mittlere Partikelgröße $d_{50} = 10\mu\text{m}$, $d_{10} = 5\mu\text{m}$, $d_{90} = 15\mu\text{m}$. Beide Partikelgrößenverteilungen haben eine Breite $d_{\text{breite}} = d_{90} - d_{10}$ von $10\mu\text{m}$. Während in Partikelgrößenverteilung A allerdings 80% der Partikel

nahezu gleich sind, variieren in Partikelgrößenverteilung B 80% der Partikel um den Faktor 3 in der Größe, Faktor 9 in der Oberfläche und Faktor 27 im Volumen. Die Breite der Partikelgrößenverteilung ist zum Vergleich der beiden Verteilungen also keine sinnvolle Größe mehr. Für die Bewertung der relativen Breite einer Partikelgrößenverteilung muss also eine Größe verwandt werden, in welche die mittlere Partikelgröße eingeht. Zur Beschreibung der relativen Breite einer Partikelgröße wird die mit der mittleren Partikelgröße d_{50} gewichtete Breite der Partikelgröße verwandt, die sogenannte Spanne der Partikelgrößenverteilung:

$$\text{Spanne} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (3.8)$$

In obigem Beispiel hat die Spanne der Verteilung A den Wert 0,1; wohingegen die Spanne der Verteilung B 1,0 ist. In Verteilung B ist die Spanne größer, d.h. die Partikelgrößenverteilung variiert über einen weiteren Bereich.

Die Spanne wird immer dann verwandt, wenn Partikelgrößenverteilungen mit unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen verglichen werden sollen, z.B. die Partikelgrößenverteilungen bei unterschiedlichen Mahldauern eines Pulvers.

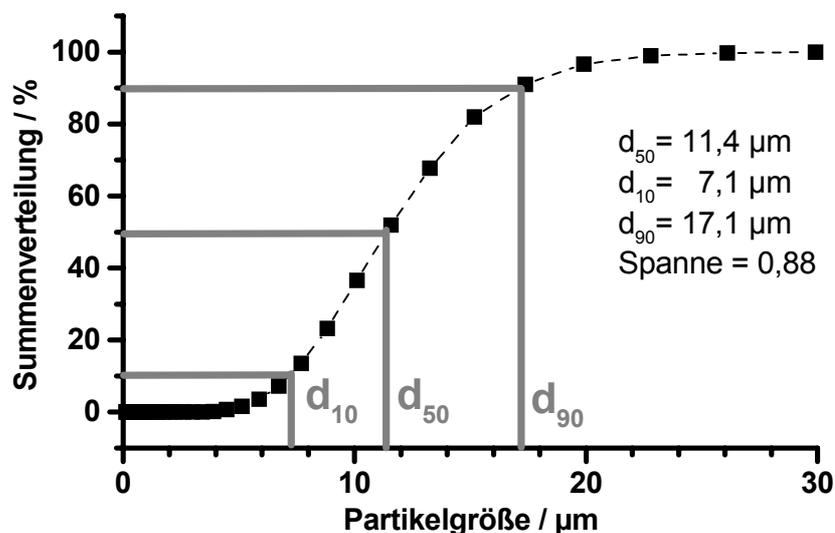


Abbildung 3.7: Summenverteilungsfunktion der Partikelgrößenverteilung von ungemahlenem DCPA. Die Partikelgröße d_x gibt an, welcher volumengewichtete Anteil x [%] der Partikel unterhalb dieser Partikelgröße liegt.

Eine weitere häufige Form der Darstellung von Partikelgrößenverteilungen ist die Verteilungsdichtefunktion. Hier wird über der Partikelgröße der gewichtete Anteil i der im vorherigen Partikelgrößenintervall enthaltenen Teilchen dargestellt. Die Partikelgröße wird logarithmisch aufgetragen, d.h. die Verteilungsdichtefunktion wird

durch die Transformation $d' = \log d$ quasivormalisiert [Sachs 88]. Abbildung 3.8 zeigt die volumengewichtete, die flächengewichtete und die anzahlgewichtete Verteilungsdichtefunktion von ungemahlenem DCPA. Die erhaltenen mittleren Partikelgrößen sind jeweils unterschiedlich. Lediglich in der volumengewichteten Auftragung der Partikelgrößenverteilung zeigt sich eine Quasi-Normalverteilung der DCPA-Partikel, welche typisch ist für Fällungsreaktionen und andere durch gleichmäßige chemische Prozesse erhaltene Teilchenensembles. In einer gleichmäßigen Fällungsreaktion fallen also die Volumina der Teilchen normalverteilt aus. Dies zeigt noch einmal den Sinn der Darstellung von Partikelgrößenverteilungen in Volumengewichtung.

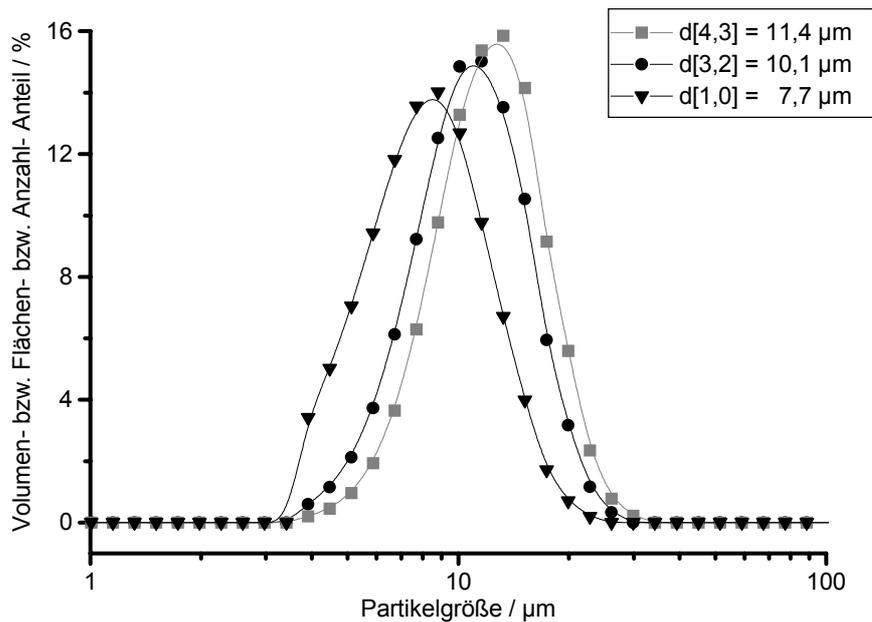


Abbildung 3.8: Verteilungsdichtefunktion von ungemahlenem DCPA in volumengewichteter ($d[4,3]$), flächengewichteter ($d[3,2]$) und anzahlgewichteter ($d[1,0]$) Darstellung.

In Abbildung 3.9 ist die normierte Verteilungsdichtefunktion von ungemahlenem DCPA dargestellt. Die angefittete Gausskurve verdeutlicht, dass es sich um eine monomodale Quasinormalverteilung handelt.

Obwohl ungemahlene DCPA quasivormalverteilt ist, wurde zur Charakterisierung nicht die Varianz, Standardabweichung oder die mit der mittleren Partikelgröße gewichtete Standardabweichung zur Beschreibung der Breite bzw. der relativen Breite der Partikelgrößenverteilung verwendet. Diese Größen haben den Nachteil, dass die Partikeldurchmesser, welche am stärksten von der mittleren Partikelgröße abweichen, d.h. die Messkanäle mit den kleinsten Werten und damit den größten Fehlern, am stärksten in diese mathematischen Werte eingehen. Zur Beschreibung

der relativen Breite einer Partikelgrößenverteilung wurde deshalb die oben genannte Spanne verwandt.

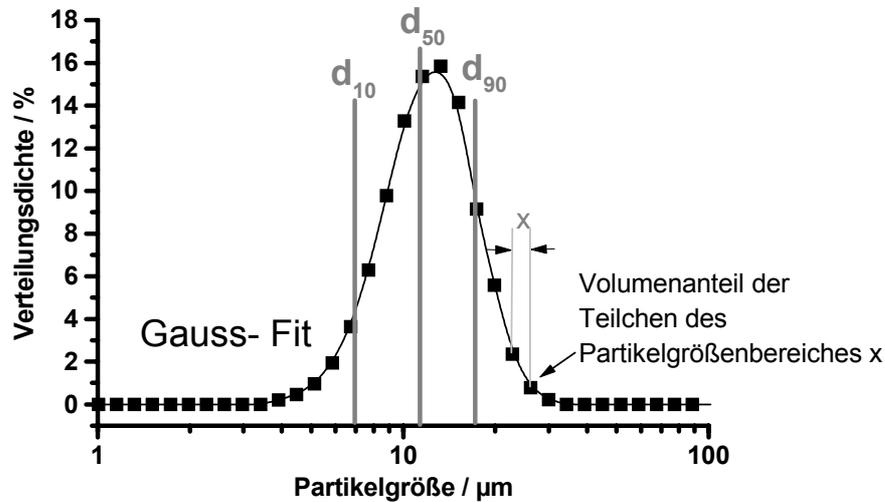


Abbildung 3.9: Die normierte Verteilungsdichtefunktion der Partikelgrößenverteilung von ungemahlenem DCPA. Jeder Verteilungsdichtewert gibt an, welcher volumengewichtete Anteil der Partikel in dem vorhergehenden Messkanal liegt, der für einen Partikelgrößenbereich steht.

Partikelgrößenverteilungen von Pulverproben werden in den Mahlversuchen an DCPA deshalb mit den zwei Werten Partikelgröße und Spanne beschrieben. Ziel der Mahlversuche ist es, kleine schmale Partikelgrößenverteilungen, d.h. kleine mittlere Partikelgrößen bei kleiner Spanne, zu erzielen. Die Partikelgrößenverteilung von ungemahlenem DCPA wird so z.B. mit den beiden Kennwerten $d_{50} = 11,4 \mu\text{m}$ und Spanne = 0,88 beschrieben.

Die Charakterisierung einer Partikelgrößenverteilung mittels d_{50} und Spanne findet Grenzen bei ausgeprägt bimodalen Verteilungen. In Abbildung 3.10 ist die Verteilungsdichtefunktion von vorgemahlenem und 30 Minuten gemahlenem TTCP dargestellt. Das Bild zeigt deutlich, dass TTCP als bimodale Verteilung vorliegt. Der Großteil der Teilchen liegt um die mittlere Partikelgröße und ein kleiner Anteil der Teilchen liegt abgesetzt bei unter $1 \mu\text{m}$. Die Spanne der beiden Verteilungen unterscheidet sich kaum, obwohl beim gemahlene TTCP der Staubanteil am Gesamtvolumen mehr als doppelt so hoch ist. Als Beschreibung der Partikelgrößenverteilung von TTCP wurde deshalb die mittlere Partikelgröße d_{50} und der Anteil der Partikel unterhalb von $1 \mu\text{m}$ gewählt.

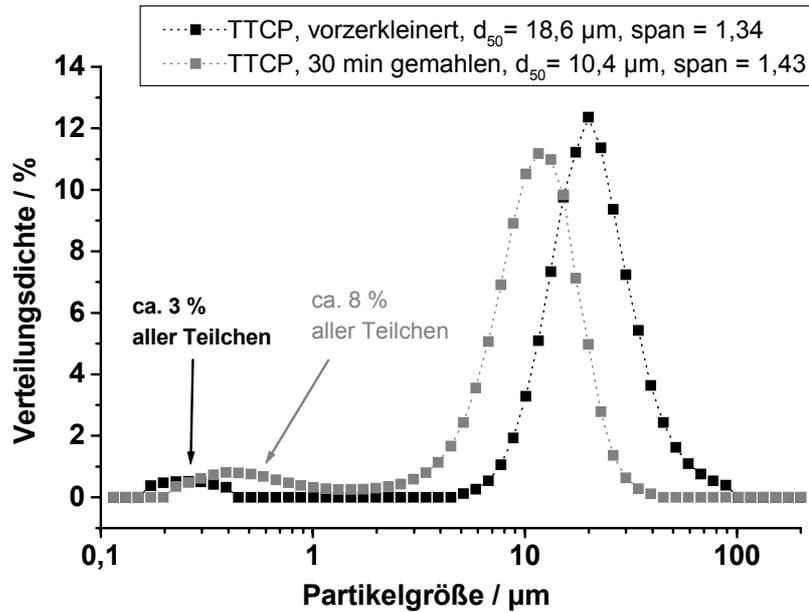


Abbildung 3.10: Partikelgrößenverteilungen von TTCP in unterschiedlichen Mahlzuständen als Beispiel für eine bimodale Verteilung. Die Spanne ist keine ausreichende Beschreibung der relativen Breite der Partikelgrößenverteilung mehr, da der Feinkornanteil von Teilchen unterhalb $1 \mu\text{m}$ unterdrückt wird.

Durchführung von Messungen

Für die Partikelgrößenanalysen von Trockenmahlungen bzw. trockenen Pulvermischungen wurden einige Spatelspitzen Pulver aus unterschiedlichen Stellen einer Pulvercharge entnommen. Das Pulver wurde anschließend in 200 ml Isopropanol suspendiert. Bei Nassmahlungen wurden mit einer Pipette an fünf unterschiedlichen Stellen im Mahlbecher suspendierte Pulverproben entnommen und anschließend in 200 ml Isopropanol suspendiert.

Die Partikelgrößenverteilungen von getrockneten nassgemahlten Pulvern sind nicht mit den direkt aus dem Mahlvorgang entnommenen Proben vergleichbar, da es beim Trocknen zur Ausbildung von Festkörperbrücken kommt, welche auch durch lang anhaltende Ultraschall nicht mehr aufgetrennt werden können. Dies äußert sich in einem rechtseitigen Auslauf oder sogar einer zweiten Mode bei großen Partikelgrößen der Partikelgrößenverteilung in Verteilungsdichtefunktionsdarstellung. Die Probenentnahme bei Nassmahlungen muss folglich direkt aus der Mahlung erfolgen, um die tatsächliche Partikelgrößenverteilung zu erhalten.

Da es während der Mahlung in der Planetenkugelmühle zu einer Erwärmung der Mahlbecher kommt, welche die Viskosität der Mahlsuspension erhöht, wurde die Mahlung direkt nach der Probenentnahme wieder in Gang gesetzt. Bei einer Abkühlung der Mahlbecher kann es durch die damit verbundene Erhöhung der

Viskosität insbesondere in der Endphase einer Mahlung zu einer Erstarrung des Mahlgutes kommen, welche den weiteren Mahlvorgang unreproduzierbar oder ganz zum Erliegen bringen kann. Die Probe wurde in einem externen Ultraschallbad für 7 Minuten ultraschallt, da das Ultraschallbad des Partikelgrößenanalysators zwar ausreichend ist, um eine Reagglomeration zu vermeiden, aber nicht stark genug, um eine vollständige Deagglomeration zu gewährleisten.

Die Konzentration des Pulvers im Suspensionsmedium wird so gewählt, dass die Transmission des Laserlichts des Partikelgrößenanalysators bei 80-90 % liegt. Dadurch ist gewährleistet, dass Mehrfachstreuung vernachlässigt werden kann. Die Streuspektren von Calciumphosphat-Pulvern wurde mit einem Realteil des Brechungsindex von $n = 1,16$ ausgewertet. Der Imaginärteil des Brechungsindex wurde vernachlässigt, da es sich bei den vorliegenden Calciumphosphat-Pulvern um weißes Pulver handelt.

Reproduzierbarkeit von Partikelgrößenanalysen

Zur Feststellung der Reproduzierbarkeit von Partikelgrößenanalysen bei kleinen Partikelgrößen, d.h. um $1 \mu\text{m}$, wurde ein 24 Stunden in wasserhaltigem Ethanol gemahlenes DCPA-Pulver fünffach vermessen und der Mittelwert von Partikelgröße und Spanne gebildet. Die Ergebnisse mit den Fehlern zeigt Tabelle 3.1. Zur Feststellung der Reproduzierbarkeit von Partikelgrößenanalysen bei mittleren Partikelgrößen, d.h. um $10 \mu\text{m}$, wurde das durch Vorzerkleinerung des Sinterkuchens im Mörser erhaltene TTCP-Pulver fünffach vermessen und der Mittelwert von Partikelgröße und des Feinkornanteils unter $1 \mu\text{m}$ gebildet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.2.

DCPA- Charge 020301	d_{50}	Spanne
Mittelwert	0,88 μm	1,77
Absoluter Fehler	+/- 0,03 μm	+/- 0,19
Relativer Fehler	+/- 3 %	+/- 11 %

Tabelle 3.1: Fehlerabschätzung von Partikelgrößen und Spanne bei kleinen Partikelgrößen durch Reproduktionsmessungen an gemahlenem DCPA- Pulver

Da es sich bei der Partikelgröße um eine direkte Messgröße und nicht um eine abgeleitete Größe wie die Spanne handelt, wurde bei DCPA-Partikelgrößen von einem relativen Fehler von 6% ausgegangen.

Vorzerkleinertes TTCP	d_{50}	Feinkornanteil
Mittelwert	17,7 μm	3,1 %
Absoluter Fehler	+/- 1,5 μm	+/- 0,5 %
Relativer Fehler	+/- 8 %	+/- 16 %

Tabelle 3.2: Fehlerabschätzung von Partikelgröße und Feinkornanteil bei mittleren Partikelgrößen durch Reproduktionsmessungen an vorzerkleinertem TTCP- Pulver

Der größere relative Fehler bei mittleren Partikelgrößen im Vergleich zu kleinen Partikelgrößen ergibt sich durch den größeren Partikelgrößenbereich, der von einem Messkanal bei mittleren Partikelgrößen abgedeckt wird. Der hohe relative Fehler beim Feinkornanteil ergibt sich durch das verstärkte Auftreten von Agglomeration bei kleinen Partikelgrößen.

3.4. Sonstige Messapparaturen

3.4.1. Ca^{2+} - Löslichkeits-Messapparatur

Zur Bewertung des Löslichkeitsverhaltens von Pulvern wurde im Rahmen der Untersuchungen an Calciumphosphatpulvern ein neues Verfahren etabliert. In einer Brückenelektrolytkammer wurde eine calciumselektive Elektrode Typ 152203000 der Firma Mettler-Toledo, Gießen, und eine Referenzelektrode mit Ag/AgCl-Referenzsystem 302 Typ 373-90-WTE-ISE-S7, ebenfalls von Mettler-Toledo, installiert [Camman 77]. In der Messkammer wurden 2 ml einer 2-molaren Ammoniumchlorid-Lösung mit 100 ml entionisiertem Wasser vorgelegt, um die Ionenstärke und damit die Ca^{2+} - Aktivitätskoeffizienten in der Elektrolytlösung konstant zu halten. Durch einen Magnetrührer wird in der auf 37°C temperierten Messkammer eine gleichmäßige Durchmischung der Messlösung gewährleistet. Zur Messung des zeitlichen Löslichkeitsverhaltens wurden 350 mg Calciumphosphat-Pulver schnell in die Messkammer eingebracht und die an den Elektroden abfallende Spannung aufgrund der steigenden Konzentration der in Lösung gehenden Ca^{2+} -Ionen zeitabhängig gemessen.

Zur Umrechnung der zeitabhängigen Spannungsmesskurven wurden die Spannungswerte für definierte Ca^{2+} - Lösungen gemessen und zur Erstellung einer Eichkurve über dem Logarithmus der Calciumionen-Konzentration aufgetragen. Abbildung 3.11. zeigt die Eichkurve der verwendeten Messanordnung. Mit der Messanordnung können Calciumionen-Konzentrationen im Bereich von $(10^{-5}-10^{-1})$ mol/l [Ca^{2+}] gemessen werden.

Eichgerade Ca-selektive Messkette 37°C

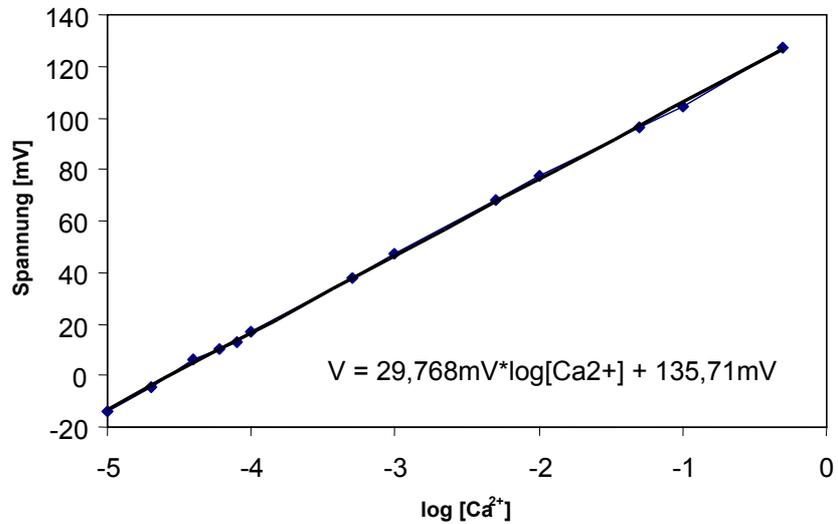


Abbildung 3.11: Eichkurve der calciumselektiven Löslichkeitsmessapparatur zur Bestimmung des zeitlichen Löslichkeitsverhaltens von Calciumphosphaten

3.4.2. Röntgendiffraktometer (XRD)

Röntgenbeugungsdiffraktogramme der Calciumphosphat-Pulver wurden mit einem Röntgendiffraktometer D5005 der Firma Siemens (Erlangen) gemessen. Eine monochromatische Röntgenstrahlung (CuK_α) der Wellenlänge λ wird an den Gitterebenen der Probe reflektiert und von einem Detektor registriert. Dabei muss die Bragg-Bedingung erfüllt sein:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad , \quad (3.9)$$

mit d : Netzebenenabstand, λ : Wellenlänge (0,154 nm für Cu-K_α -Linie) und θ : Glanzwinkel.

Zur Änderung des Einfallswinkels des Primärstrahls wird die Probe mit der Winkelgeschwindigkeit θ/t gedreht, während sich der Detektor mit doppelter Winkelgeschwindigkeit $2\theta/t$ um die Probe dreht. Das Streusignal in Abhängigkeit des Detektorwinkels 2θ wird aufgezeichnet [Kohlrausch 85]. Pulverdiffraktogramme von DCPA und TTCP wurden im Bereich von $2\theta = 20^\circ$ - 40° mit einer Kathodenspannung von 40 kV und einem Emissionsstrom von 50 mA aufgenommen. Die Flächen unter den stärksten Streupeaks von DCPA bei $26,4^\circ$; $26,6^\circ$; $26,8^\circ$ und $27,0^\circ$ und von TTCP bei $29,2^\circ$ und $29,8^\circ$ wurden als Maß für die Kristallinität der Pulver verwendet. Die

Kristallitgröße der Pulver wurde durch Rietveld-Analyse der Diffraktogramme mit der Auswertesoftware TOPAS der Firma Bruker AXS, Karlsruhe, bestimmt.

3.4.3. Thermogravimetrie

Die simultane Thermoanalyse von Calciumphosphat-Pulvern wurde an einem Thermogravimeter STA 501 der Firma Bähr, Hüllhorst, durchgeführt. Bei der simultanen Thermoanalyse wird eine Probe und eine Referenzprobe, beide in Al₂O₃-Tiegeln eingewogen, gleichzeitig in einem homogenen Temperaturfeld aufgeheizt. Der Probenraum wird dabei mit Argon als Schutzgas, zur Vermeidung von Reaktionen der Probe mit Luft, durchflutet. Der Massenverlust der Probe und die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz werden simultan aufgezeichnet, um die Desorption von Suspensionsmedien oder Phasenumwandlungen der Proben zu detektieren. Thermoanalytische Untersuchungen wurden an DCPA Pulvern (ca. 200 mg) im Temperaturbereich von 20-550°C mit einer Aufheizrate von 10°C/min durch geführt. Die Auflösung der Waage beträgt in diesem Bereich 0,5 mg. Die Ofentemperatur ist auf +/- 2°C genau.

3.4.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Pulver wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop DSM 940 der Firma Zeiss (Oberkochen) durchgeführt. Die nichtleitenden Pulver wurden für die REM- Bilder auf Leitpaste präpariert und mit Gold bedampft.

3.4.5. Wassergehaltsbestimmung nach Karl-Fischer

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Calciumphosphat-Pulver wurde ein Titrator *TitroLine alpha* der Firma Schott Geräte, Hofheim, verwandt. Die Methode nach Karl Fischer ist spezifisch für Wasser. Hierzu wird das Pulver in einer Elektrodenanordnung in einer wasserfreien organischen Lösung suspendiert. Das Solvent *Hydranal*, bestehend aus einer Mischung aus Methanol, Schwefeldioxid, Iod und der Base Imidazol, wird anschließend tropfenweise titriert. Der Alkohol bildet mit dem Schwefeldioxid einen sauren Ester, Methylsulfit, der durch die Base neutralisiert wird, d.h. der pH- Wert ist konstant. Das Methylsulfit wird in Anwesenheit von Wasser durch das Iod zu Methylsulfat oxidiert. Das Iod wird dabei zu Iodid. Die Reaktion kommt zum Erliegen, sobald das Wasser, welches vom Pulver in den wasserfreien Alkohol diffundiert, verbraucht ist. Das Iod wird dann nicht mehr durch das Methylsulfit, sondern an der Kathode zu Iodid reduziert. An der Anode erfolgt die Oxidation von Iodid zu Iod. Durch diese Redox- Reaktion entsteht ein Stromfluss, der das Ende der Titration indiziert. Die Methode hat dadurch eine Genauigkeit im Bereich von ca. 0,05 Gewichtsprozent Wasser. Voraussetzung für die Methode ist, dass das Pulver selbst nicht mikroporös ist, da ansonsten die Diffusion des Wassers

vom Pulver in den Alkohol nicht auf der Minuten-Zeitskala einer Titration erfolgt [Rücker 91].

3.4.6. Stickstoffadsorption (BET)

Die spezifische Oberfläche von Calciumphosphatpulvern und der Anteil von Mikroporen wurden an einem ASAP 2000 der Firma Micromeritics, Norcross, USA, gemessen. Hierzu wird ein Probenraum mit einer ausgewogenen Calciumphosphat-Pulverprobe vor der Messung einen Tag bei 110°C ausgeheizt und bei 10^{-3} mbar evakuiert, um adsorbiertes Gas zu entfernen. Beim konstanter Temperatur von 77 K, dem Siedepunkt von Stickstoff, wird die Probe anschließend bis zum Sättigungsdampfdruck mit Stickstoff beaufschlagt und anschließend wieder evakuiert. Der sich im Probenraum mit bekanntem Volumen und konstanter Temperatur einstellende Druck wird in Abhängigkeit von der zudosierten bzw. entfernten Gasmenge aufgezeichnet. Dieser Druck ist kleiner als der nach den Gasgesetzen zu erwartende Druck, da ein Teil des Stickstoffes an der Oberfläche adsorbiert. Aus den erhaltenen Isothermen für die Adsorption und die anschließende Desorption kann nach der von Brunauer, Emmett und Teller entwickelten BET-Gleichung und ihrer Linearisierung die spezifische Oberfläche der Probe berechnet werden [Brunauer 38]. Bei Proben mit kleinen Poren unter 50 nm kommt es aufgrund der Dampfdruckabsenkung über einer konkaven Oberfläche zur Kapillarkondensation schon vor dem Sättigungsdampfdruck. Aus den aufgezeichneten Isothermen kann durch die t-plot-Auftragung ebenfalls der Anteil der Mikroporen, d.h. Poren unter 2 nm Durchmesser, an der spezifischen Oberfläche und durch BJH- Auftragung die Verteilung der Mesoporen, d.h. Poren unter 50 nm Durchmesser, berechnet werden [Gregg 82].

3.4.7. Festigkeitsbestimmung der ausgehärteten Zemente

Für die Herstellung der benötigten Probenkörper wurden eine äquimolare DCPA/TTCP-Mischung mit 5 % DCPA-Überschuß in einer Kaffeemühle intensiv gemischt. Dies entspricht einem Massenverhältnis DCPA zu TTCP von 14,2 g : 36,0 g. Für ein Teil der Messungen wurden 0,24 g Natriumphosphat-Abbindebeschleuniger, Na_2HPO_4 beigemischt. Die Herstellung zylindrischer Prüfkörper erfolgte bei einem konstanten Pulver/Flüssigkeits-Verhältnis von 3,3 durch Anmischung von 800 mg (Druckfestigkeit) bzw. 200 mg (Zugfestigkeit) Zement im Fingerling mit Wasser auf einem Vibrationsschüttler für 15s. Die Paste wurde anschließend in zylindrischen Edelstahlformen überführt (6 mm Durchmesser) und mit einer von Chow [Chow 01] beschriebenen Hebelapparatur für 5s mit einem Druck von 2.7 MPa verdichtet, gefolgt von einem konstanten Verdichtungsdruck von 0.7 MPa über 2h. Nach Entformen der Prüfkörper wurden diese in gesättigter Calciumphosphat-Lösung für weitere 22h im Wasserbad ausgehärtet. Die resultierenden Probenkörper, 6 mm Durchmesser bei 12 mm Länge für die CS-

Messungen (CS: compressive strength) bzw. 6 mm Durchmesser bei 3 mm Länge für die DTS- Messungen (DTS: diametral tensile strength) wurden an einer statischen Werkstoffprüfmaschine Zwick 1440 der Firma Zwick, Ulm, zwischen zwei Metallplatten bis zum Bruch mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1mm/min (Druck) bzw. 10 mm/min (Zug) belastet. Die Belastung der CS Prüfkörper erfolgte axial, so dass der DTS-Prüfkörper orthogonal zum Zylindermantel belastet wird. Aus der maximal angelegten Kraft F_{\max} beim Bruch der Probe, wurde die Druckfestigkeit berechnet nach:

$$CS = F_{\max} / (r^2 * \pi), \text{ mit } r: \text{ Radius der Probenkörper.}$$

Für die Zugfestigkeit gilt analog:

$$DTS = F_{\max} / (r * l * \pi), \text{ mit } l: \text{ Länge des DTS- Probenkörpers.}$$

Die initiale Abbindezeit der Zementmischungen wurde über einen Gilmore-Nadeltest in einer auf 37°C / >90% Luftfeuchtigkeit klimatisierten Kammer bestimmt.

Kapitel 4 Messungen und Ergebnisse

4.1. Konditionierung von TTCP

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Abbindereaktion von DCPA/TTCP-Zementmischungen ist das Abgleiten des pH- Wertes während der Abbindereaktion in den basischen Bereich. Die Abbindereaktion findet damit nicht mehr in der Nähe des „singulären“ Punkt (pH 7,4) von TTCP und DCPA statt [Spatz 00]. Die Abbindereaktion erfolgt im Basischen aufgrund inkongruenter Lösungsraten beider Komponenten nur noch sehr langsam oder kommt vollständig zum Erliegen. Für dieses Verhalten wird die fehlende Anpassung der Partikelgrößen der beiden Komponenten verantwortlich gemacht [Chow 91b]. Neben der Tatsache, dass nur Zementmischungen mit einer 1- 2 μm großen sauren DCPA- Komponente und einer 10 - 20 μm großen basischen TTCP- Komponente abbinden, kann die alleinige Betrachtung der mittleren Partikelgröße das Abgleiten des pH-Wert-Verlaufes ins Basische nicht erklären.

Bereits die Vorversuche zur Partikelgrößenmessung von TTCP, vgl. Kapitel 3.3, zeigen, dass TTCP als bimodale Verteilung vorliegt, d.h. einen signifikanter Volumenanteil bei Partikeln unter 1 μm liegt. Dieser Feinkornanteil oder Staubanteil des TTCP hat durch seine aus der zu kleinen Partikelgröße resultierenden Oberfläche eine höhere Lösungsrate und geht dadurch schneller in Lösung als das DCPA, was den pH- Wert in den basischen Bereich schiebt. Nach Verbrauch dieses Staubanteils sollte der pH- Wert an Basizität verlieren und in den Bereich des „singulären Punktes“ zurückkehren. Diese Rückkehr des pH- Wertes ist eine literaturbekannte Beobachtung, die bisher nicht erklärt wurde [Chow 91b, Spatz 00]. Das Ziel der Mahlversuche an TTCP war es folglich, geeignete Mahlparametersätze zu finden, um eine geforderte mittlere Partikelgröße von 10-20 μm bei gleichzeitig minimalem Feinkornanteil < 1 μm , einzustellen.

Mahlversuche an TTCP

Abbildung 4.1. zeigt die Entwicklung von mittleren Partikelgrößen in Abhängigkeit der Mahldauer für verschiedene Mahlparameter. Die Umdrehungsgeschwindigkeit, d.h. die Mahlintensität, beträgt für alle drei Mahlreihen 200 U/min. Für die Trockenmahlung an TTCP wurden 30 mm-Achatmahlkugeln verwandt. Zur Veranschaulichung wurde durch die experimentellen Werte eine Fit- Kurve gelegt. Die Zielpartikelgröße von 10 μm wird bei 36,6 g (= 100 mMol) TTCP- Mahlgut und 5 Mahlkugeln nach ca. 15 Minuten erreicht. Eine Verringerung der Mahlkugelanzahl auf 4 führt zu einer Verlängerung der Mahldauer auf ca. 39 Minuten, wohingegen eine Verdopplung des Mahlgutes zu einer Verlängerung auf 75 Minuten führt. Der Verlauf der grauen Kurve (36,6 g TTCP, 5 Kugeln) im Bereich von 60 bis 120 Minuten Mahldauer zeigt außerdem deutlich, dass die mittlere Partikelgröße einem asymptotischen Wert zustrebt.

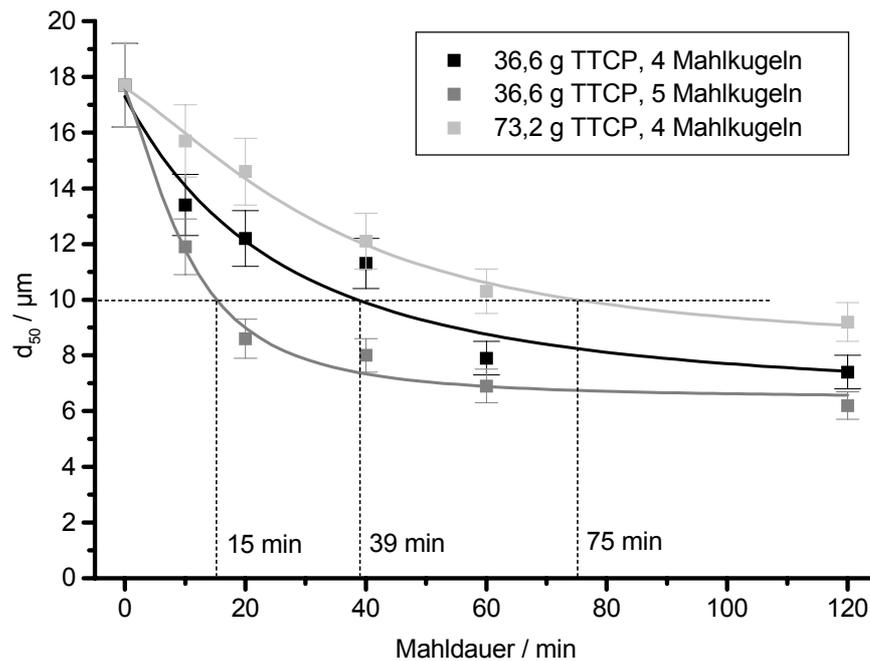


Abbildung 4.1: Entwicklung der mittleren Partikelgröße von TTCP in Abhängigkeit von Mahldauer und verschiedenen Mahlparametern. Die Mahldauer, nach der eine Partikelgröße von 10 µm unterschritten wird, ist eingezeichnet.

Abbildung 4.2. zeigt die Entwicklung des Feinkornanteils in Abhängigkeit von der Mahldauer für die drei Mahlreihen. Die Feinkornanteile nach der Mahldauer, bei der eine mittlere Partikelgröße von 10 µm erreicht ist, sind gekennzeichnet. Die Kurven zeigen deutlich, dass eine Erhöhung der Zahl der Mahlkugeln zu einer signifikanten Erhöhung des Feinkornanteils bei gleichem Mahlerfolg, d.h. erreichter Zielpartikelgröße, führt.

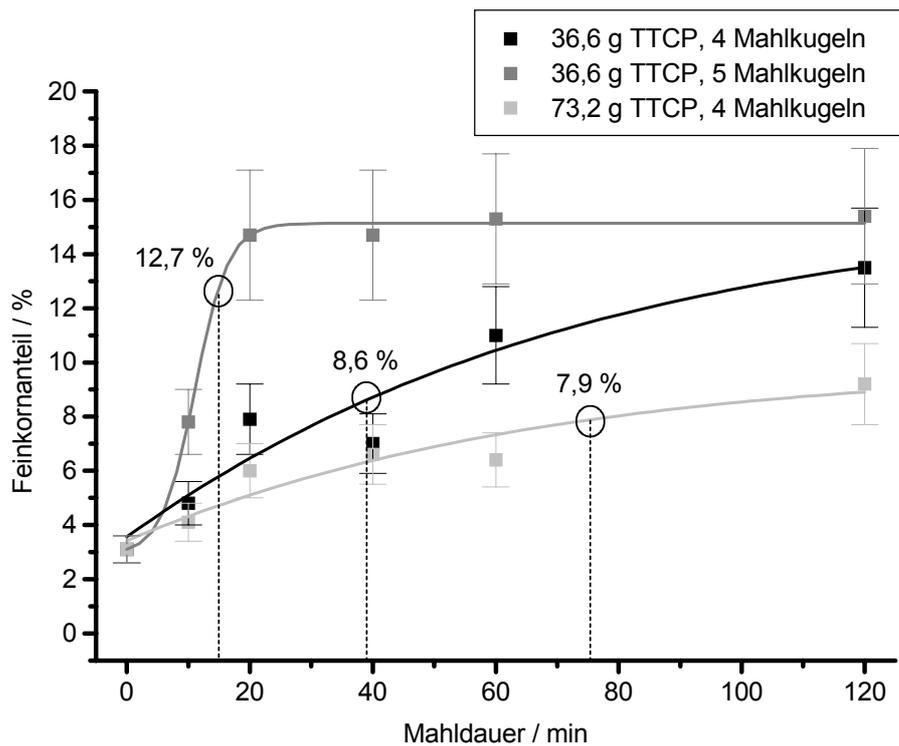


Abbildung 4.2: Entwicklung der Feinkornanteils von TTCP in Abhängigkeit von Mahldauer und verschiedenen Mahlparametern. Die Feinkornanteile, bei den Mahldauern an denen die Zielpartikelgröße von $10\ \mu\text{m}$ erreicht wird, sind eingezeichnet.

In einer weiteren Mahlreihe wurde die Mahlintensität, d.h. die Umdrehungszahl der Planetenkugelmühle, auf 230 U/min erhöht. Noch höhere Mahlgeschwindigkeiten waren nicht realisierbar, um bei Trockenmahlung mit großen Kugeln keinen übermäßigen Verschleiß der Mahlwerkzeuge zu verursachen. Für die Mahlreihe wurde eine einheitliche Mahlku­gelzahl von 4 verwendet, die Menge des Aufgabe-Mahlgutes wurde zwischen 36,6 g, 73,2 g und 109,8 g TTCP variiert.

Abbildung 4.3. zeigt die Entwicklung der mittleren Partikelgröße mit der Mahldauer. Für die Einstellung einer Zielpartikelgröße von $10\ \mu\text{m}$ wird, bei 36,6 g Mahlgut, durch die Erhöhung der Mahlintensität von 200 U/min auf 230 U/min die Mahldauer von 39 Minuten auf 25 Minuten verkürzt. Bei 73,2 g Mahlgut sinkt die Mahldauer von 75 Minuten auf ca. 65 Minuten. Bei einer Verdreifachung des Mahlgutes (109,8 g TTCP) erfolgt ab einer Partikelgröße von ca. $14\ \mu\text{m}$ keine weitere Zerkleinerung.

Bei der Mahlung, d.h. genauer bei der Probenentnahme zur Partikelgrößenanalyse, zeigte es sich außerdem, dass mit zunehmender Mahldauer die Oberfläche der Mahlku­geln mit einer fest haftenden Pulverschicht belegt ist. Bei der Mahlung mit 5 Mahlku­geln und 36,6 g Mahlgut zeigte sich diese Ummantelung bereits nach 20

Minuten, mit 4 Kugeln und 26,6 g Mahlgut nach 40 Minuten. Bei der Mahlung mit 4 Kugeln und 73,2 g Mahlgut waren die Mahlkugeln nach 120 Minuten vollständig mit Pulver ummantelt.

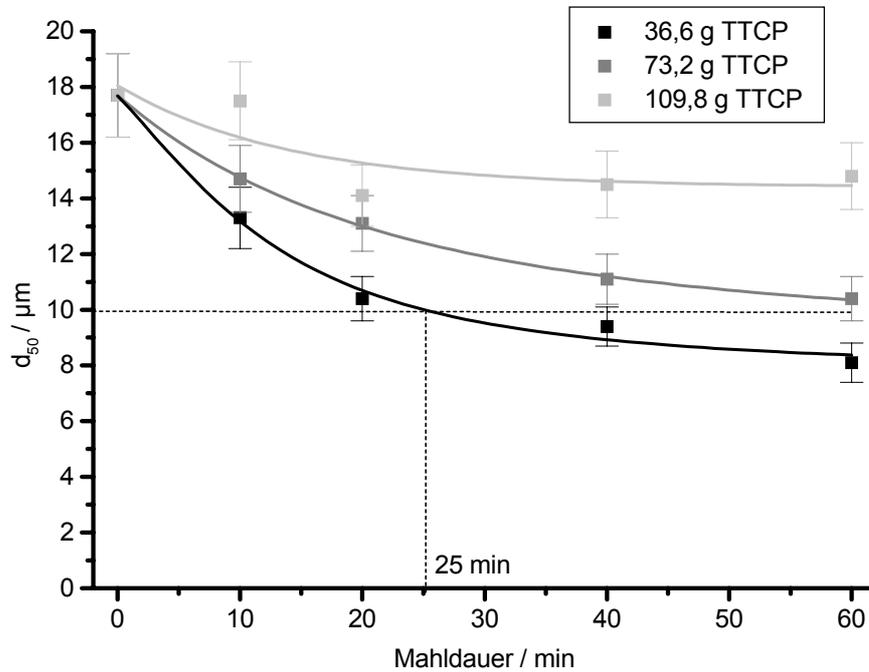


Abbildung 4.3: Entwicklung der mittleren Partikelgröße mit der Mahldauer bei 4 Mahlkugeln und 230 U/min der Planetenkugelmühle.

Die Entwicklung des Feinkornanteils der Mahlreihe mit 4 Mahlkugeln und 230 U/min in Abhängigkeit von Mahlgutmenge und Mahldauer zeigt Abbildung 4.4.

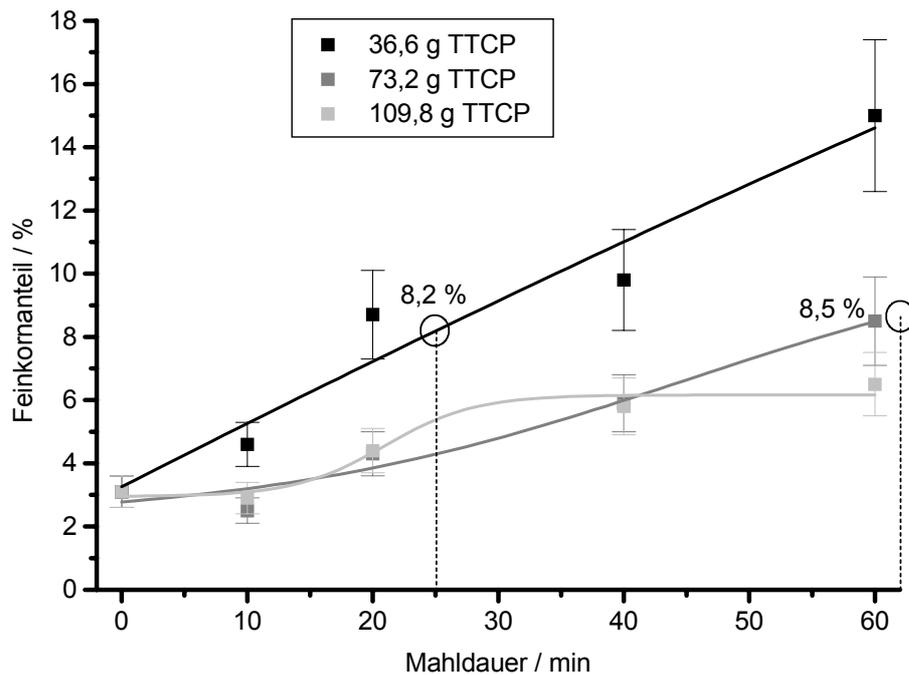


Abbildung 4.4: Entwicklung des Feinkornanteils mit der Mahldauer bei 4 Mahlkugeln und 230 U/min.

Die Mahlversuche an TTCP zeigen, dass eine Erhöhung der Zahl der Mahlkugeln von 4 auf 5 neben einer Beschleunigung der Partikelgrößenverringering zu einem starken Anstieg des Feinkornanteils führt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass mit zunehmender Kugelanzahl die Zerkleinerung des Mahlgutes vermehrt durch Scherbelastung zwischen einzelnen Mahlkugeln bzw. zwischen Mahlkugel und Becherwand erfolgt und nicht mehr durch einen Zerschlagen des Mahlgutes zwischen Mahlkugel und Becherwand.

Die Entwicklung des Feinkornanteils erklärt, warum bei der Trockenmahlung von TTCP eine Endpartikelgröße erreicht wird. Die Partikelgröße des Feinkornanteils liegt im dispersen Bereich, der Energieeintrag bei Mahlung führt nicht mehr ausschließlich zu einer Zerkleinerung der Partikel, sondern zu einer teilweisen Abtrennung des agglomerierten Feinkornanteils von der Mahlkugel. Erreicht der Feinkornanteil einen Schwellenwert, führt der Energieeintrag der Kugeln ausschließlich zu einer Deagglomeration der weichen Feinkornschale ohne weitere Zerkleinerung der Partikel.

Mahlversuche mit höherer Mahlintensität zeigen, dass eine zu große Befüllung der Mahlbecher mit Mahlgut ebenfalls zum Ende der Zerkleinerung führen kann. Die Beschleunigung der Mahlkugeln durch die Planetenbewegung der Mahlbecher wird durch eine hohe Befüllung mit Mahlgut derart unterdrückt, dass die Energie der Mahlkugeln nicht mehr ausreicht, um bei einem Energieübertrag auf das Mahlgut,

neben der Abtrennung der weichen Feinkornschale, einen Mahlerfolg zu erzielen. Außerdem ist bei großer Mahlgutmenge und kleiner Kugelanzahl die Feinkornmenge pro Mahlkugel selbst bei niedrigem Feinkornanteil sehr hoch und der Ummantelungseffekt tritt bereits bei kleineren Feinkornanteilen auf. Auf Mahlversuche mit 3 Mahlkugeln wurde deshalb verzichtet.

Die Zielpartikelgröße von 10 μm kann durch Mahlung der TTCP- Komponente mit 4 Kugeln und einer Füllmenge von 36,6 g bzw. 73,2 g TTCP bei einer Mahlintensität von 200 U/min erreicht werden, verbunden mit einem Feinkornanteil von ca. 8 %. Festigkeitsuntersuchungen an ausgehärteten Zementmischungen, vgl. Kapitel 4.6, zeigten, dass entweder dieser Feinkornanteil zu hoch ist oder eine TTCP- Partikelgröße von 10 μm zu niedrig, d.h. zu keiner ausreichenden Löslichkeitsanpassung an die DCPA- Komponente führt. Die TTCP- „Standardmahlung“ waren deshalb 20 Minuten mit 4 Kugeln, 36,6 g Mahlgut bei 200 U/min. Die mittlere Partikelgröße liegt dann bei ca. 12 μm mit einem Feinkornanteil von ca. 6 %.

Ursache des Feinkornanteils

Ein Feinkornanteil von ca. 3 Vol.-% ist bereits nach der Vorzerkleinerung des TTCP vorhanden. Die Ursache liegt in der Herstellung des TTCP durch Sinterung und der Struktur des resultierenden Sinterkuchens begründet. TTCP wird, durch die Sinterung einer äquimolaren Calciumcarbonat/DCPA- Pulvermischung hergestellt. Bei der Sinterung der unter 10 μm großen Ausgangspartikel kommt es neben einer Umsetzung der Pulvermischung zu TTCP, zu einem Korngrößenwachstum. Dieses Wachstum liegt in zwei Mechanismen begründet:

- a.) Der Verdampfungs-Kondensation aufgrund der Dampfdruckerhöhung über einer konvex gekrümmten Oberfläche bzw. der Dampfdruckabsenkung über einer konkav gekrümmten Oberfläche.
- b.) Der Korngrenzen- und Grenzflächen-Diffusion, aufgrund des Konzentrationsgefälles an Leerstellen und dem damit verbundenen Stofftransport.

Die Veränderung des Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche gegenüber einer ebenen wird durch die Kelvin- Gleichung beschrieben, für kleine Änderungen des Dampfdruckes gilt [Salmang 82]:

$$\frac{\Delta p}{p_0} \approx \frac{4\gamma \cdot M}{RT\rho \cdot d} , \quad (4.1)$$

mit Δp : Dampfdruckänderung, p_0 : Dampfdruck über der Partikeloberfläche eines runden Partikels mit Durchmesser d , γ : Grenzflächenspannung, M : Molekulargewicht, ρ : Dichte, R : Gaskonstante und T : Temperatur. Bei einer konvexen Krümmung ist d positiv einzusetzen, es kommt zu einer Dampfdruckerhöhung über der gekrümmten Oberfläche. Bei einer konkaven Krümmung ist d negativ einzusetzen, es kommt zu einer Dampfdruckerniedrigung. Es findet folglich ein Massentransport durch Verdampfung von der konvexen Oberfläche eines Partikels und Kondensation am konkaven Sinterhals zwischen zwei Partikeln, vgl. Abbildung 4.5. Dieser Mechanismus ist bei Partikeln größer als 100 nm nicht sehr stark ausgeprägt, da die Dampfdruckerhöhung unter 1% liegt. Er erklärt allerdings die Verrundung von Partikeln durch Verdampfung der konvexen Oberflächenrauigkeiten und die Ausbildung von Sinterhälsen zwischen zwei Partikeln.

Der Hauptmechanismus des Massentransportes, der Diffusion, liegt in der Leerstellenkonzentration an gekrümmten Oberflächen begründet. Die Diffusion ist dabei umso größer, je mehr Leerstellen im Kristallgitter eines Partikels vorhanden sind. Es findet eine Leerstellenanreicherung hinter konkav geformten Oberflächen statt. Analog zu Gleichung 4.1 gilt für die Leerstellenkonzentration an Partikeloberflächen [Salmang 82]:

$$\frac{\Delta c}{c_0} \approx \frac{2\gamma \cdot V_L}{kT \cdot r} , \quad (4.2)$$

mit Δc : Unterschied in der Leerstellenkonzentration, c_0 : Leerstellenkonzentration in einem kristallinen Partikel, r : Krümmungsradius der konkaven Oberfläche, V_L : Volumen einer Leerstelle, γ : Grenzflächenspannung, k : Boltzmann-Konstante und T : Temperatur.

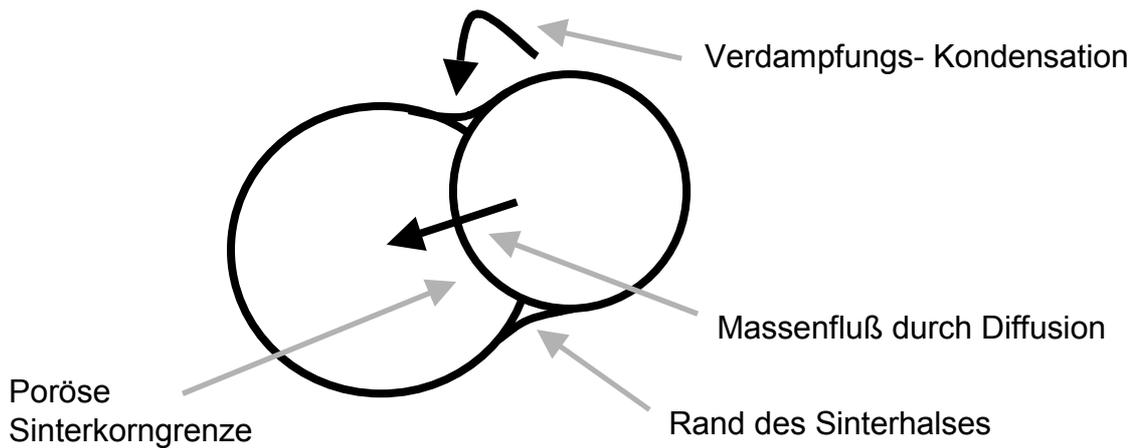


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Materietransports bei der Sinterung. Kleine Partikel wachsen in die großen.

Diese Erhöhung der Leerstellenkonzentration hinter der konkaven Oberfläche des Sinterhalses und des größeren Partikels, vgl. Abbildung 4.5, führt zu einem Konzentrationsgefälle, welches zu einer Diffusion der Leerstellen zu den Stellen mit geringerer Konzentration führt. Dies ist gleichbedeutend mit einem Materialtransport in entgegengesetzter Richtung, d.h. an den Rand des Sinterhalses und in das größere Partikel.

Das Kornwachstum kommt erst zum Erliegen, wenn Verunreinigungen und Porositäten an der Sinterkorngrenze den Massenfluss zum Erliegen bringen. Bei den gewählten Sinterparametern, 1500° C über 4 Stunden, wird der Sintervorgang beendet, wenn die TTCP- Sinterkörner eine Größe von 10 bis 20 μm , vgl. Abbildung 4.6, haben. Die Sinterkorngrenze ist durch ihre Ansammlung von Porositäten und Fehlstellen eine Sollbruchstelle bei der Vorzerkleinerung des TTCP- Sintergutes. Die mittlere Partikelgröße von ca. 18 μm nach der Vorzerkleinerung ist deshalb durch die Sinterung und die Korngröße der Ausgangsstoffe bestimmt, der Feinkornanteil resultiert aus dem Bruch an der porösen Sinterkorngrenze. Der Feinkornanteil kann durch Wahl der Sinter- und Mahlparameter eventuell reduziert werden, ist aber verfahrensbedingt nicht vollständig vermeidbar.

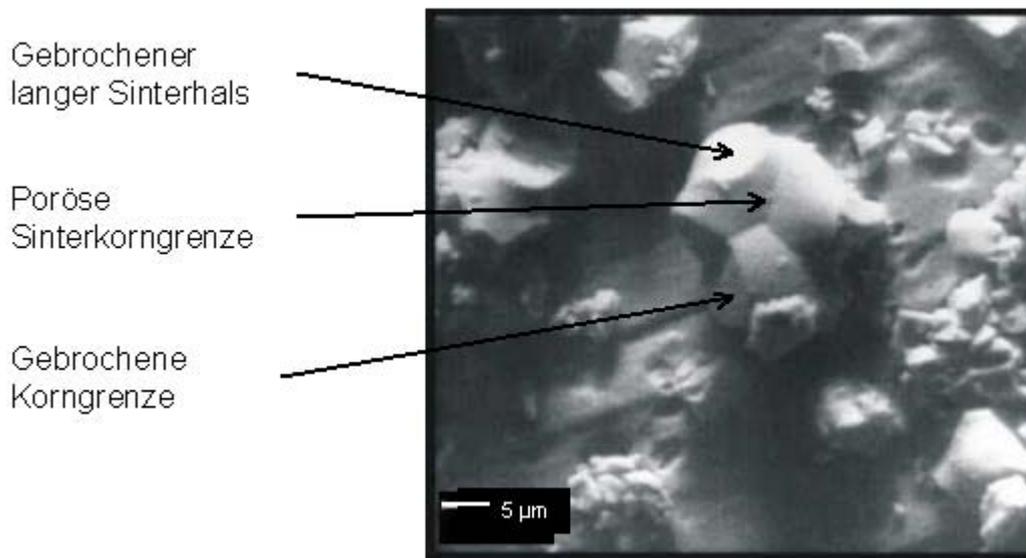


Abbildung 4.6: REM-Aufnahme eines durch Sinterung entstandener TTCP-Partikels. Die großen Partikel wachsen wie Seifenblasen ineinander, während die kleinen Partikel durch die Sinterhalse in die großen Partikel wachsen.

Abtrennung des Feinkornanteils

Für eine weitere Reduktion des Feinkornanteils wäre eine Abtrennung desselben nach erfolgter Mahlung denkbar. Die geringen Partikelgrößen verhindern allerdings eine effiziente Siebung, mögliche Fraktionierungsverfahren sind die Aufschlammung in einem inerten Suspensionsmedium mit Sedimentation der gröberen Partikelfractionen größer 5µm oder eine Windsichtung im Zyklon.

Da die Möglichkeit einer Windsichtung nicht bestand, wurde der Versuch unternommen, den Feinkornanteil mittels Sedimentation abzutrennen.

Hierzu wurden 10 g TTCP, welches vorher mit einer Mahlbecherbeladung von 36,6 g TTCP und 4 30-mm Mahlkugeln über 30 Minuten bei 200 U/min gemahlen wurde, mit 150 ml Isopropanol aufgeschlämmt. Anschließend wurde die Suspension für 45 Minuten ruhen gelassen. Der danach noch suspendierte TTCP- Pulveranteil wurde abdekantiert, die pulvertechnologischen Kennwerte des abgesetzten TTCP- Pulvers, d.h. mittlere Partikelgröße und Feinkornanteil, festgestellt. Das abgesetzte Pulver wurde anschließend wieder mit 150 ml Isopropanol aufgeschlämmt und das Verfahren wiederholt. Der Aufschlamm-Sedimentations-Schritt wurde dreimal durchgeführt. Die pulvertechnologischen Kenndaten des Ausgangs-TTCP-Pulvers und nach den Sedimentationsschritten sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

	Feinkornanteil / [Vol.- %]	Mittlere Partikelgröße / [µm]
TTCP, 30 min gemahlen	7,0 ± 1,1 %	10,0 ± 0,8 µm
TTCP, nach 1. Sedimentation	6,4 ± 1,0 %	12,2 ± 1,0 µm
TTCP, nach 2. Sedimentation	4,8 ± 0,8 %	13,7 ± 1,1 µm
TTCP, nach 3. Sedimentation	4,7 ± 0,8 %	15,2 ± 1,2 µm

Tabelle 4.1: Pulvertechnologisches Kenndaten von gemahlenem TTCP vor und nach Sedimentationsschritten zur Abtrennung des Feinkornanteils.

Der Versuch zeigt, dass durch Sedimentation der Feinkornanteil von TTCP reduziert werden kann. Neben der Reduktion der TTCP-Pulvermenge – nach dem dritten Sedimentationsschritt blieben noch 4,8 g TTCP übrig – hat das Sedimentationsverfahren allerdings den Nachteil, dass neben TTCP- Staubpartikeln auch kleinere TTCP- Partikel aus der erwünschten Hauptfraktion in Suspension verbleiben. Die mittlere Partikelgröße des sedimentierten TTCP- Pulvers nimmt deshalb zu. Die pulvertechnologischen Kenndaten von TTCP nach zwei Sedimentationsschritten entspricht fast exakt den Daten von 10 Minuten unter Standardmahlbedingungen gemahlenem TTCP. Die Kenndaten nach dem dritten Sedimentationsschritt weisen sogar einen höhere mittlere Partikelgröße, bei vergleichbarem Feinkornanteil, als 10 Minuten gemahlenes TTCP auf.

Eine Abtrennung des Feinkornanteils von TTCP bei gleichzeitiger näherungsweise Erhaltung der mittleren Partikelgröße der Hauptfraktion scheint nicht möglich zu sein. Der Grund hierfür liegt im dispersen Charakter des TTCP-Feinkornanteils begründet. Die Agglomeration des TTCP-Feinkornanteils aufgrund interpartikulärer Kräfte scheint so stark ausgeprägt zu sein, dass immer auch eine signifikante Sedimentation des Feinkornanteils erfolgt. Eine Abtrennung des Feinkornanteils durch Sedimentation erscheint deshalb nicht möglich.

4.2. Konditionierung von DCPA

4.2.1. Die elektrostatische Stabilisierung durch das Mahl- Suspensionsmedium

Mahlsuspensionsmedien

Da die Zielpartikelgröße von DCPA mit ca. 1 µm im dispersen Bereich liegt, muss DCPA in einem Mahlsuspensionsmedium gemahlen werden, um Agglomeratbildung und Verfestigung des Werkstoffs bei Trockenmahlung mit einem Erliegen des Mahlvorgangs zu vermeiden. Anforderungen an das Mahlsuspensionsmedium sind, neben einer wirkungsvollen Agglomerationsunterdrückung, eine leichte rückstandsfreie Entfernbarkeit bei anschließender Trocknung. Zur Bewertung der deagglomerierenden Wirkung von Suspensionsmedien durch die elektrostatische Abstoßung aufgrund der Partikelladung wird das Zetapotential, vgl. Kapitel 2.3, verwandt. Die eigentliche Messgröße ist die elektroforetische Mobilität $\mu_e = v/E$, welche nach der Smoluchowski- Gleichung in das Zetapotential ζ umgerechnet wird:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \mu_e , \quad (4.3)$$

mit ε_0 : Influenzkonstante, ε_r : Dielektrizitätszahl und η : Viskosität.

Durch Gleichung 4.3 wird die elektroforetische Mobilität der DCPA-Partikel im elektrischen Feld korrigiert. Einmal durch die Viskosität des Suspensionsmediums, welche der Bewegung der Partikel entgegen wirkt, und zum anderen durch die Dielektrizitätskonstante, welche die Abschirmung des Partikels durch das Suspensionsmedium gegenüber dem elektrischen Feld bestimmt. Suspensionsmedien mit unterschiedlicher Viskosität und Dielektrizitätszahl werden hierdurch vergleichbar. Tabelle 4.2. zeigt die im Rahmen dieser Arbeit als Mahlsuspensionsmedien verwendeten Flüssigkeiten mit ihren Viskositäten bei 25° C bzw. bei Ethylenglykol bei 20°C, den Siedepunkten bei Normaldruck, d.h. 1013 hPa, bzw. bei 39 hPa für Ethylenglykol sowie den Dielektrizitätskonstanten.

Standard nach Literaturlage und Erfahrung für Suspensionsmedien zur Nassmahlung von Calciumphosphaten ist Isopropanol. Ebenso beschrieben bzw. verwendet werden wasserhaltiger Ethanol, destilliertes Wasser, Cyclohexan oder Aceton [Fukase 90, Sanin 91, Ishikawa 95, Takagi 98]. Die relativ hohe Viskosität von Isopropanol sorgt für einen Stabilisierungsmechanismus in Suspensionen, da hohe Viskositäten die Beweglichkeit von Partikeln senken und damit die Agglomeration verlangsamen. Die niedrige Dielektrizitätszahl von Isopropanol als ein Maß für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken und damit auch von Flüssigkeitsbrücken ist dafür verantwortlich, dass der Pulver-Trockenkuchen nach der Trocknung nicht sehr fest ist, sondern sehr leicht aufgelockert werden kann.

Suspensionsmedium	Viskosität / cp (25°C)	Dielektrizitätszahl (25°C)	Siedepunkt / °C (1013 hPa)
Isopropanol	2,32	20,1	82,4
Ethanol	1,10	24,3	78,3
Methanol	0,55	32,6	64,5
Aceton	0,32	20,7	56,2
Ethylenglykol	19,9 (20°C)	37,7	117 (39 hPa)
Wasser	1,00	80,4	100

Tabelle 4.2: Viskositäten, Dielektrizitätszahlen und Siedepunkte der als Mahlsuspensionsmedien verwendeten Flüssigkeiten.

Oberflächenladung der Partikel (Zetapotential) in den Suspensionsmedien

Abbildung 4.7 zeigt das Zetapotential von ungemahlenem DCPA ($d_{50} = 11,4 \mu\text{m}$, Spanne = 0,88) in den Suspensionsmedien Wasser, Isopropanol, Ethanol und Methanol.

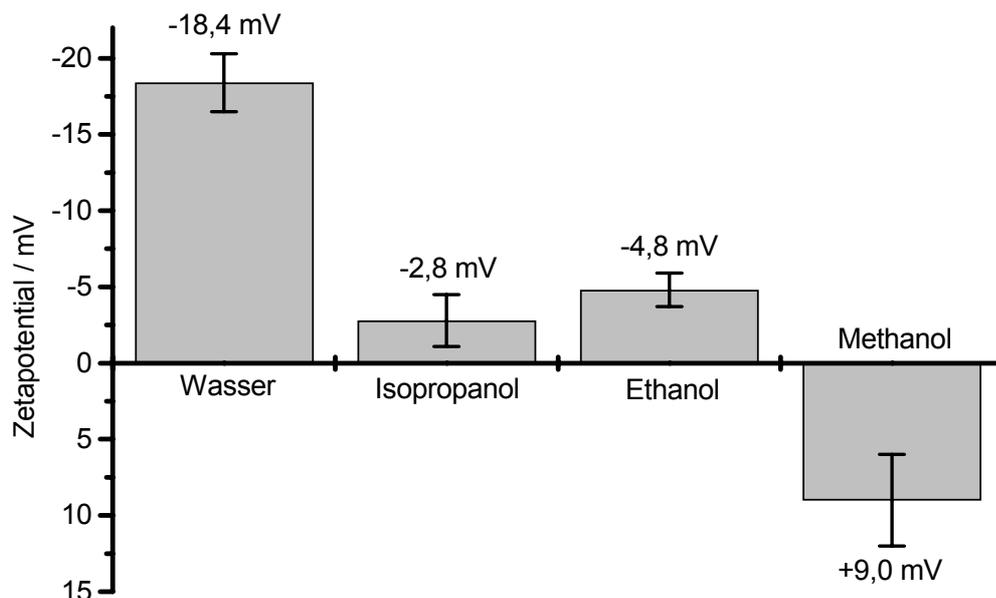


Abbildung 4.7: Zetapotentiale von ungemahlenem DCPA in Wasser und den drei untersuchten Alkoholen als Suspensionsmedium. Für die elektrostatische Stabilisierung ist der Betrag des Zetapotentials entscheidend.

Der Betrag des Zetapotentials und damit die elektrostatische Stabilisierung ist in Wasser mit 18,4 mV am höchsten. Das Zetapotential nimmt bei den Alkoholen mit abnehmender Wasserähnlichkeit bis auf 2,8 mV ab. Dies resultiert daraus, dass DCPA, CaHPO_4 , zu Ca^{2+} und HPO_4^{2-} dissoziiert. Das Calcium-Ion wird in eine

Hydrathülle eingebunden und ist damit weniger stark an das DCPA-Partikel gebunden, schert folglich bei der Bewegung des Partikels leichter ab und führt zu einer negativen Überschussladung der DCPA-Partikel. Bei Ethanol und insbesondere Isopropanol ist diese Dissoziation weniger stark ausgeprägt. DCPA-Partikel in diesen beiden Suspensionsmedien haben folglich ein sehr kleines negatives Zetapotential und damit verbunden eine niedrigere elektrostatische Stabilisierung.

Methanol zeigt demgegenüber die Anomalie, dass das Zetapotential positiv ist. Die Erklärung für diesen Effekt muss die Reaktion des Phosphats mit dem Alkohol sein, da Calcium-Ionen nicht mit Alkoholen reagieren. Die Hydrogenphosphat-Gruppe des Calciumhydrogenphosphat (DCPA) leitet sich von der Orthophosphorsäure, vgl. Kapitel 2.1.1 ab, und kann mit Alkoholen zu elektrisch neutralem Phosphorsäure-Ester reagieren. Das Gleichgewicht zwischen den positiven Calcium-Ionen und den negativen Phosphationen verschiebt sich folglich durch sukzessive Veresterung und Neutralisation in den positiven Bereich. Dieser Effekt ist offensichtlich bei Methanol am stärksten ausgeprägt, da Methylester im Gegensatz zu höherwertigen Alkoholen im allgemeinen die höchste Bildungsgeschwindigkeit und Stabilität aufweisen [Streitwieser 94]. Die Reaktion bleibt hierbei auf die Oberfläche der Partikel beschränkt, da die Löslichkeit von DCPA in organischen Medien sehr gering ist.

An in Ethylenglykol suspendierten DCPA-Partikeln konnten keine reproduzierbaren Zetapotentialmessungen vorgenommen werden. Selbst eine Erhöhung des elektrischen Feldes auf den maximal möglichen Wert führte aufgrund der hohen Viskosität des Ethylenglykols nicht zum Erfolg. Die Zetapotentialmessungen von DCPA in Aceton konnten nicht durchgeführt werden, da die Messzelle des Geräts wenig resistent gegenüber Aceton ist.

Das gemessene Zetapotential an 24 Stunden in Methanol gemahlenem DCPA-Pulver ($d_{50} = 0,90 \mu\text{m}$, Spanne = 3,38) zeigt Abbildung 4.8. Das Zetapotential von DCPA in Wasser verdoppelt sich von $-18,4 \text{ mV}$ auf $-36,4 \text{ mV}$. Auch bei Isopropanol und Ethanol ist eine Erhöhung des Zetopotentials um ca. -20 mV zu beobachten. Lediglich bei Methanol steigt das Zetapotential nur von $+9 \text{ mV}$ auf $+13 \text{ mV}$.

Die Dissoziation kann nicht der Mechanismus für diese Zetapotentialerhöhung sein, da auch bei kleineren Partikeln mit größeren spezifischen Oberflächen die Dissoziation in Wasser und insbesondere in Alkoholen kaum ansteigt. Die Ursache für die Zetapotentialerhöhung bei Wasser, Ethanol und Isopropanol könnte bei 24 h gemahlenem DCPA das vermehrte Auftreten von Gitterfehlern in der Kristallstruktur des kristallinen DCPA sein. Durch den Energieeintrag der Mahlung werden funktionelle Gruppen aus der Kristallstruktur herausgebrochen. Analog zur Dissoziation verbleiben dabei durch ihre höhere spezifische Adsorption mehr Phosphat- als Calcium-Ionen an der Partikeloberfläche, wodurch der Betrag des Zetopotentials zunimmt. Für Methanol dominiert der Prozess der Veresterung auch bei 24 Stunden gemahlenem DCPA die effektive Oberflächenladung. Die leichte

Zunahme des Zetapotentials von +9 mV auf +13 mV könnte am Katalysatoreffekt der höheren spezifischen Oberfläche der gemahlene Partikel liegen, welcher zu einer verstärkten Veresterung führt.

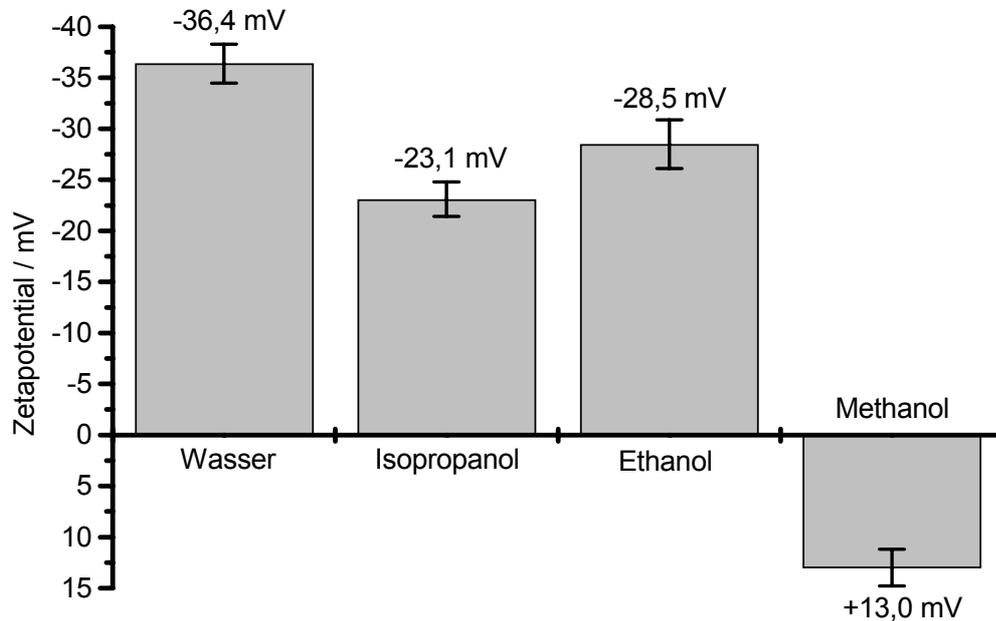


Abbildung 4.8: Das Zetapotential von 24 Stunden in Methanol gemahlenem DCPA in Wasser und den drei untersuchten Alkoholen als Suspensionsmedium.

Die Zetapotentialmessungen lassen erwarten, dass die untersuchten Suspensionsmedien in unterschiedlicher Art und Weise als Mahlsuspensionsmedien für die Nassmahlung von DCPA geeignet sind. Das Ausmaß der Stabilisierung für ungemahlene DCPA kann mit Wasser > Methanol > Ethanol > Isopropanol angenommen werden; bei langer Mahldauer erfolgt in der Regel eine bessere elektrostatische Stabilisierung. Bedingt durch den dominierenden Veresterungseffekt von Methanol verschiebt sich die Stabilisierung zu Wasser > Ethanol > Isopropanol > Methanol. Die Messungen zeigen, dass bei ungemahlenem DCPA in den untersuchten Suspensionsmedien die effektive Oberflächenladung zum einen aus der Dissoziation und der spezifischen Adsorption von Phosphat-Ionen und zum anderen aus chemischen Reaktionen mit Veränderung der spezifischen Adsorption der Alkylphosphat-Ionen resultiert. Bei gemahlenem DCPA scheint der dominierende Effekt, der zur Oberflächenladung führt, die Bildung von Gitterfehlern im kristallinen DCPA aufgrund der Mahlung zu sein. Zusätzliche Effekte der Mahlsuspensionsmedien, wie Kontamination der Partikeloberfläche oder die im jeweiligen Medium erreichbaren Endfeinheiten werden im folgenden dargestellt.

4.2.2. Nassmahlung von DCPA in den verschiedenen Mahlsuspensionsmedien

Zielparameter für die Mahlung von DCPA sind eine mittlere Partikelgröße von etwa $1\mu\text{m}$ mit einer geringen relativen Breite der Verteilung. Ziel der Nass-Mahlversuche an DCPA war die Feststellung geeigneter Mahlparametersätze in Abhängigkeit des Suspensionmediums, des Füllzustands der Mahlwerkzeuge und der Umdrehungszahl der Mühle. Zu Beginn wurde die Füllung der Becher mit Kugeln, Pulver und Suspensionsmedium (Ethanol) variiert; anhand der erhaltenen Ergebnisse wurden anschließend verschiedene Suspensionsmedien geprüft.

Mahlungen in Ethanol

Die Planetenkugelmühle wurde für die Mahlreihen mit der maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit, d.h. Mahlintensität, für den Dauerbetrieb von 250 U/min betrieben. Abbildung 4.9 und 4.10 zeigen die zeitliche Entwicklung der Partikelgröße und der Spanne über der Mahldauer für drei verschiedene Beladungen der Planetenkugelmühle:

Mahlreihe 1:	120 g DCPA, 150 ml Ethanol, 200 Mahlkugeln
Mahlreihe 2:	60 g DCPA, 75 ml Ethanol, 100 Mahlkugeln
Mahlreihe 3:	60 g DCPA, 75 ml Ethanol, 200 Mahlkugeln

Nach Literatur [Sanin 91] und experimenteller Erfahrung stellen diese geeignete Mahlbeladungen dar.

In den Abbildungen sind Partikelgrößenverläufe mit d , zeitliche Verläufe der Spanne mit s gekennzeichnet. Durch Fits an die Messwerte sind die Verläufe veranschaulicht.

Die zeitliche Entwicklung der Partikelgröße in Abbildung 4.9 zeigt, dass die Zerkleinerung umso schneller erfolgt, je geringer die Beladung ist. Die Mahlkugeln werden durch das Suspensionsmedium und das Pulver weniger stark abgebremst, der Energieübertrag auf das Pulver ist damit höher und die Zerkleinerung erfolgt schneller. Bei gleicher Beladung mit Pulver und Suspensionsmedium kann durch eine Erhöhung der Mahlkugelzahl die Zerkleinerungsgeschwindigkeit erhöht werden. Die Hauptzerkleinerung erfolgt in den ersten Stunden der Mahlung. Bei kleiner Pulver- und Suspensionsmediums-Menge und großer Kugelanzahl erfolgt nach 4 Stunden Mahlung keine signifikante Zerkleinerung mehr. In allen drei Mahlreihen, unabhängig von der Beladung, wird eine vergleichbare mittlere Endpartikelgröße von ca. $2\mu\text{m}$ erreicht.

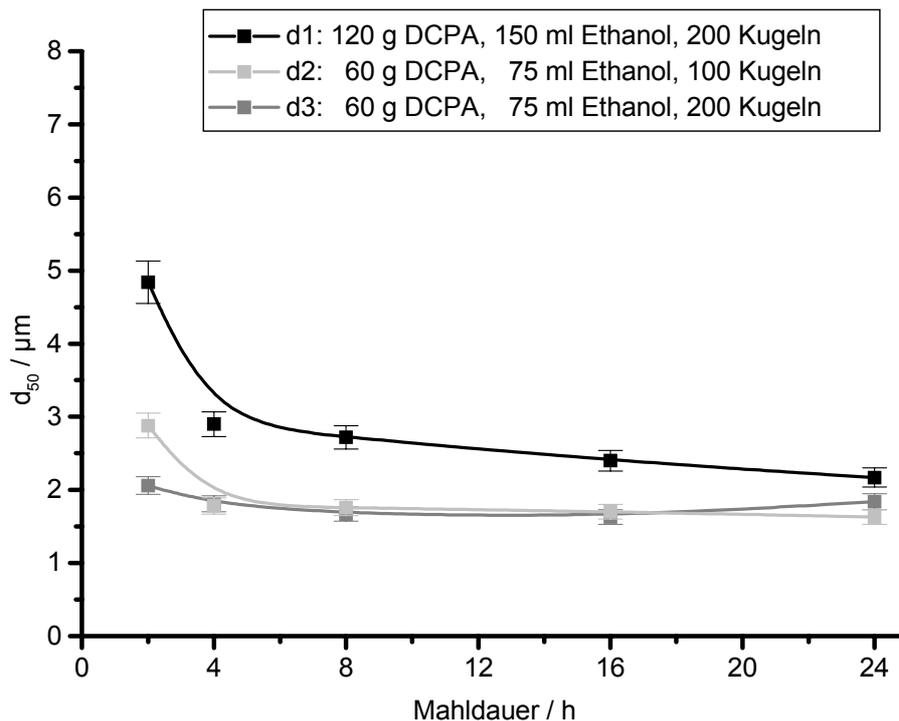


Abbildung 4.9: Zeitliche Entwicklung der mittleren Partikelgröße mit der Mahldauer für 3 geeigneten Beladungszustände in Ethanol. Die mittlere Partikelgröße zu Beginn der Mahlung ($d_{50} = 11,7 \mu\text{m}$) ist nicht gezeigt.

Die zeitliche Entwicklung der Spannen der Partikelgrößenverteilungen in Abbildung 4.10 zeigt, dass sich die Spanne während der ersten Stunden der Mahlung vergrößert, während gleichzeitig die Hauptzerkleinerung des Pulvers erfolgt. Nach ca. 4 bis 6 h wird hierbei ein Maximum der Spanne überschritten. Die minimal erreichbare Spanne liegt für die geeigneten Mahlparameter bei ca. 1,6. Die ursprüngliche Spanne von 0,9 wird nicht mehr erreicht.

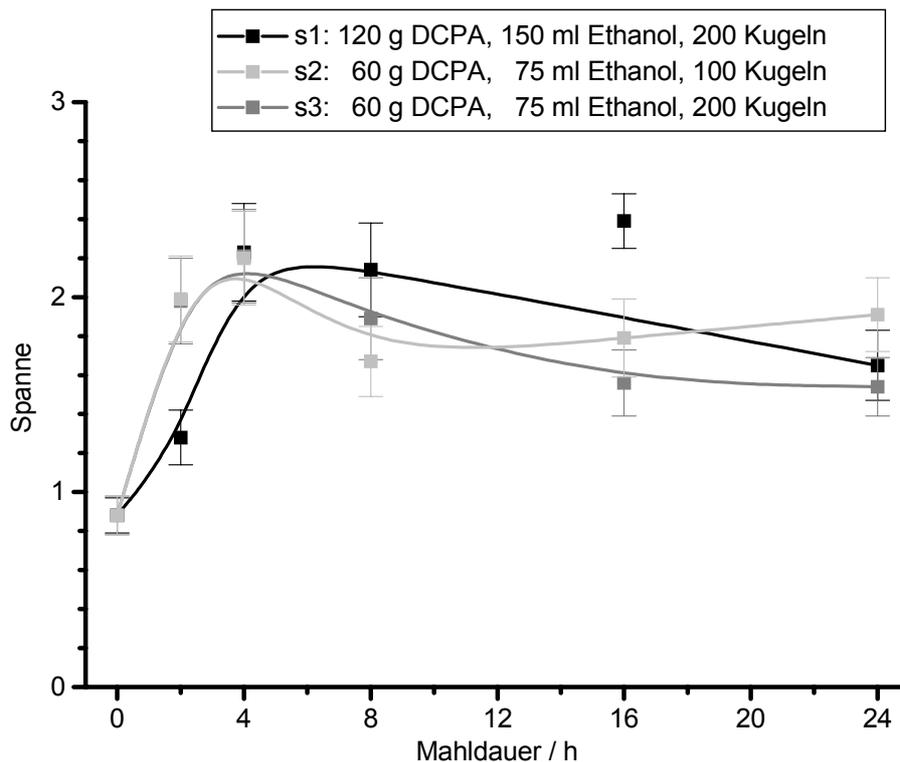


Abbildung 4.10: Zeitliche Entwicklung der Spanne der Partikelgrößenverteilungen mit der Mahldauer für drei Mahlbecher- Beladungen in Ethanol.

Da die Verringerung der Spanne nicht mit einer signifikanten Partikelgrößenabnahme einhergeht, werden offensichtlich nicht mehr alle Partikel zerkleinert, sondern lediglich die Partikel, welche die Spanne groß, d.h. die Partikelgrößenverteilung breit machen. Nach der ersten Phase der Hauptzerkleinerung des Aufgabegutes findet also in einer zweiten Phase eine selektive Zerkleinerung der noch verbliebenen größeren Pulverpartikel statt.

Eine Kugelmühle zerkleinert Pulver durch zwei Mechanismen [Schubert 90]. Zum einen wird das Pulver durch Schlagmahlung zerkleinert, d.h. durch den Aufschlag einer Mahlkugel auf ein Pulverpartikel an der Becherwand. Dieser Zerkleinerungsmechanismus ist sehr effektiv, da ein hoher Energieübertrag stattfindet. Zum anderen wird das Pulver durch Schermahlung zerkleinert, d.h. Scherung der Partikel zwischen zwei Kugeln bzw. zwischen Kugel und Becherwand. Dieser Mechanismus ist weniger effektiv, da der Energieübertrag kleiner ist. Der Mechanismus ist allerdings selektiv, da große Partikel zerschert werden und dabei die kleinen Partikel abschirmen, so dass kein oder nur ein kleiner Energieübertrag auf kleine Partikel stattfindet. Die beiden Mechanismen sind in Abbildung 4.11 veranschaulicht.

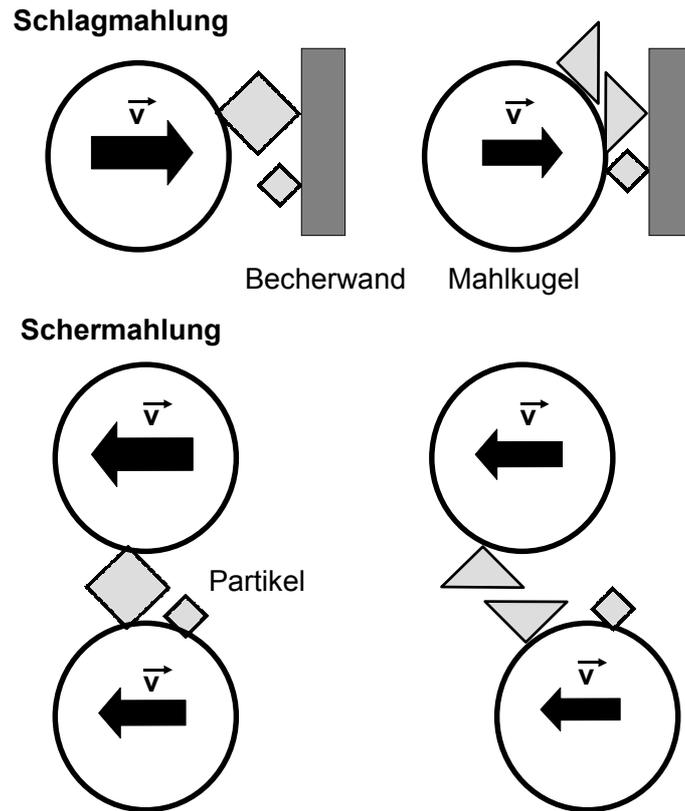


Abbildung 4.11: Zerkleinerungsmechanismen in einer Kugelmühle. Die Schlagmahlung ist nicht selektiv bezüglich der Partikelgröße. Die Schermahlung zerkleinert selektiv die größeren Partikel.

Einen ersten Hinweis auf die Gewichtung der Zerkleinerungsmechanismen bei der Kugelmahlung gibt Kurve s2. Hier wird wie bei s1 und s3 die Spanne zunächst größer und anschließend kleiner, nimmt dann allerdings mit fortschreitender Mahldauer wieder zu. Bei Mahlreihe 2 ist nicht nur die Pulver- bzw. Suspensionsmediums-Menge sondern auch die Zahl der Mahlkuugel gegenüber Reihe 1 von 200 auf 100 halbiert. Der Mechanismus der Schermahlung zwischen den Kugeln wird so reduziert. Außerdem wird die reduzierte Zahl der Mahlkuugeln durch Kugel-Kugel-Stöße bzw. durch das Pulver und das Suspensionsmedium im unverändert großen Mahlbecher weniger abgebremst. Dadurch verschiebt sich der Anteil der Schermahlung weiter zugunsten des Anteils der nicht-selektiven Schlagmahlung, d.h. alle Partikel werden zerkleinert, die Spanne nimmt wieder zu.

Zur Darstellung der Systematik des Mahlvorgangs in der Planetenkugelmühle werden die zeitliche Entwicklung der Partikelgröße und der Spanne von 3 Beladungen in Abbildung 4.12 bzw. 4.13 dargestellt, welche von einer geeigneten Befüllung (Mahlreihe 1) abweichen:

- Mahlreihe 1: 120 g DCPA, 150 ml Ethanol, 200 Mahlkugeln
- Mahlreihe 4: 120 g DCPA, 150 ml Ethanol, 100 Mahlkugeln
- Mahlreihe 5: 120 g DCPA, 75 ml Ethanol, 100 Mahlkugeln
- Mahlreihe 6: 60 g DCPA, 150 ml Ethanol, 200 Mahlkugeln

Mahlreihe 4 stellt eine Beladung dar, in der die Zahl der Mahlkugeln bei gleichbleibender Befüllung reduziert wurde. Mahlreihe 5 hat im Vergleich zu Mahlreihe 1 eine trockenere Beladung, während Mahlreihe 6 typisch für eine zu nasse Mahlbeladung ist.

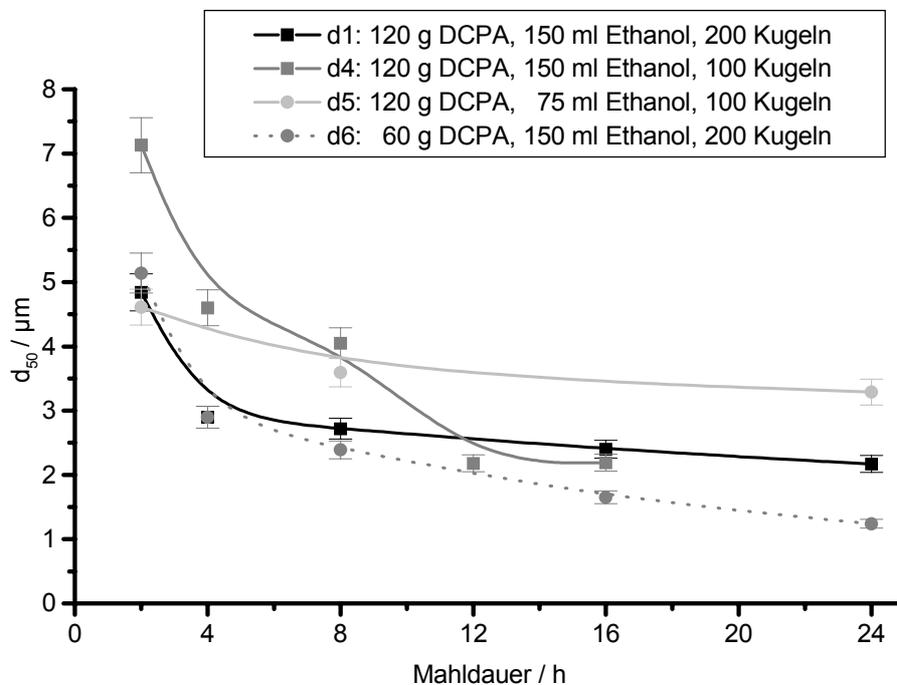


Abbildung 4.12: Zeitlicher Verlauf der mittleren Partikelgröße mit der Mahldauer für 3 nicht geeignete Mahlbecher-Beladungen (d4-d6) im Vergleich zu einer geeigneten Beladung (d1) in Ethanol. Die mittlere Partikelgröße zu Beginn der Mahlung ($d_{50} = 11,7 \mu\text{m}$) ist nicht gezeigt.

In Mahlreihe 4 erfolgt im Vergleich zu Mahlreihe 1 die Zerkleinerung in den ersten 8 Stunden langsamer. Die Endpartikelgröße von ca. 2 μm wird allerdings bereits nach 16 h statt 24 h erreicht. Die Halbierung der Zahl der Kugeln und des Suspensionsmedium in Mahlreihe 5 unter Beibehaltung der Pulvermenge ergibt eine Endpartikelgröße nach 24 h Mahlung von ca. 3,5 μm . Die Halbierung der Pulvermenge in Mahlreihe ergibt eine Endpartikelgröße nach 24 h Mahlung von ca. 1

μm und ist die kleinste mit Ethanol als Suspensionsmedium erreichte Partikelgröße. Die Ergebnisse in Abbildung 4.12 zeigen, dass die Endpartikelgröße entscheidend von Verhältnis Pulver/Suspensionsmedium abhängt. Je größer das Verhältnis von Suspensionsmedium zu Mahlgut, umso kleiner ist die erreichbare Partikelgröße.

An den Verläufen der Spannen s_4 bis s_6 zeigt sich stärker als in den Partikelgrößenverläufen, dass die abweichenden Mahlparametersätze nicht geeignet sind. Während die erreichbare Endpartikelgröße in Reihe 4 ähnlich klein wie bei Reihe 1 ist, vergrößert sich mit zunehmender Zerkleinerung die Spanne auf 4 und ist damit deutlich größer als der Wert von 1,6 der in Reihe 1 erzielt wird. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei Halbierung der Mahlkugeln-Anzahl der selektive Mechanismus der Schermahlung in der zweiten Mahlphase, d.h. nach der Hauptzerkleinerung, nicht einsetzt. Durch die reduzierte Schermahlung zwischen den Kugeln bleibt die Schlagmahlung der dominierende Zerkleinerungsprozess. Neben den großen werden auch die kleinen Partikel zerkleinert, die Spanne vergrößert sich.

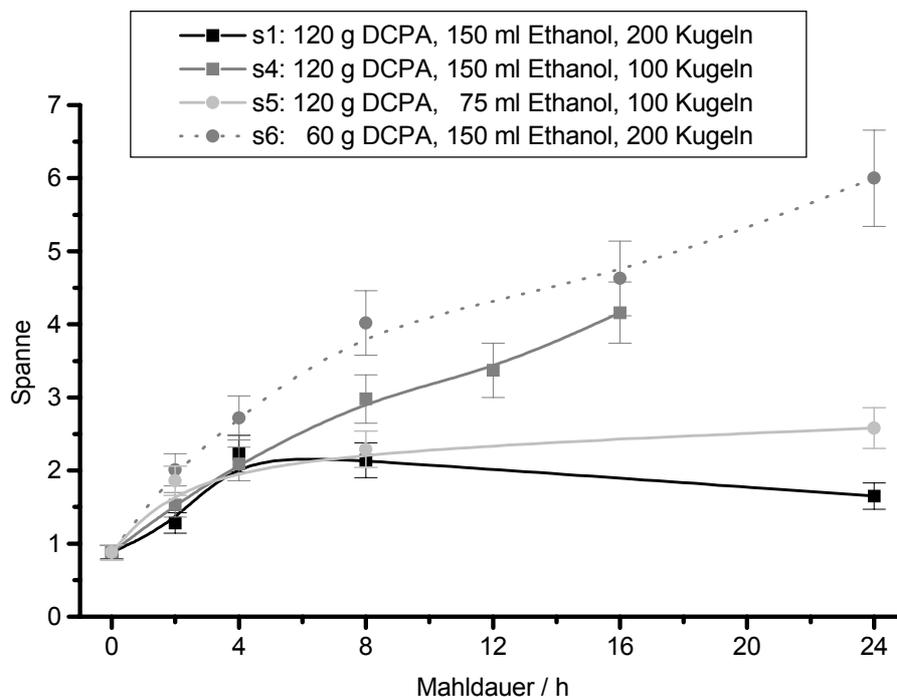


Abbildung 4.13: Zeitlicher Verlauf der Spanne mit der Mahldauer für 3 nicht geeignete Mahlbecher-Beladungen (s_4 - s_6) im Vergleich zu einer geeigneten Beladung (s_1) in Ethanol.

Einzig in Mahlreihe 5 mit relativ trockener Befüllung, d.h. bei Halbierung des Suspensionsmediums zusätzlich zur Halbierung der Kugelzahl, vergrößert sich die Spanne nach ca. 8 h auf einen Wert von 2 und bleibt trotz fortschreitender Partikel-Zerkleinerung konstant. Zusammen mit der Tatsache, dass nach 24 h lediglich eine Partikelgröße von $3,5 \mu\text{m}$ erreicht wird, kann analog zu den Trockenmahlungen an

TTCP auf einen Abbruch des Mahlvorgangs durch fehlende Deagglomeration des Pulvers aufgrund einer zu geringen Menge an Suspensionsmedium geschlossen werden. Der Energieübertrag der Mahlung hat also nicht nur die Zerkleinerung der Partikel zur Folge, sondern geht in zunehmendem Maße in die Zerschlagung von Partikelagglomeraten. Damit einhergehend wird die Spanne in der zweiten Phase der Mahlung bei fortschreitender Zerkleinerung nicht verringert.

In der „nassen“ Mahlreihe 6 nimmt die Spanne von 0,9 bis auf einen Wert von ca. 6 zu. Bei einer zu nassen Suspension dominiert anscheinend der Mechanismus der Schlagmahlung über die gesamte Mahldauer. Dies führt zwar zur kleinsten Partikelgröße nach 24 h Mahlung in Ethanol, allerdings auch zur größten im Rahmen der Mahlreihen gemessenen Spanne. Es ist also nicht möglich, kleine Partikelgrößen bei gleichzeitig kleiner Spanne durch Zugabe von zusätzlichem Suspensionsmedium zu erreichen.

Mahlungen in Wasser

Analog zu den Mahlungen in Ethanol wurden die folgenden Mahlparameter gewählt:

Mahlreihe 7:	120 g DCPA, 150 ml Wasser, 200 Kugeln (Beladungsverhältnisse analog zu Reihe 1)
Mahlreihe 8:	60 g DCPA, 75 ml Wasser, 100 Kugeln (wie Reihe 2)
Mahlreihe 9:	60 g DCPA, 75 ml Wasser, 200 Kugeln (wie Reihe 3)
Mahlreihe 10:	120 g DCPA, 150 ml Wasser, 100 Kugeln (wie Reihe 4)

Die Planetenkugelmühle wurde auf maximaler Umdrehungsgeschwindigkeit für Dauerbetrieb, d.h. 250 U/min, betrieben. In Abbildung 4.14 bzw. 4.15 wird die zeitliche Entwicklung der Partikelgröße und der Spanne unter folgenden Mahlparametern dargestellt.

Im Vergleich zu den Mahlungen in Ethanol zeigt sich, dass die Geschwindigkeit der Zerkleinerung nicht von der Gesamtbeladung der Mahlbecher mit Kugeln, Pulvermenge und Suspensionsmedium abhängig ist. Die Geschwindigkeit der Zerkleinerung ist hauptsächlich abhängig vom Verhältnis von Kugelzahl zu Pulver und Suspensionsmedium, vgl. d_9 zu $d_{7/8}$ zu d_{10} . Die Hauptzerkleinerung erfolgt, wie bei Ethanol, in den ersten 4 bis 8 Stunden der Mahlung. In allen drei Mahlreihen 7 bis 9 wird mit den Mahlparametern, welche sich schon bei den Ethanolmahlungen als geeignet erwiesen haben, die gleiche mittlere Endpartikelgröße von ca. $0,6 \mu\text{m}$ erreicht. Bei Abweichung der Mahlparametern, beispielhaft Reihe 10, wird lediglich eine mittlere Partikelgröße von ca. $1 \mu\text{m}$ erreicht. Die geeigneten Mahlparametersätze scheinen für das Suspensionsmedium Wasser die gleichen wie für das Suspensionsmedium Ethanol hinsichtlich der Zielgröße der mittleren Partikelgröße zu sein.

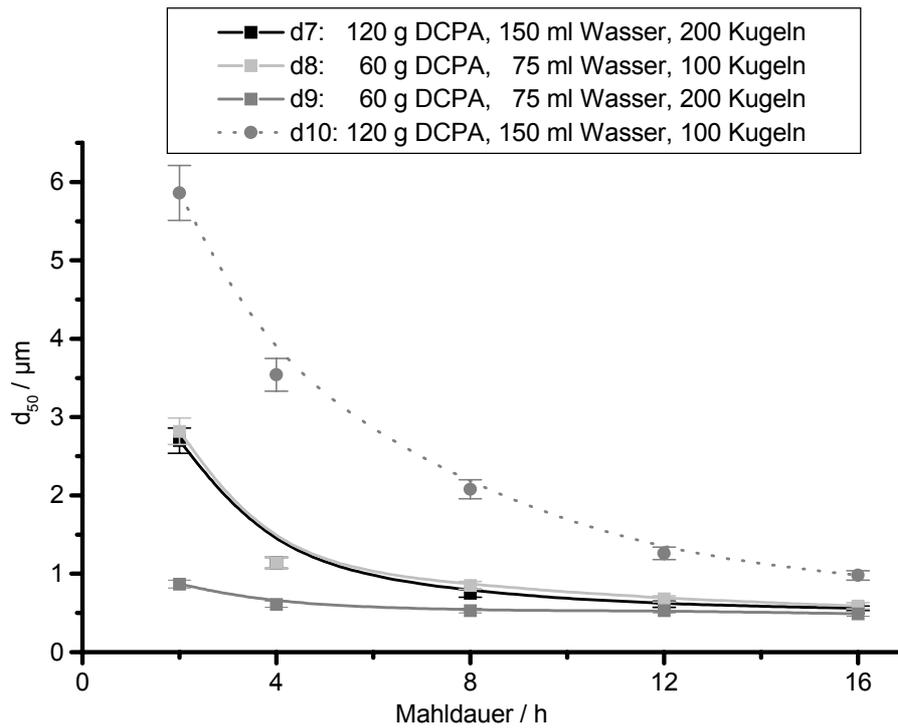


Abbildung 4.14: Zeitlicher Verlauf der mittleren Partikelgröße mit der Mahldauer für 4 Mahlbecher-Beladungen (d7-d10) in Wasser. Die mittlere Partikelgröße zu Beginn der Mahlung ($d_{50} = 11,7 \mu\text{m}$) ist unterdrückt.

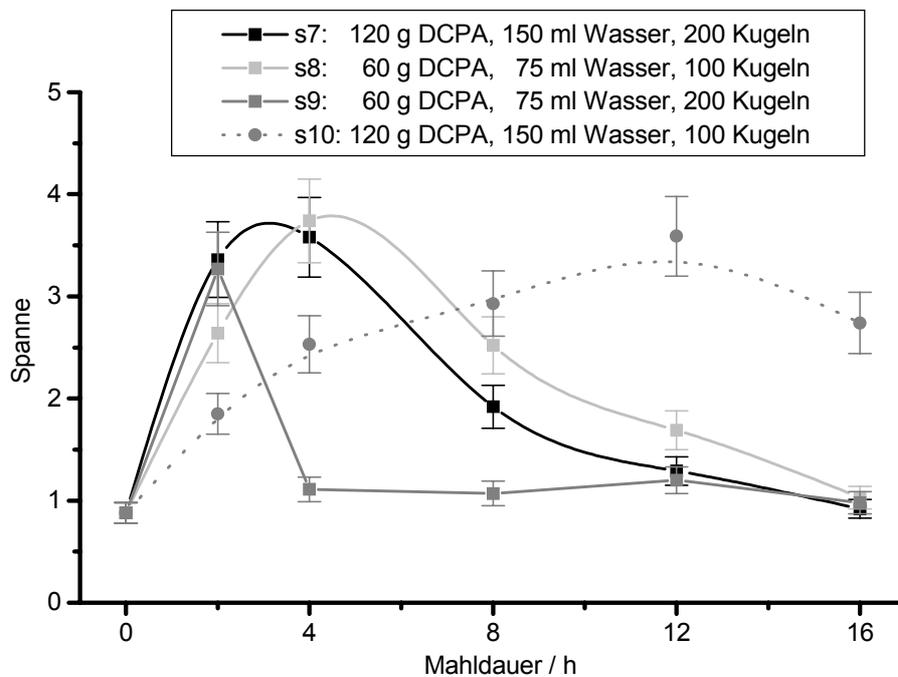


Abbildung 4.15: Zeitlicher Verlauf der Spanne mit der Mahldauer 4 Mahlbecher-Beladungen (s7-s10) in Wasser.

Die zeitliche Entwicklung der Spannen in Abbildung 4.15 zeigt, dass sich die Spanne in den ersten Stunden der Mahlung bis auf einen Wert von ca. 3,5 vergrößert, d.h. in der Zeit in welcher der Zerkleinerungsmechanismus der Schlagmahlung dominiert. Bei geeigneten Mahlparametern (s7 bis s9) erfolgt dann durch den Mechanismus der Schermahlung eine Verringerung der Spanne auf einen Wert von ca. 1,0, was fast dem Wert des ungemahlene Pulvers von 0,9 entspricht. Die Geschwindigkeit, mit der die Spanne verkleinert wird, ist dabei in erster Linie von der Zahl der Mahlkugeln abhängig (s7 und s8) und erst in zweiter Linie von der Pulver/Suspensionsmediums-Beladung (s7 und s9). Dies deutet darauf hin, dass der Prozess der Schermahlung bei Wasser in der zweiten Mahlhälfte weitaus stärker dominiert als bei Ethanol.

Zur weiteren Korrelation von erreichbarer Partikelgröße und Spanne mit dem Zetapotential wurden Mahlreihen in verschiedenen Suspensionsmedien durchgeführt.

Mahlungen in verschiedenen Suspensionsmedien

Die zeitliche Entwicklung der mittleren Partikelgröße in den Mahlsuspensionsmedien Ethanol, Wasser, Methanol, Isopropanol und Ethylenglykol zeigt Abbildung 4.16.

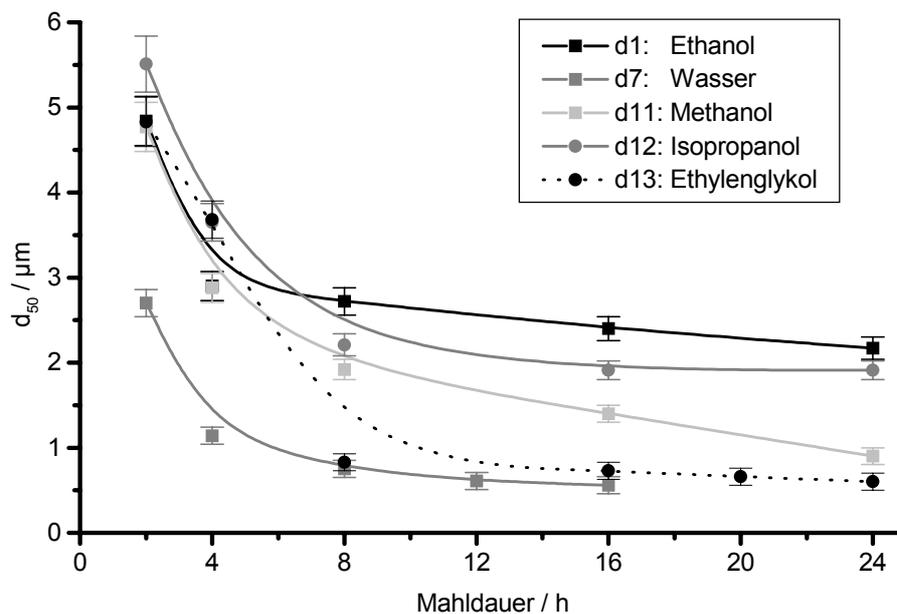


Abbildung 4.16: Zeitlicher Verlauf der mittleren Partikelgröße bei geeigneter gleicher Beladung (120 g DCPA, 150 ml Suspensionsmedium, 200 Kugeln) in unterschiedlichen Suspensionsmedien. Die mittlere Partikelgröße zu Beginn der Mahlung ($d_{50} = 11,7 \mu\text{m}$) ist unterdrückt.

Die schnellste Zerkleinerung und kleinste Endpartikelgröße wird in Wasser als Suspensionsmedium erreicht. Bereits nach 8 Stunden liegt die Partikelgröße unter 1

μm und erreicht nach 12 Stunden einen Minimalwert von ca. $0,6 \mu\text{m}$. Eine Endpartikelgröße von ungefähr $0,6 \mu\text{m}$ wird auch in hochviskosem Ethylenglykol erreicht, wobei die Hauptzerkleinerung in den ersten 12 Stunden erfolgt. Von den einwertigen Alkoholen wird in Methanol nach 24 h eine Endpartikelgröße von ca. $0,9 \mu\text{m}$ erreicht. Die Endpartikelgrößen von Ethanol und Isopropanol liegen bei ca. $2 \mu\text{m}$. In Ethanol wird diese Zerkleinerung nach 24 Stunden, in Isopropanol nach 16 Stunden erreicht. Unter dem Gesichtspunkt möglichst kleiner Endpartikelgröße ergibt sich, dass unter gleichen Mahlparametern Wasser bzw. wasserähnliche Alkohole oder hochviskose Suspensionsmedien am geeignetsten sind.

Die zeitlichen Verläufe der Spanne in den Suspensionsmedien sind in Abbildung 4.17 dargestellt.

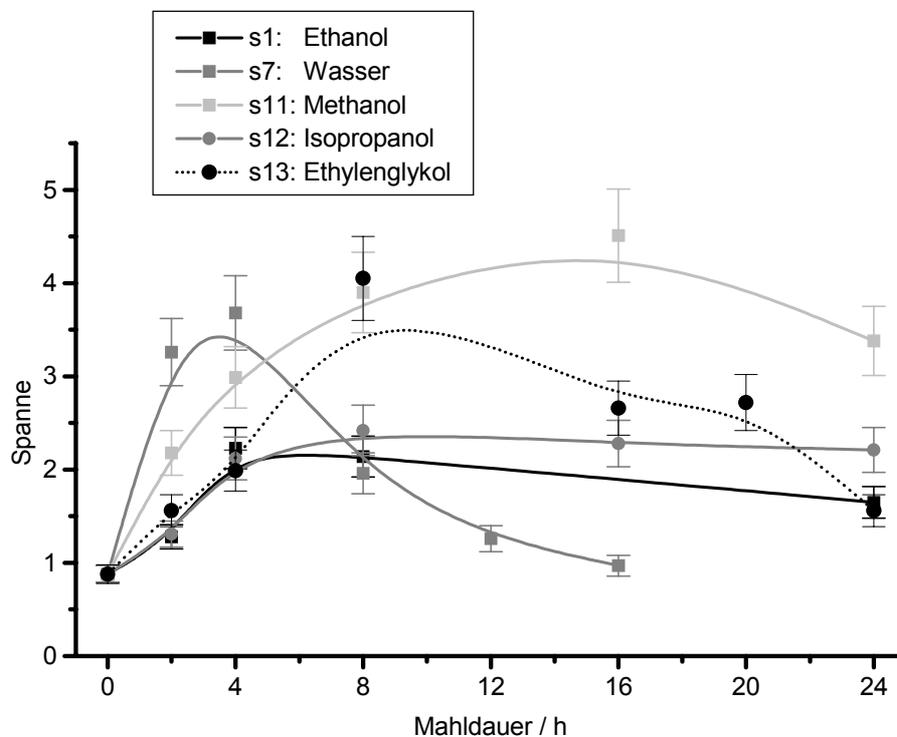


Abbildung 4.17: Zeitlicher Verlauf der Spanne bei geeigneter gleicher Beladung (120 g DCPA, 150 ml Suspensionsmedium, 200 Kugeln) in unterschiedlichen Suspensionsmedien.

Die Spanne in Wasser steigt während der ersten 4 Stunden, in denen die Hauptzerkleinerung stattfindet, von $0,9$ auf $3,5$ an und erreicht nach 16 Stunden einen Endwert von ca. $1,0$. In hochviskosem Ethylenglykol steigt die Spanne innerhalb von 8 Stunden auf fast 4 und erreicht nach 24 Stunden einen Endwert von $1,6$. In Methanol erreicht die Spanne einen Maximalwert von über 4 und sinkt mit Ende der Mahlzeit auf lediglich $3,5$ ab. In Ethanol und Isopropanol unterscheiden sich, im Gegensatz zu den Endpartikelgrößen, die Spannen deutlich. Während in Isopropanol nach 8 Stunden eine Spanne von ca. $2,3$ erreicht wird, die sich

anschließend kaum mehr verändert, nimmt in Ethanol die Maximalspanne von 2,2 nach 6 Stunden auf einen Endwert von 1,6 nach 24 h ab. Unter dem Gesichtspunkt einer geringen Spanne der Partikelgrößenverteilung ist Wasser und Ethanol bzw. hochviskoses Ethylenglykol als Suspensionsmedium am besten geeignet.

Das Ende des Mahlvorgangs wird von zwei Mechanismen bestimmt. Der erste ist, analog zur Trockenmahlung von TTCP, bedingt durch die Agglomeration der Pulverpartikel. Auch in Suspension bilden mit abnehmender Partikelgröße kleine Partikel zunehmend untereinander Agglomerate oder agglomerieren auf den großen Partikeln. Der Energieeintrag der Mahlkugeln geht ab einer gewissen Partikelgröße, abhängig vom deagglomerierenden Charakter des Suspensionsmediums, vollständig in die Zerschlagung dieser Agglomerate. Erreicht die Zerschlagung und Neubildung von Partikelagglomeraten einen Gleichgewichtszustand, kommt der Mahlvorgang zum Erliegen. Der zweite Mechanismus geht mit der zunehmenden Viskosität der Pulversuspension einher und wird im folgenden näher betrachtet.

Die effektive Viskosität einer Suspension

Um die Viskosität einer Suspension zu charakterisieren, wird die dimensionslose Größe der relativen Viskosität verwendet, d.h. das Verhältnis von Viskosität der Suspension zu Viskosität des Suspensionsmediums:

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_l} , \quad (4.4)$$

mit η_r : relativer Viskosität, η_s : Viskosität der Suspension und η_l : Viskosität des Suspensionsmediums (eng: liquid), stark abhängig von der Temperatur.

Die relative Viskosität für Pulversuspensionen ist immer größer als eins. Für hochverdünnte Suspensionen, d.h. wenn der Volumenanteil des Pulvers sehr klein gegenüber dem Suspensionsmedium ist, gilt die Einstein-Gleichung der Viskosität [Einstein 06]:

$$\eta_r = 1 + K_H \cdot \phi_p , \quad (4.5)$$

mit K_H : hydrodynamischer Formfaktor und ϕ_p : Volumenanteil des Pulvers an der Suspension.

Für gleich große, d.h. monodisperse, starre, kugelförmige Partikel hat K_H den Wert 2,5. Für Suspensionen mit hohem Volumenanteil eines monodispersen Pulvers gibt es eine Reihe von empirischen und semi-analytischen Gleichungen [Russel 89], die bekannteste ist die Dougherty-Krieger-Gleichung [Krieger 59]:

$$\eta_r = \left[1 - \frac{\phi_p}{\phi_{cr}} \right]^{-K_H \phi_{cr}}, \quad (4.6)$$

mit ϕ_{cr} : kritischer Volumenanteil des Pulvers, bei dem die Suspension eine festkörperartige Struktur bildet, also erstarrt. ϕ_{cr} hängt dabei von der Partikelgröße ab. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt ϕ_{cr} ab, die Viskosität einer Pulversuspension zu. Da die Partikelgrößen der Pulver im dispersen Bereich liegen, agglomerieren sie unter Einschluss von Suspensionsflüssigkeit. Der hydrodynamische Formfaktor K_H dieser Agglomerate ist sehr viel größer als der von Einzelpartikeln, die Viskosität der Suspension damit höher. Die deagglomerierende Wirkung des Suspensionsmediums hängt dabei ab von der elektrostatischen Stabilisierung, d.h. dem Zetapotential, eines Pulvers in Suspension.

Die Dougherty-Krieger-Gleichung gilt nur für monodisperse Partikel bzw. sehr schmale Partikelgrößenverteilungen in Suspension. Für Pulver mit einer breiten Partikelgrößenverteilung gilt die empirische Farris-Gleichung [Farris 68]:

$$\eta_r = [1 - \phi_p]^{K_F}, \quad (4.7)$$

mit K_F : empirischer Faktor, der von 3 für kontinuierliche Verteilungen bis 21 für große monodisperse Partikel reicht. Für größer werdende Spannen nimmt die Viskosität also ab.

Die Viskosität einer Suspension nimmt demnach mit abnehmender Partikelgröße und Spanne zu, um, abhängig von der elektrostatischen Stabilisierung durch das Suspensionsmedium, bei einem Wertepaar von Partikelgröße und Spanne zu erstarrten.

Diskussion der Spannen- und Partikelgrößenverläufe in den unterschiedlichen Suspensionsmedien

Der idealisierte Mahlvorgang in einer Planetenkugelmühle lässt sich in zwei Phasen aufteilen: In der ersten Phase erfolgt durch Schlagmahlung die Hauptzerkleinerung, welche sich in einer starken Reduktion der mittleren Partikelgröße und einer starken Zunahme der Spanne zeigt. Durch die Zunahme der relativen Viskosität aufgrund der starken Verringerung der Partikelgröße, die nur teilweise durch die Zunahme der Spanne ausgeglichen wird, wird die Schlagmahlung zunehmend unterbunden. In der zweiten Phase dominiert dann die Schermahlung, in der die großen Partikel selektiv

zerkleinert werden und damit die Spanne der Partikelgrößenverteilung reduziert wird, wobei die Partikelgröße nur noch langsam abnimmt.

Das Suspensionsmedium hat dabei die Aufgabe, in der ersten Phase Agglomeratbildung zu vermeiden, um so einen hohen Energieeintrag auf die Partikel zur Zerkleinerung zu ermöglichen.

Die erreichbare Endpartikelgröße der Mahlung von DCPA in flüssiger Phase korreliert deshalb maßgeblich mit dem Zetapotential der ungemahlten Partikel im jeweiligen Suspensionsmedium. Die mittlere Partikelgröße am Ende der Mahlung nimmt mit Isopropanol = Ethanol > Methanol > Wasser von ca. 2 µm auf 0,6 µm ab, also genau in der Reihenfolge des Zetapotentials für ungemahltes DCPA, vgl. Abbildung 4.7. Die effiziente Zerkleinerung durch Schlagmahlung in der ersten Mahlphase scheint außerdem immer mit einer großen Spannenzunahme einherzugehen.

In der zweiten Mahlphase muss die elektrostatische Stabilisierung eine Agglomeration unterbinden, um einen Energieeintrag auf die großen Partikel und somit deren selektive Zerkleinerung durch Schermahlung zu ermöglichen und gleichzeitig eine weitere Zerkleinerung der kleinen Partikel zu unterbinden.

Das Zetapotential von gemahlten DCPA-Partikeln im Suspensionsmedium, vgl. Abbildung 4.8, korreliert deshalb maßgeblich mit der erreichbaren minimalen Spanne der Partikelgrößenverteilung. Die Spanne am Ende der Mahlung nimmt mit Methanol > Isopropanol > Ethanol > Wasser von ca. 3,5 auf 1,0 ab.

Die Mahlreihe an Methanol lässt außerdem Schlüsse über das Agglomerationsverhalten kleiner Pulverpartikel zu: Die relative Viskosität in Methanol nimmt aufgrund der schnell abnehmenden Partikelgröße schnell zu. Dadurch dominiert schnell die Schermahlung über die Schlagmahlung. Die niedrige elektrostatische Stabilisierung in Methanol für gemahltes DCPA sorgt allerdings für starke Agglomeration der kleinen Partikel. Die bis zum Mahlende signifikant abnehmende Partikelgröße bei gleichzeitig zunehmender Spanne trotz Schermahlung lässt sich nur durch eine starke Agglomeration der kleinen Partikel auf den großen Partikeln erklären. Der Energieeintrag der Schermahlung erfolgt so auf die agglomerierte Feinkornhülle der großen Partikel, was entweder zu einer Abscherung der Agglomerathülle mit anschließender Reagglomeration führt oder zu einer weiteren Zerkleinerung der kleinen agglomerierten Partikel. Agglomeration der kleinen Partikel erfolgt also immer vorzugsweise auf den großen Partikeln.

Der Mechanismus der Deagglomeration in Ethylenglykol muss ein anderer als in den primären Alkoholen und Wasser sein. Die hohe Viskosität, welche eine Größenordnung größer ist als im Suspensionsmedium mit der zweithöchsten Viskosität Isopropanol, sorgt offensichtlich dafür, dass die Reagglomeration der Partikel sehr viel langsamer als in den anderen Suspensionsmedien erfolgt. Der im

hochviskosen Ethylenglykol dominierende selektive Mechanismus der Schermahlung kann so, bei einer anzunehmenden vernachlässigbaren elektrostatischen Stabilisierung, die zweitniedrigste Spanne und Endpartikelgröße erreichen. Ethylenglykol hat allerdings gegenüber den anderen verwendeten Suspensionsmedien den Nachteil, dass es nur sehr schwer vollständig entfernt werden kann, vgl. Kapitel 4.4.

Die Mahlreihe in Ethylenglykol zusammen mit der Tatsache, dass weder Methanol mit der niedrigsten Viskosität noch Isopropanol mit der höchsten Viskosität der anderen Suspensionsmedien am besten geeignet ist, lässt außerdem die Vermutung zu, dass der Mechanismus der elektrostatischen Stabilisierung durch das Suspensionsmedium gegenüber dem Mechanismus verlangsamter Reagglomeration durch die Viskosität des Suspensionsmediums dominiert. Eine hohe Viskosität des Suspensionsmediums zeigt sich in der Geschwindigkeit der Zerkleinerung, welche bei Ethylenglykol und Isopropanol in den ersten Stunden der Mahlung am langsamsten erfolgt.

Gesamtschlussfolgerung

Die erreichbare mittlere Partikelgröße und Spanne sind charakteristisch für das verwendete Mahlsuspensionsmedium. Die elektrostatische Stabilisierung, d.h. das Zetapotential, eines Pulvers zu Beginn der Mahlung bestimmt die Endpartikelgröße. Die elektrostatische Stabilisierung des gemahlten Pulvers bestimmt die erreichbare Endspanne.

Unter dem Gesichtspunkt von möglichst geringer Endpartikelgröße und Spanne ist die Mahlung in Wasser offensichtlich ideal. Die erreichbare Endpartikelgröße liegt bei $0,6 \mu\text{m}$ bei einer Endspanne von 1,0. Von den leicht entfernbaren Alkoholen ist nicht das bisher verwendete Isopropanol, sondern Ethanol das geeignete Mahlsuspensionsmedium. Endpartikelgrößen von $2 \mu\text{m}$ bei einer Spanne von 1,6 lassen sich damit erzielen.

Nach Analyse der Mahlreihen in den Suspensionsmedien Ethanol und Wasser folgt, dass die Beladung eines 500 ml Mahlbeckers mit 120 g DCPA-Pulver, 150 ml Suspensionsmedium und 200 Mahlkugeln in einem geeigneten Befüllungsbereich hinsichtlich der Zerkleinerungsmechanismen in der verwendeten Planetenkugelmühle liegt. Mit dieser Beladung kann eine große Pulvermenge auf kleine Spanne bei gleichzeitig kleiner mittlerer Partikelgröße vermahlen werden. Diese Mahlbelegung wurde deshalb auch für die Mahlreihen in den verschiedenen Mahlsuspensionsmedien verwendet.

4.3. Änderung der Kristallinität durch den Mahlvorgang

Der Mahlvorgang kann neben einer Verringerung der Partikelgröße auch zur Bildung von Versetzungen im Kristallgitter und damit der Bildung amorpher Anteile im Werkstoff führen. Literaturbekannt ist beispielsweise die mechanisch induzierte Phasenumwandlung verschiedener Keramiken oder Metalle in den amorphen Zustand bei hochenergetischer Mahlung [Weeber 88, Gaffet 90]. Im folgenden sollte geklärt werden, inwieweit entsprechende Effekte für die beiden Zementkomponenten TTCP und DCPA während des Konditionierungsvorgangs relevant sind. Hierzu erfolgte eine Mahlung beider Komponenten in flüssiger Phase (99.9% Ethanol) über einen Zeitraum bis zu 24h bei hoher Drehzahl (250U/min) und Kugelfüllung (200 Kugeln 10mm). Das für die Versuche eingesetzte DCPA wurde hierbei von der Fa. Merck (Darmstadt) bezogen, da Vorversuche hier keine starke Isotropie der Röntgendiffraktogramme des Ausgangswerkstoffs ergaben, die in Abweichungen der Ergebnisse aufgrund des Isotropieverlustes resultieren können. Die Pulver wurden anschließend im Vakuum getrocknet und durch Röntgendiffraktometrie (XRD) im Winkelbereich 2-Theta von 20° bis 40° untersucht. Die Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme erfolgte durch Bestimmung der Peakflächen der intensivsten Beugungsreflexe sowie durch Rietveld-Analyse im Hinblick auf die mittlere Kristallitgröße der Verbindungen.

Abbildung 4.18 und 4.19 zeigen Röntgendiffraktogramme von DCPA und TTCP für unterschiedliche Mahldauern. Die Peak-Intensität nimmt für beide Verbindungen mit der Mahldauer ab; die Abnahme ist für die durch Sinterung hergestellte TTCP-Komponente stärker ausgeprägt als für das aus einem Fällungsvorgang resultierende DCPA.

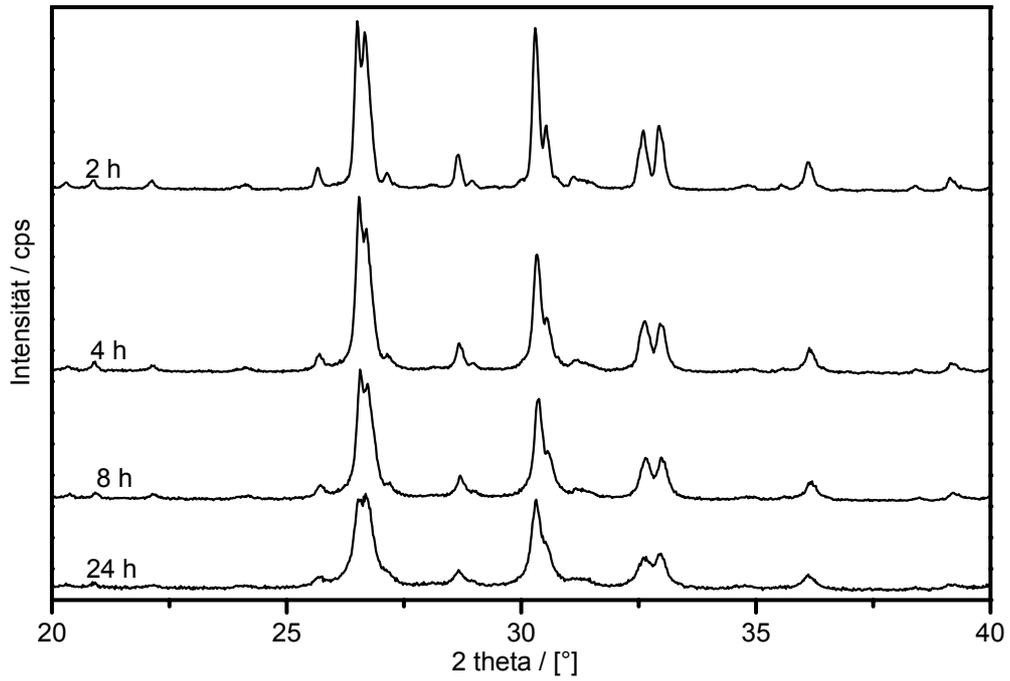


Abbildung 4.18: Röntgendiffraktogramme von unterschiedlich lang gemahlenem DCPA- Pulver.

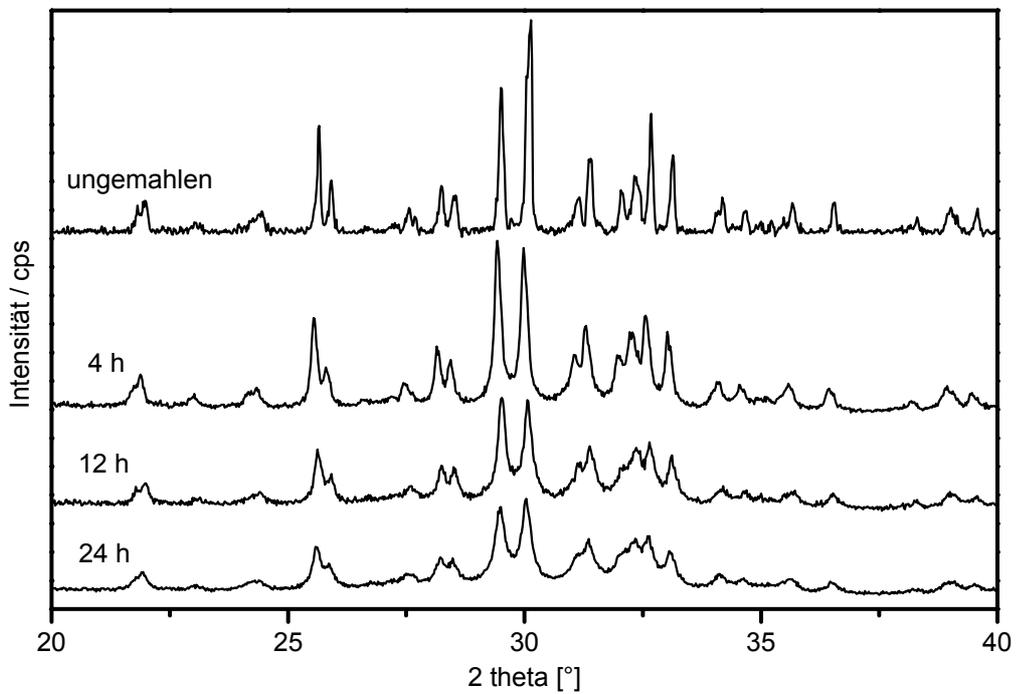


Abbildung 4.19: Röntgendiffraktogramme an unterschiedlich lang gemahlenem TTCP-Pulver.

Die Abnahme der Kristallinität wurde für DCPA an den dominierenden (020)/(-220)-Beugungsreflexen bei 26,4° bis 27,0° und für TTCP für den (032)/(040)-Doppelpeak bei 29,2° bzw. 29,8° anhand der durch Integration erhaltenen Peakfläche quantifiziert. Die Abnahme der Peakflächen ist in Abbildung 4.20 für beide Verbindungen dargestellt.

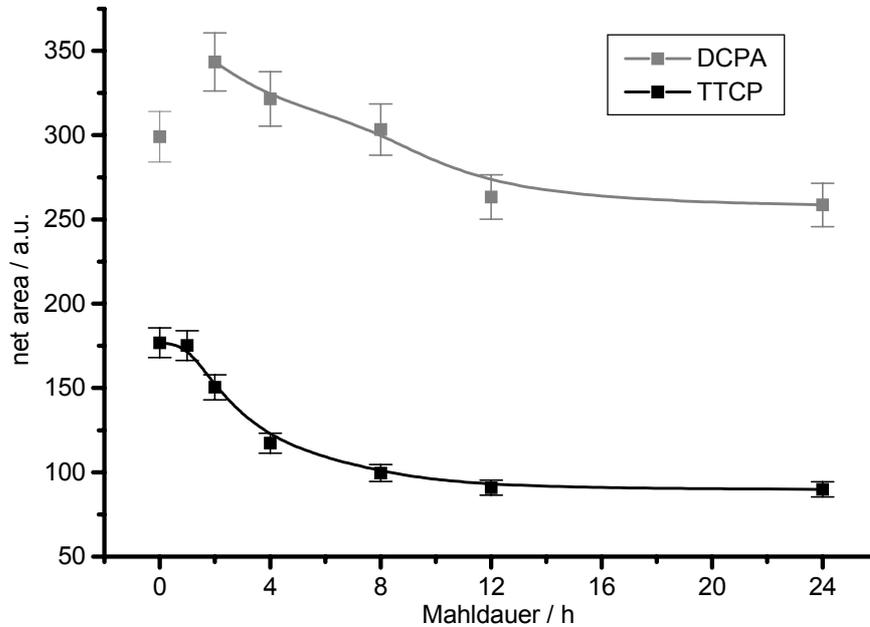


Abbildung 4.20: Fläche unter dem dominierenden (020)/(-220)-Peak bei DCPA und Fläche unter dem dominierenden (032)/(040)-Doppelpeak bei TTCP als Maß für die Abnahme der Kristallinität.

Die Signalstärke als Maß für die Kristallinität bei DCPA nimmt mit der Mahldauer zunächst zu, um nach 2 Stunden kontinuierlich abzunehmen. Bei TTCP verbleibt die Signalstärke zunächst unverändert, nach einer Stunde Mahldauer erfolgt ebenfalls eine kontinuierliche Abnahme. Die Abnahme der Signalstärke ist bei TTCP stärker ausgeprägt als bei DCPA. Bei TTCP nimmt sie vom Maximalwert von ca. 180 cps*deg auf ca. 90 cps*deg ab (50 %). Bei DCPA von ca. 340 cps*deg auf ca. 260 cps*deg (25 %). Die anfängliche Zunahme der Signalstärke und damit scheinbare Zunahme der Kristallinität kann durch eine Zunahme der Packungsdichte bei der Probenpräparation aufgrund einer breiteren Partikelgrößenverteilung erklärt werden.

Die durch Rietveld-Analyse bestimmte mittlere Kristallitgröße der Werkstoffe ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die mittlere Kristallitgröße in TTCP von ca. 350 nm auf ca. 45 nm kontinuierlich im Verlauf von 24 h Mahldauer abnimmt, auch im Anfangsbereich der Mahlung ohne zusätzliche Änderung der Peakfläche der Röntgendiffraktogramme. Für DCPA wird ebenfalls eine kontinuierliche Abnahme der Kristallitgröße von ca. 130 nm auf ca. 40 nm erhalten.

Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse bestätigen somit die Abnahme der Kristallinität der Pulverpartikel, was einer zunehmenden Amorphisierung durch den Mahlvorgang entspricht.

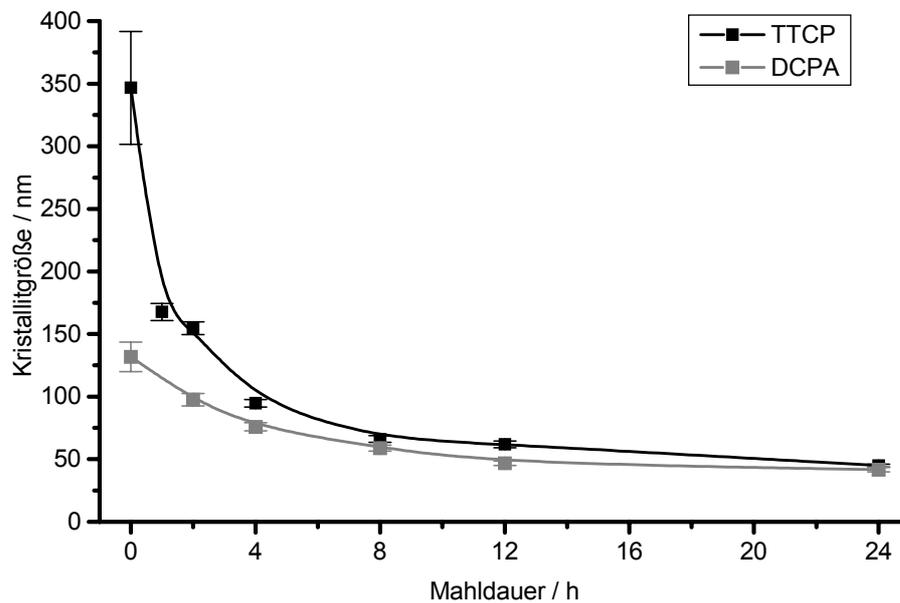


Abbildung 4.21: Verlauf der Kristallitgröße mit der Mahldauer in TTCP und DCPA.

Das Fortschreiten der Mahlung zeigt sich ebenso im Verlauf der mittleren Partikelgrößen von DCPA und TTCP mit der Mahldauer in Abbildung 4.22.

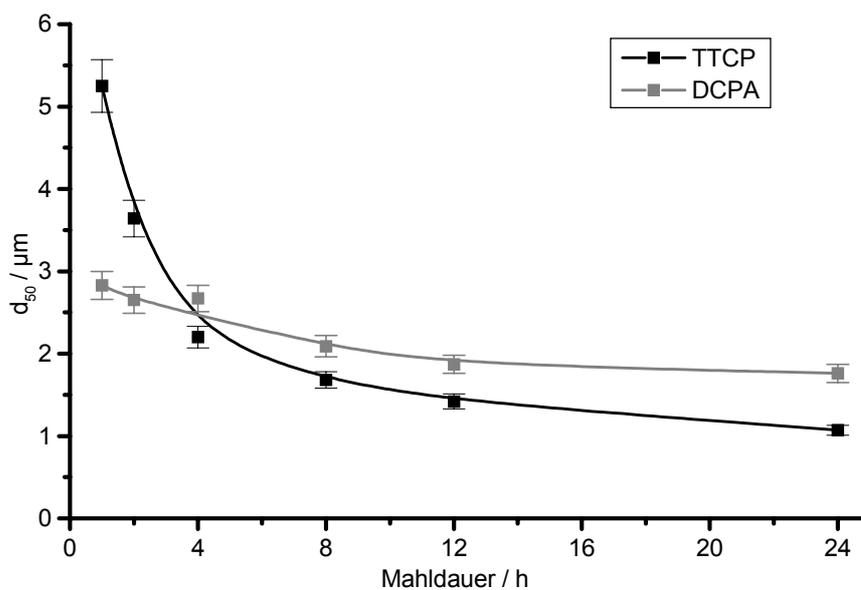
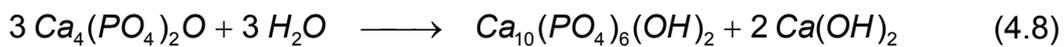


Abbildung 4.22: Verlauf der Partikelgröße (d_{50}) bei DCPA und TTCP mit der Mahldauer. Die Werte für ungemahlene Pulver (DCPA: 3,4 µm; TTCP: 21,1 µm) sind nicht gezeigt.

Der Verlauf der Partikelgröße entspricht dem Verlauf der Kristallitgröße. Die Partikelgrößenmessungen zeigen, dass die mittlere Partikelgröße deutlich größer ist als die Größe der Kristallite, aus denen sich die Pulver zusammensetzen. Nebenbei zeigt der Partikelgrößenverlauf von TTCP, dass Ethanol auch für die Mahlung von TTCP ein geeignetes Suspensionsmedium darstellt. Außerdem ist TTCP leichter zu zerkleinern als DCPA, was sich an der niedrigeren Endpartikelgröße bei gleichen Mahlparametern zeigt.

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an DCPA bestätigen die Interpretation der Zetapotentialmessungen aus Kapitel 4.2.1. Die Zunahme der effektiven Oberflächenladung und damit der elektrostatischen Stabilisierung mit zunehmender Mahldauer liegt in einem vermehrten Auftreten von Gitterfehlern in der Kristallstruktur des DCPA-Pulvers begründet. Die durch Intensivmahlung von TTCP erreichbare Amorphisierung resultiert in abbindefähigen, einkomponentigen Zementen nach Glchg. 4.8, während kristallines TTCP in Wasser durch die Ausbildung einer oberflächlichen HA-Schicht nahezu unreaktiv ist [Elliott 94]:



Die Hydrolyse von mechanisch aktiviertem TTCP führt zur Bildung von Hydroxylapatit und Calciumhydroxid unter stark basischen Bedingungen. In einer weiteren Versuchsreihe wurden Abbindeversuche an TTCP in unterschiedlichen Mahlzuständen mit einer 2.5%igen Na_2HPO_4 - Lösung als flüssiger Phase durchgeführt. Die Druckfestigkeit nach 24 h Aushärtung und der durch Rietveld-Analyse berechnete HA-Gehalt sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben.

Mahldauer / h	Pulver/Flüssigkeit-Verhältnis	Druckfestigkeit / MPa	HA- Gehalt / Gew.-%
0	2,50	-	14,7 ± 2,0
1	2,67	5,2 ± 0,8	38,8 ± 2,0
2	2,50	7,2 ± 1,6	47,6 ± 2,0
4	2,35	7,5 ± 1,0	55,3 ± 2,0
8	2,22	8,5 ± 1,9	67,1 ± 2,0
12	2,10	10,3 ± 1,4	73,0 ± 2,0
24	2,00	10,0 ± 2,1	88,2 ± 2,0

Tabelle 4.3: Druckfestigkeit und Hydroxylapatitgehalt von 24 h ausgehärteten Zementpasten aus TTCP-Pulvern unterschiedlicher Mahlzustände.

Das Pulver/Flüssigkeitsverhältnis musste mit abnehmender Partikelgröße verringert werden, um eine vergleichbare Viskosität der Zementpasten zu erhalten. Mit zunehmender Amorphisierung nimmt die Umsetzung von TTCP zu Hydroxylapatit zu, ebenso wie die Druckfestigkeit des Werkstoffs. Während aus ungemahlenem TTCP

hergestellter Zement keine mechanischen Festigkeiten zeigt, kann nach langer Intensivmahlung eine Druckfestigkeit von ca. 10 MPa erhalten werden. Das Phänomen einer mechanisch induzierten Phasenumwandlung von kristallin nach amorph ist im Bereich metallischer und keramischer Werkstoffe für eine Vielzahl von Verbindungen bekannt [Weeber 88, Gaffet 90] und wurde auch für andere Calciumphosphate, beispielsweise β -Tricalciumphosphat, beschrieben [Gbureck 03a]: die eingebrachte Mahlenergie kann kleine Partikel nicht mehr an einer Netzebene spalten, vielmehr resultieren Versetzungen im Kristallgitter; dies führt zur Ausbildung von Nanokristallen im Korn bzw. zum Verlust der Kristallinität. Das Verhalten lässt sich mit Materialeigenschaften korrelieren, die das elastische und plastische Verformungsverhalten beschreiben, und kann auch die Bruchfestigkeit und -zähigkeit erklären. Eine mögliche Anwendung einkomponentiger TTCP-Zemente liegt im Bereich der Wurzelfüllungen und Pulpa-Versiegelungen [Craig 93], aufgrund der vermuteten antibakteriologischen Wirkung der stark basischen Zement-Paste (pH 12,5 –13). Mit reinen DCPA-Pulverpasten konnte, unabhängig vom Mahlzustand, keine Zementmatrix mit nennenswerten mechanischen Festigkeiten erzeugt werden. Dies liegt vermutlich auch in der im Vergleich zu TTCP verhältnismäßig geringen Veränderung der Kristallstruktur von DCPA durch den Mahlvorgang begründet.

4.4 Kontamination der Partikeloberfläche durch den Konditionierungsprozess

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Calciumphosphat-Zementen ist abhängig von der thermodynamischen und kinetischen Löslichkeit der Partikel. Erstere stellt, bei Abwesenheit von amorphen Anteilen, eine Stoffkonstante dar und kann durch das Löslichkeitsprodukt beschrieben werden. Die kinetische Löslichkeit (Lösungsrate) steigt mit der spezifischen Oberfläche der Pulver; in mehrkomponentigen Zementmischungen muss die Lösungsrate der Einzelkomponenten kongruent verlaufen, um für die Abscheidung des Reaktionsprodukts geeignete Bedingungen (pH-Wert, Ca/P-Verhältnis) aufrecht zu erhalten. In diesem Kapitel erfolgte die Untersuchung des Einflusses von Kontaminationen der Partikel auf die Lösungsrate der Partikel und die damit einhergehende Reaktivität. Kontaminationen können beispielsweise aus den durch den Mahlvorgang von DCPA in flüssiger Phase verbleibenden Mahlhilfsmitteln oder durch die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit oder CO₂ auf die getrockneten Pulver resultieren.

Zur Charakterisierung der Pulver wurden zu Beginn der Untersuchungen die Adsorptions- und Desorptions-Isothermen von gemahlenem und ungemahlenem DCPA- und TTCP-Pulver aufgenommen. Die Nassmahl-Parameter für das DCPA waren 100 g DCPA, 100 ml Ethanol, 50 Mahlkugeln mit 10 mm Durchmesser pro 250 ml Mahlbecher bei 250 U/min für 36 Stunden. Die Mahlung von 30 g TTCP erfolgte mit 4 Mahlkugeln (30 mm Durchmesser) bei 250 U/min für 20 Minuten im trockenen Zustand. Abbildung 4.23 zeigt die Stickstoffsorptions-Isothermen für die untersuchten Pulver. Für alle vier Isothermen ist zu erkennen, dass Stickstoff auf der Pulveroberfläche bis zu einem relativen Druck p/p_0 von ca. 0,05 eine Monolage ausbildet. Die Vollständigkeit der Monolage zeigt sich an der Monolagenschulter bei einem relativen Druck von 0,05. Im anschließenden linearen Teil der Isotherme ist durch weitere Drucksteigerung auf 0,8 nur eine Verdopplung der Adsorption zu erreichen. Erst ab relativen Drücken von ca. 0,8 kommt es zur gesteigerten Multilagenadsorption. Die anschließende Desorption verläuft bei ungemahlenem DCPA und TTCP sowie bei gemahlenem TTCP ebenso wie die Adsorption, also hysteresefrei. Die Isothermen zeigen damit die Standardform der reversiblen Typ II-BET-Isothermen für nicht poröse Materialien. Die Isotherme von gemahlenem DCPA hingegen zeigt eine leichte Adsorptions-/Desorptionshysterese. Als Folge der geringen Partikelgröße von DCPA und den sich dabei ausbildenden Zwischenräumen kommt es in diesen Mesoporen zur Kapillarkondensation, vgl. Kapitel 3.4.6. Diese Kapillarkondensation aufgrund der Dampfdruckabsenkung über konkav gekrümmten Oberflächen unterstützt die Adsorption; bei Desorption muss allerdings gegen diese Kapillarkräfte gearbeitet, d.h. zusätzliche Pumparbeit verrichtet werden. Die Desorptions-Isotherme ist demnach gegenüber der Adsorptionsisotherme zu niedrigeren relativen Drücken hin verschoben. Die

Isotherme für gemahlenes DCPA entspricht der Typ IV-BET-Isothermen für mesoporöses Material.

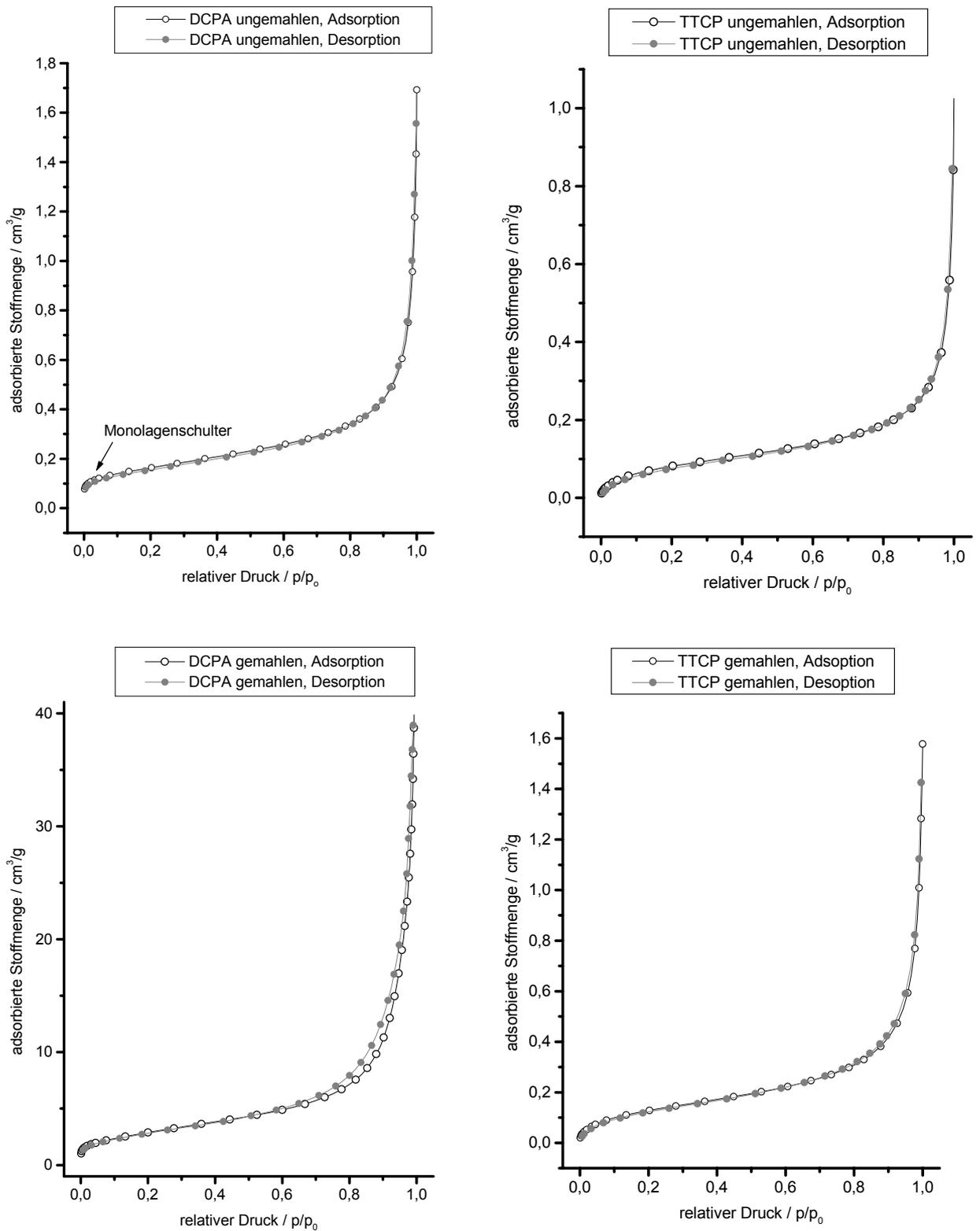


Abbildung 4.23: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von ungemahlenem und gemahlenem DCPA- und TTCP-Pulver.

Durch Linearisierung der BET-Gleichung und die sogenannte t-plot-Auftragung, d.h. die Auftragung der adsorbierten Stoffmenge gegen die Adsorbatschichtdicke t , lassen sich das Volumen einer Stickstoffmonolage und damit die spezifische Oberfläche sowie der Anteil der Mikroporen, d.h. Poren unter 2 nm Durchmesser, an der spezifischen Gesamtoberfläche bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Zur Verdeutlichung der verbesserten Mahlung und der damit verbundenen verringerten Partikelgröße und Spanne, welche wiederum zu einer vergrößerten spezifischen Oberfläche führt, sind ebenfalls die Werte für 24 Stunden in Ethylenglykol bzw. wasserhaltigem Ethanol gemahlenes DCPA-Pulver bei veränderten Mahlparametern (120 g Pulver, 150 ml Suspensionsmedium, 200 Mahlkugeln, 500 ml Mahlbecher) aufgeführt.

Pulver	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	Mikroporenanteil [%]
DCPA ungemahlen	0,56 ± 0,08	< 0,5
DCPA gemahlen	9,5 ± 1,4	< 0,5
TTCP ungemahlen	0,30 ± 0,05	< 0,5
TTCP gemahlen	0,46 ± 0,07	< 0,5
DCPA verbessert gemahlen in wasserhaltigem Ethanol	20,8 ± 3,1	< 0,5
DCPA verbessert gemahlen in Ethylenglykol	27,5 ± 4,1	< 0,5

Tabelle 4.4: Spezifische Oberfläche und Mikroporenanteil an der spezifischen Oberfläche von DCPA- und TTCP- Pulvern.

Die Ergebnisse legen nahe, dass etwaige Kontaminationen sowohl bei DCPA als auch TTCP ausschließlich auf der Oberfläche der Partikel liegen und nicht in kleinen Poren unterhalb von 50 nm eingelagert werden können. Durch die verbesserte Mahlung von DCPA zum Zwecke der Löslichkeitsanpassung an das schnell lösliche TTCP sind die spezifischen Oberflächen von gemahlenem DCPA-Pulver ca. 37 bis 49 mal höher als von ungemahlenem DCPA und ca. 45 bis 60 mal höher als die von gemahlenem TTCP. Die durch Laserstreuung festgestellte mittlere Partikelgröße von ungemahlenem DCPA liegt bei ca. 12 µm, von verbessert in wasserhaltigem Ethanol gemahlenem DCPA bei ca. 1 µm und von verbessert in Ethylenglykol gemahlenem DCPA bei ca. 0,6 µm. Diese Werte korrelieren nicht arithmetisch mit den durch Stickstoffsorption gemessenen spezifischen Oberflächen. Durch Laserstreuung wird als Durchmesser eines nichtrunden Partikels oder eines Partikelagglomerates der Äquivalenzdurchmesser einer volumengleichen Kugel gemessen. Bei der Stickstoffsorption hingegen wird die spezifische Oberfläche direkt vermessen und insbesondere die Oberfläche von Agglomeraten als Oberfläche ihrer Einzelpartikel gemessen. Eine Abnahme der durch Laserstreuung gemessenen

volumengewichteten Partikelgröße durch Mahlung hat immer eine Zunahme der spezifischen Oberfläche zur Folge.

Thermogravimetrische/Differenzthermoanalytische Untersuchungen an DCPA- Pulver

Zur Feststellung von Kontaminationsrückständen durch den Nassmahlprozeß wurden DCPA-Pulver, die in Aceton, Isopropanol, Ethylenglykol und Methanol gemahlen wurden, nach Trocknung im Trockenschrank bei 80°C über 6 Stunden, durch Thermogravimetrie untersucht. Das Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturen wurde synchron durch Differenzthermoanalyse untersucht. Ungemahlene, unkontaminiertes DCPA diente als Referenz. Die Differenzthermoanalyse der untersuchten Pulver im Temperaturbereich von 60°C bis 550°C zeigt Abbildung 4.24.

Abweichungen von der Basislinie, d.h. Signalpeaks nach unten stellen endotherme Reaktionen dar.

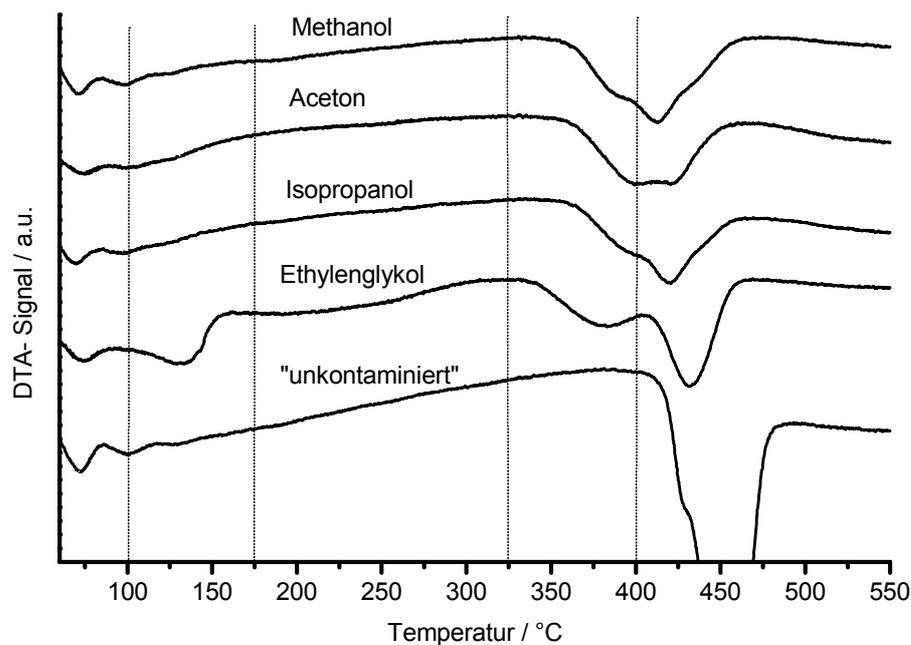
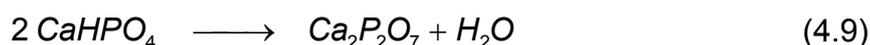


Abbildung 4.24: Differenzthermoanalyse für in unterschiedlichen Suspensionsmedien kontaminiertes gemahlene und für ungemahlene „unkontaminiertes“ DCPA-Pulver.

Der Signalpeak bei ca. 75° C ist nicht auf eine Verdampfung von Suspensionsmedium rückführbar, sondern mit der Trägheit der DTA-Messapparatur zu Beginn der Aufheizphase erklärbar. Der zweite schwach ausgeprägte Signalpeak bei ca. 100° C in den Signalkurven für Methanol-, Aceton-, Isopropanol- und unkontaminiertes DCPA-Pulver zeigt die Verdampfung von Suspensionsmedium und absorbiertem Wasser. Dieser Signalpeak ist nur sehr schwach ausgeprägt, da das verwendete Thermoelement in diesem Temperaturbereich eine niedrige

Empfindlichkeit hat. Ein vergleichbarer Signalpeak aufgrund der Verdampfung von Suspensionsmedium und Wasser ist bei Ethylenglykol nicht zu beobachten, da das Signal mit dem dominanten Verdampfungspeak von Ethylenglykol bei ca. 125° C überlappt. Bis 325°C sind keine weiteren Signalpeaks zu beobachten. Für unkontaminiertes DCPA-Pulver erfolgt im Bereich von 400° C bis 480° C die endotherme Zersetzung von DCPA zu Calciumpyrophosphat unter Wasserabspaltung nach Gleichung 4.9:



Diese Zersetzung erfolgt bei den gemahlenden DCPA-Pulvern bereits ab 350° C. Dies kann durch die stark erhöhte Oberfläche der gemahlenden Pulver erklärt werden, ebenso wie das Vorhandensein reaktionsfähiger amorpher Bestandteile durch partielle mechanische Phasentransformation während des Mahlvorgangs. Die Differenzthermoanalyse insbesondere von „unkontaminiertem“ DCPA legt nahe, dass die Kontamination durch Wasser nicht vernachlässigbar ist und weiter untersucht werden muss. Die Differenzthermoanalyse an dem verwendeten Gerät ist nicht empfindlich genug, um die Verdampfung von Wasser und Suspensionsmedium aufzulösen.

Aufschlussreicher für das Ausmaß der Kontamination durch das Suspensionsmedium ist der Gewichtsverlust von DCPA-Pulverproben. Der prozentuale Massenverlust bei 175°C, 325°C und 550°C, d.h. nach der Zersetzung, ist in Tabelle 4.5 aufgeführt. Der prozentuale Fehler der Thermogravimetrie-Messungen ergibt sich aus der Probenmasse und der Messgenauigkeit der Analysen- Waage von ca. 1 mg.

Suspensionsmedium /Kontamination	Massenverlust bis 175°C [%]	Massenverlust bis 325°C [%]	Massenverlust bis 550°C [%]
„unkontaminiert“	0,12 ± 0,35	0,25 ± 0,35	7,9 ± 0,4
Aceton	1,49 ± 0,53	2,72 ± 0,53	8,9 ± 0,5
Methanol	0,71 ± 0,47	1,84 ± 0,47	7,8 ± 0,5
Isopropanol	1,04 ± 0,56	1,96 ± 0,56	8,3 ± 0,6
Ethylenglykol	3,8 ± 0,4	5,4 ± 0,4	11,7 ± 0,4

Tabelle 4.5: Massenverlust von kontaminierten und „unkontaminiertem“ DCPA-Pulvern nach Trocknung im Normaldruck-Trockenschrank.

Der Gewichtsverlust von ungemahlenem DCPA zeigt einen Gewichtsverlust zu Beginn der Zersetzung von ca. 0,25 %. Dieser Gewichtsverlust liegt allerdings im Rahmen der Messgenauigkeit und kann im wesentlichen auf adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden. Die Massenverluste durch die Zersetzung zu

Calciumpyrophosphat im Bereich von 325° C bis 550°C, liegen bei den gemahlene DCPA-Pulvern bei 6,0 bis 6,3 %. Kontaminationen von Suspensionsmedium sind bei 325°C nahezu vollständig entfernt. Die Massenverluste bei gemahlene Pulvern bis 325°C geben den Massenanteil von Suspensionsmedium am getrockneten Pulver wieder. Der Massenanteil von Ethylenglykol an DCPA-Pulver ist bei 325°C mit 5,4 % erwartungsgemäß am höchsten. Bei den Alkoholen liegt der Massenverlust bei ca. 1,8 bis 2,0 %. Ungewöhnlich erscheint der hohe Massenverlust von 2,7 % bei Aceton. Obwohl Aceton den niedrigsten Siedepunkt der untersuchten Suspensionsmedien hat, liegt der Massenanteil von Aceton in getrocknetem DCPA signifikant höher als bei den Alkoholen mit höherem Siedepunkt.

Der Vergleich der Massenverluste bei 175°C und 325°C zeigt, dass ein großer Teil des Suspensionsmediums erst bei Temperaturen entweicht, welche deutlich über dem Siedepunkt der Suspensionsmedien liegt. Dies liegt zum einen an Agglomerat-Poren; Suspensionsmedium ist aus diesen Poren aufgrund der Kapillarkräfte erst bei höheren Temperaturen als der eigentlichen Siedetemperatur zu entfernen. Zum anderen führt bei thermogravimetrischen Messungen auch eine Verzögerung zwischen dem Sieden eines Suspensionsmediums und dem Entweichen des gasförmigen Suspensionsmediums aus der in einem Tiegel befindlichen Pulverprobe, d.h. einem Massenverlust an der Waage, zu Abweichungen. Da bei der Thermogravimetrie eine Temperaturerhöhungs-Rampe von 10 K/min gefahren wurde, kann sich so eine Verschiebung des Massenverlustes zu deutlich höheren Temperaturen als der Siedetemperatur ergeben.

Die thermogravimetrischen Messungen an DCPA-Pulver zeigen, dass die Trocknung im Trockenschrank unter Normaldruck bei 80°C signifikante Kontaminationen durch das Mahlsuspensionsmedium zurücklässt. Eine Trocknung bei höheren Temperaturen ist allerdings nicht möglich, da es bei höheren Temperaturen verstärkt zur Bildung von Calciumpyrophosphaten kommt, welche bereits in Spuren als Kristallisations-Inhibitor von Hydroxylapatit die Abbindereaktion der Zementmischungen verhindern.

Zur Kontaminationsreduktion wurde die Trocknung der gemahlene Pulver im Vakuumtrockenschrank untersucht. Die Massenverluste von nassgemahlene DCPA-Pulvern nach Vakuumtrocknung bei 80°C über 8 Stunden zeigt Tabelle 4.6. Die Massenverluste von vakuumgetrocknetem DCPA-Pulver bei 300°C liegen bei den Suspensionsmedien Ethanol und Wasser mit ca. 0,5 % nahezu im Rahmen der Messgenauigkeit; lediglich für Ethylenglykol werden mit 1 % deutlich größere Werte erhalten.

Suspensionsmedium /Kontamination	Massenverlust bis 175°C [%]	Massenverlust bis 300°C [%]
Ethanol	0,22 ± 0,49	0,45 ± 0,49
Wasser	0,25 ± 0,43	0,47 ± 0,43
Ethylenglykol	0,65 ± 0,38	1,35 ± 0,38

Tabelle 4.6: Massenverlust von kontaminierten DCPA-Pulvern nach Trocknung im Vakuum-Trockenschrank.

Wassergehalt der Calciumphosphat- Pulver

Die Thermogravimetrieuntersuchungen an vakuumgetrocknetem DCPA-Pulver zeigten, dass sowohl nach einer Wassermahlung als auch nach einer Ethanolmahlung ein Massenanteil an Kontaminat von ca. 0,5 % zurückbleibt. Da der Siedepunkt von Ethanol selbst unter Normaldruck unterhalb der Vakuumtrocknungstemperatur von 80°C liegt, wäre zu erwarten, dass Ethanol vollständig entfernt wird. Die Kontamination von getrockneten Pulvern wurde deshalb spezifisch bezüglich des Kontaminats Wasser durch *Karl- Fischer*-Titration untersucht. Tabelle 4.7 zeigt den Wassergehalt von getrockneten DCPA- und TTCP-Pulvern. „Verbesserte Mahlung“ heißt in der Planetenkugelmühle bei 250 U/min, 120 g Pulver, 150 ml Suspensionsmedium, 200 10mm Mahlkugeln im 500 ml Achatbecher gemahlen.

Pulver	Wassergehalt [Gew.- %]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]
DCPA verbessert gemahlen in Ethylenglykol	0,57 ± 0,02	27,5 ± 4,1
DCPA verbessert gemahlen in Ethanol	0,88 ± 0,03	20,8 ± 3,1
DCPA verb. gem. in Ethanol, nachgetrocknet 18 h	0,68 ± 0,02	20,8 ± 3,1
2 h nach Trocknung	0,79 ± 0,03	20,8 ± 3,1
7 h nach Trocknung	0,82 ± 0,03	20,8 ± 3,1
24 h nach Trocknung	0,79 ± 0,03	20,8 ± 3,1
DCPA gemahlen in Wasser	0,47 ± 0,02 bis 1,09 ± 0,04	-
DCPA gemahlen in Ethanol	0,49 ± 0,02 bis 0,88 ± 0,03	-
DCPA in Glovebox unter Stickstoff gelagert	0,51 ± 0,02	-
TTCP ungemahlen	0,02 ± 0,01	0,30 ± 0,05
TTCP gemahlen	0,04 ± 0,01	0,46 ± 0,07
DCPA/TTCP-Zementmischung	0,22 ± 0,01	-

Tabelle 4.7: Wassergehalt von unterschiedlichen DCPA- und TTCP-Pulvern.

Die Wassergehaltsbestimmung von in Ethanol gemahlenem DCPA-Pulver zeigt einen Massenanteil des Wassers nach Trocknung und mehrwöchiger Lagerung von 0,88 %. Der Massenanteil von Wasser in Ethylenglykol-gemahlenem DCPA-Pulver liegt trotz einer deutlich größeren spezifischen Oberfläche bei lediglich 0,57 %. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass Ethanol als Suspensionsmedium offensichtlich vollständig entfernt wird, wie bereits die Thermogravimetriemessungen aus Tabelle 4.6 belegen. Als Kontaminat bleibt bei Ethanol-gemahlenem DCPA lediglich Wasser zurück. Bei Ethylenglykol-gemahlenem DCPA hingegen verbleiben signifikante Ethylenglykolrückstände. Sie decken einen Teil der Oberfläche ab, was die Oberflächenbedeckung mit Wasser und damit den Massenanteil an Wasser reduziert.

Ein oberflächenabhängiger Wasseranteil wird auch für TTCP erhalten, mit zunehmender Oberfläche steigt in gleichem Maße der Massenanteil von Wasser. Bei allen gemahlenen DCPA-Pulvern zeigte sich unabhängig vom Mahlsuspensionsmedium ein minimaler Wasseranteil von ca. 0,5 %. Zementmischungen aus 27 Gew.-% Ethanol-gemahlenem DCPA und 73 Gew.-% trocken gemahlenem TTCP weisen einen Wasseranteil von 0,22 % auf, entsprechend dem errechneten Wasseranteil der Einzelkomponenten. Auch eine Vakuumnach Trocknung bei 10 mbar und 80°C über 18 Stunden führt lediglich zu einer Reduktion des Wasseranteils von 0,88 auf 0,68 %. Nach zwei Stunden Lagerung an Luft wird wieder ein Wert von 0,79 % erreicht. Messungen an DCPA-Pulver, welches direkt nach Mahlung über mehrere Monate in einer Glovebox unter feuchtigkeitsreduzierten Bedingungen gelagert wurde, ergaben einen Wasseranteil von 0,51 %.

Wird die Wasserbedeckung mittels Massenanteil und spezifischer Oberfläche der Pulver abgeschätzt, ergibt sich eine Dicke der Wasserschicht von 0,2 bis 0,9 nm Dicke auf allen Calciumphosphatpulvern. Die Ursache für diese Wasserbedeckung kann auf die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit rückgeführt werden, da die für den Mahlvorgang verwendeten Suspensionsmedien einen Wassergehalt von <0.1% aufwiesen. Da sich sowohl DCPA als auch TTCP in Wasser lösen, ist das Wasser nicht nur physikalisch durch van-der-Waals-Wechselwirkung sondern auch ionisch gebunden, was eine vollständige Entfernung nahezu unmöglich macht.

Kinetische Löslichkeit von gemahlenen DCPA- Pulvern

Zur Untersuchung der Folgen der Wasserbedeckung von Calciumphosphatpulvern auf die Reaktivität (Lösungsrate) der Verbindungen und damit der Abbinde Reaktion von Zementmischungen wurde die kinetische Löslichkeit von gemahlenen DCPA-Pulvern mittels einer Calcium-sensitiven Messelektrode, vgl. Kapitel 3.4.1, vermessen. DCPA ist in der Zementmischung die kritische Komponente, da es im Vergleich zu TTCP eine geringere Lösungsrate aufweist und im Vergleich zu TTCP unter Wasser sehr viel schneller zu Hydroxyapatit [Elliott 94] hydrolysiert, verbunden

mit einer sehr viel höheren spezifischen Oberfläche und höherem Wasseranteil. Abbildung 4.25. zeigt die zeitliche Zunahme der Calciumionen-Konzentration bei der Lösung von in unterschiedlichen Suspensionsmedien gemahlenem DCPA-Pulvern in Reinstwasser. Tabelle 4.8. gibt die zugehörigen pulvertechnologischen Kenndaten der Pulver, wie mittlere Partikelgröße, Spanne und spezifische Oberfläche, wieder.

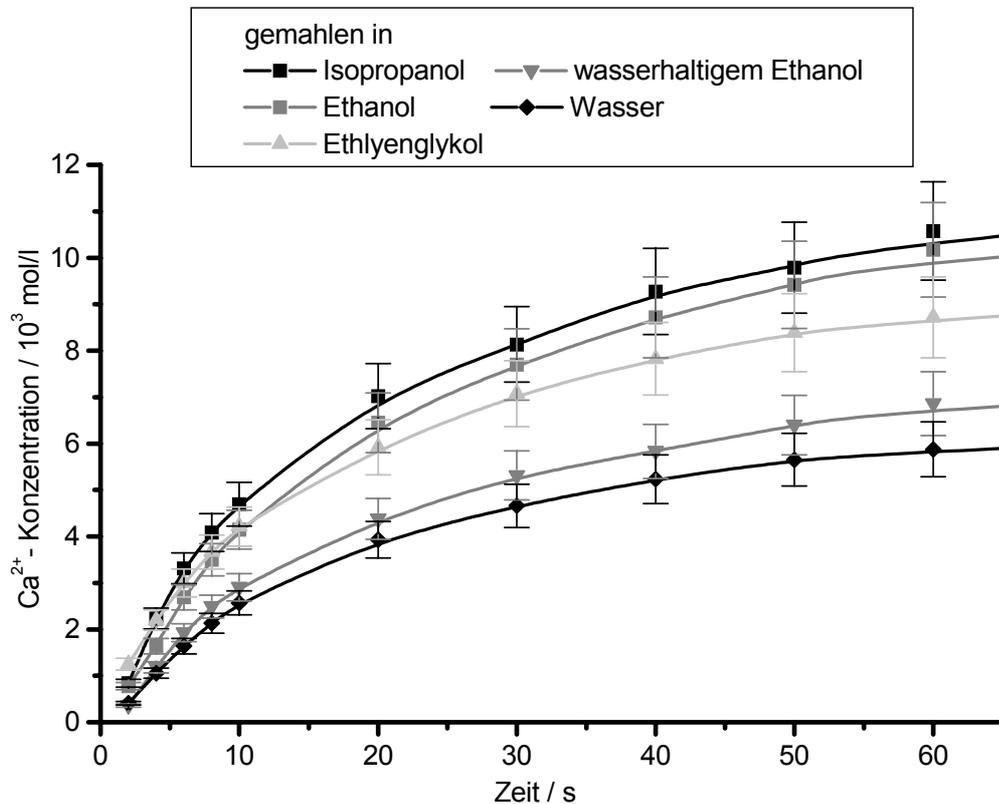


Abbildung 4.25: Löslichkeitsrate von unterschiedlich gemahlenen DCPA- Pulvern.

DCPA-Pulver gemahlen in	Mittlere Partikelgröße [μm]	Spanne der Partikelgrößenverteilung	Spezifische Oberfläche [m^2/g]
Isopropanol	$1,92 \pm 0,11$	$2,21 \pm 0,24$	$9,5 \pm 1,4$
Ethanol	$2,17 \pm 0,13$	$1,65 \pm 0,17$	-
Ethylenglykol	$0,60 \pm 0,10$	$1,56 \pm 0,17$	$27,5 \pm 4,1$
wasserhaltigem Ethanol	$2,19 \pm 0,13$	$4,16 \pm 0,46$	-
Wasser	$0,56 \pm 0,10$	$0,97 \pm 0,11$	-

Tabelle 4.8: Pulvertechnologische Kenndaten der durch Löslichkeitsmessungen untersuchten DCPA-Pulver aus Abbildung 4.25

Die höchste Lösungsrate (Aktivität) und thermodynamische Löslichkeit der DCPA-Pulver wird für die Mahlung in Isopropanol bzw. Ethanol erhalten. Die niedrigste Aktivität weist in Wasser gemahlenes DCPA auf, obwohl hier die kleinste Partikelgröße bzw. die größte spezifische Oberfläche vorliegt. In Ethylenglykol gemahlenes DCPA weist ebenfalls eine niedrigere Aktivität auf als Ethanol- oder Isopropanol-gemahlenes DCPA, trotz deutlich vergrößerter spezifischer Oberfläche. Die reduzierte Löslichkeit von Ethylenglykol-gemahlenem DCPA kann durch die Oberflächenbedeckung durch Rest- Ethylenglykol erklärt werden. Die Oberfläche der Pulver ist auch nach der Trocknung noch teilweise von Ethylenglykol bedeckt, vgl. Tabelle 4.6. Die Lösungsrate des DCPA wird verzögert, da zuerst die Oberflächenbedeckung aus Ethylenglykol in Lösung geht. Die reduzierte Löslichkeit von in Wasser gemahlenem DCPA kann durch eine teilweise Umsetzung der DCPA-Oberfläche zu Hydroxylapatit erklärt werden. Da Hydroxylapatit das am schwersten lösliche Calciumphosphat ist, wird die Lösung von DCPA in Wasser reduziert bzw. verzögert aufgrund der diffusionsverzögernden Wirkung der HA-Schicht um die Partikel. Die Auswirkung von bereits geringen Spuren von Wasser zeigt die Aktivität von DCPA-Pulver, welches in wasserhaltigem 96%-igem Ethanol gemahlen wurde. Trotz vergleichbarer pulvertechnologischer Charakteristika im Vergleich zur Mahlung in wasserfreiem Suspensionsmedium ist die Aktivität deutlich reduziert.

Zur Untersuchung des Einflusses von Luftfeuchtigkeit bzw. einer Nachkontamination mit Suspensionsmedium auf die Lösungsrate von DCPA, wurde Ethanol- gemahlenes DCPA mit Ethanol, Wasser bzw. Ethylenglykol nachkontaminiert, d.h. in dem entsprechenden Suspensionsmedium aufgeschlämmt und getrocknet. Das Löslichkeitsverhalten dieser Pulver ist in Abbildung 4.26 wiedergegeben.

Die Aktivität von nachkontaminiertem Ethanol-gemahlenen DCPA-Pulver ist für alle drei Nachkontaminationen nahezu gleich. Die Hydroxylapatitbedeckung, welche die Aktivität reduziert, scheint sich also während des Mahlvorgangs und bei der Lagerung des getrockneten Pulvers zu bilden. Dies stimmt auch überein mit Löslichkeitsmessungen, welche direkt nach der Mahlung in Reinstethanol und anschließender Trocknung an DCPA-Pulver durchgeführt wurden. Hier wurde gezeigt, dass die Aktivität nach 2 h an Luft um fast 70% abnimmt und sich in weiteren 24 h nicht mehr signifikant verändert [Dembski 01]. Die Hydroxylapatitbedeckung scheint außerdem dominant zu sein gegenüber anderen Oberflächenkontaminationen wie Rest-Ethylenglykol. Die Veränderung der Aktivität in den ersten 2 h wurde im Rahmen der hier vorgestellten Versuche nicht untersucht. Die DCPA-Chargen im Rahmen der hier vorgestellten Versuche wurden über einen Zeitraum von mehreren Wochen gemahlen und waren vor den Aktivitätsmessungen monatelang gemeinsam gelagert, um so eine Vergleichbarkeit unter realistischen anwendungsnahen Bedingungen herzustellen.

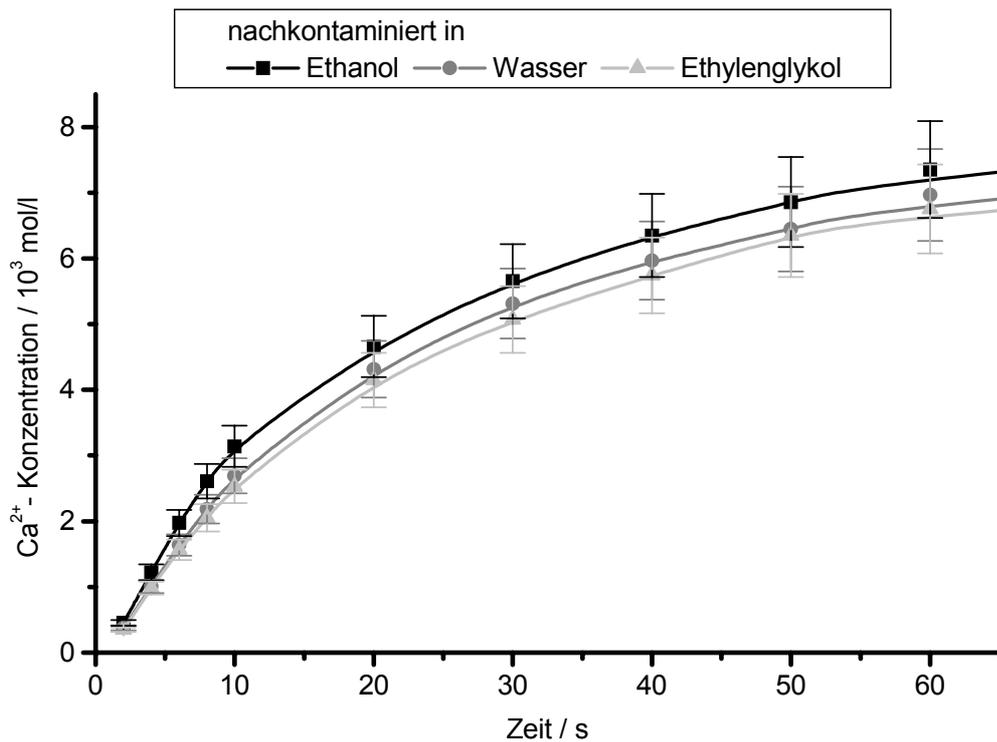


Abbildung 4.26: Löslichkeitsrate von in Ethanol gemahlenem DCPA, welches anschließend nachkontaminiert wurde.

Durch die Mahlung in Wasser können für DCPA-Pulver zwar mittlere Partikelgrößen und Spannen erreicht werden, die deutlich kleiner sind als die Partikelgrößen und Spannen nach Mahlung in Isopropanol und Ethanol. Die kleinere Partikelgröße führt allerdings nicht zu einer verbesserten Löslichkeitsanpassung an das TTCP, sondern im Gegenteil, durch die vermehrte Hydroxylapatitbedeckung, zu einer niedrigeren Aktivität. Diese niedrigere Aktivität von DCPA muss in Zementmischungen durch Zugabe von Natriumphosphat-Abbindebeschleuniger ausgeglichen werden. Diese Notwendigkeit der Zugabe von Natriumphosphat-Puffer besteht allerdings ohnehin durch den unvermeidbaren Staubanteil von TTCP, vgl. Kapitel 4.1.

Als Vorteil einer Wassermahlung bleiben also die deutlich reduzierte mittlere Partikelgröße und Spanne, welche die Gleichmäßigkeit des Abbindevorgangs und damit die Homogenität der abgebundenen Zementmatrix beeinflussen sollte. Die Auswirkungen von Kontaminaten und pulvertechnologischen Kenngrößen auf die mechanische Festigkeit werden in Kapitel 4.6 vorgestellt. Die Kontaminationsuntersuchungen legen außerdem die Vermutung nahe, dass gemahlene DCPA-Pulver durch die unvermeidliche Wasserkontamination durch Luft bei langen Lagerungszeiten an Aktivität verliert, d.h. altert. Ältere Zementmischungen oder DCPA-Komponenten müssen also vor Auslieferung oder Anwendung überprüft werden und gegebenenfalls durch die Zugabe von Natriumphosphat-Puffer anwendungsbereit gemacht werden. Eine Vermeidung der Wasserkontamination

über Monate oder sogar Jahre scheint auch bei feuchtigkeitsreduzierter Lagerung nicht möglich zu sein, wie die Wassergehalts-Messungen an monatelang in der Glovebox unter Stickstoff gelagertem DCPA, vgl. Tabelle 4.7, zeigen. Eine vollständige Entfernung von Wasser ist durch die Begrenzung der Trocknungstemperatur zu Vermeidung von Calciumpyrophosphaten ebenfalls nicht möglich. Die Auswirkungen von Calciumpyrophosphaten auf die anwendungsrelevanten Eigenschaften werden in Kapitel 4.6 vorgestellt.

4.5 Mischung der DCPA- und TTCP- Zementkomponenten

Nach Konditionierung der TTCP- und DCPA- Komponenten erfolgt die Mischung der Pulver im äquimolaren Verhältnis. Eine inhomogene Durchmischung würde zur Ausbildung von Volumina mit mehrheitlich DCPA bzw. TTCP führen; das Anmischen der Zementpaste mit Wasser würde in diesem Fall zur Ausbildung von Bereichen in der ausgehärteten Hydroxylapatit-Zementmatrix führen, in denen nicht abreagierte Pulveredukte vorhanden wären. Die Untersuchung der Mischgüte erfolgte auf zwei unterschiedliche Arten. Im ersten Fall wurde in ein Glas mit DCPA-Pulver die TTCP-Komponente beigewogen, so dass die Zementmischung aus 27 Gew.- % DCPA und 73 Gew.- % TTCP bestand. Die Durchmischung erfolgte durch Schütteln des Glases für 10 Sekunden. Im zweiten Fall wurde dieselbe Zementmischung in einer Kaffeemühle für zwei Minuten intensivgemischt. Aus beiden Zementmischungen wurden spatelspitzen große Proben entnommen, von denen der Calcium- und Phosphat-Massenanteil photometrisch bzw. durch EDTA-Titration bestimmt wurde. Das Calcium/Phosphat-Verhältnis der unterschiedlichen Mischarten ist in Tabelle 4.9 dargestellt.

Mischmethode	Ca / P- Verhältnis
„Geschüttelt“	1,69 ± 0,02
Intensivgemischt	1,70 ± 0,02

Tabelle 4.9: Calcium/Phosphat-Verhältnis mit Abweichung von unterschiedlich gemischten DCPA/TTCP- Zementmischungen.

Das Ergebnis der Mischversuche zeigt ein im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiches Ergebnis für alle entnommenen Proben. Selbst durch Schütteln erfolgte also eine homogene Durchmischung. Der gemessene Wert von 1,69 bzw. 1,70 für das Calcium/Phosphat-Verhältnis weicht vom theoretischen Ca/P-Verhältnis von Hydroxylapatit ab. Als Ursache hierfür kann eine Abweichung des Ca/P-Gehalts der Zementkomponente DCPA, bedingt durch Kontamination mit Suspensionsmedium, angenommen werden. Abbildung 4.27 zeigt die REM- Aufnahme einer trocken präparierten DCPA/TTCP- Zementmischung. DCPA weist eine mittlere Partikelgröße von ca. 1 µm, TTCP eine von ca. 10-20 µm auf. Auf dem repräsentativen

Bildausschnitt sind keine separierten TTCP-Partikel zu erkennen; offensichtlich erfolgte eine quantitative Bedeckung der groben TTCP- Partikel mit feineren DCPA-Partikeln.

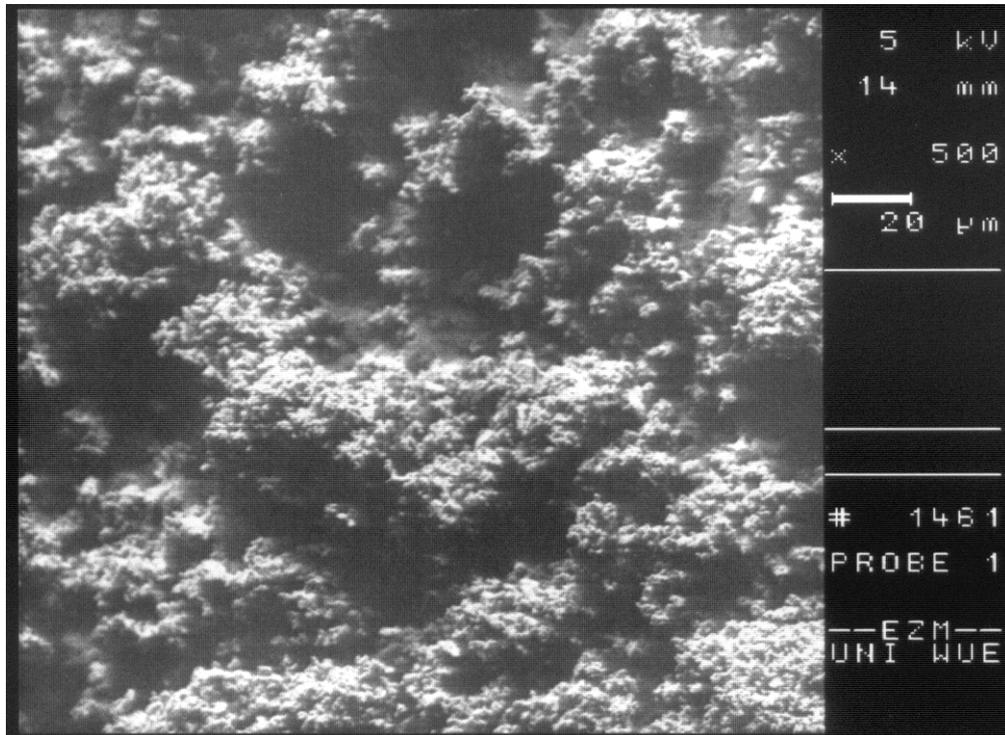


Abbildung 4.27: REM- Aufnahme einer trocken präparierten DCPA/TTCP- Zementmischung

Dies kann physikalisch dadurch erklärt werden, dass die kleineren DCPA-Partikel die größeren TTCP-Partikel nicht als gekrümmten Partikel, sondern als plane Fläche wahrnehmen. Nach Rumpf [Rumpf 77] ist die attraktive, d.h. agglomerierende van-der-Waals-Kraft, zwischen zwei gleich großen Partikeln bzw. einem Partikel und einer Fläche:

$$F_{\text{vdW,Kugel-Kugel}} = \frac{A_H}{24(a + z_0)^2} d \quad (4.10)$$

$$F_{\text{vdW,Kugel-Platte}} = \frac{A_H}{12(a + z_0)^2} d \quad (4.11)$$

mit A_H : Hamakerkonstante, abhängig von Material der Pulver und dem Medium zwischen den Partikeln, a : Abstand der Partikel, z_0 : Anpassungsparameter und d : Durchmesser der Partikel.

Die agglomerierende Kraft zwischen einem DCPA- und einem TTCP-Partikel ist folglich systematisch doppelt so hoch wie die Kraft zwischen zwei gleich großen DCPA-Partikeln. Wenn die hochdispersen DCPA-Partikel durch Schütteln

deagglomeriert werden, reagglomerieren sie vorzugsweise auf den wesentlich größeren TTCP- Partikeln. Die Beobachtung, dass kleine Partikel vorzugsweise auf großen agglomerieren, konnte bereits bei der Nassmahlung in unterschiedlichen Suspensionsmedien beobachtet werden, vgl. Kapitel 4.2. Dies steht im Gegensatz zum makroskopischen nicht-dispersen, d.h. gewichtskraftbestimmten Bereich. Dort kommt es durch Schütteln in der Regel zur Entmischung [Herrmann 95]. Anschaulich erklärt liegt dies daran, dass bei der Bewegung eines großen Partikels der dadurch entstehende Hohlraum durch die beweglicheren kleinen Partikel gefüllt wird; kleinere Partikel akkumulieren sich folglich in Bereichen ohne große Partikel.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass beiden Zement-Komponenten durch ihre stark unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen einem Selbstmisch-Prozess unterliegen. Dies wird durch die Wasserkontamination der Pulver weiter verstärkt. Da DCPA und TTCP unter Wasser partiell zu Hydroxylapatit hydrolysieren, bilden sich Festkörperbrücken zwischen den DCPA- und TTCP-Partikeln aus. Der Selbstmischungs-Charakter von DCPA/TTCP-Mischungen zeigt sich auch darin, dass DCPA/TTCP-Mischungen bei minutenlangem Schütteln zu millimetergroßen Kugeln granulieren. Die TTCP-Partikel werden hierbei in eine zusammenschließende Matrix aus DCPA-Partikeln eingebettet.

4.6 Korrelation von anwendungsrelevanten und pulvertechnologischen Eigenschaften

Entscheidende anwendungsrelevante Eigenschaften von Calciumphosphat-Zement (CPC) sind, neben der Abbindezeit und dem pH- Wert, die Druck- und Zugfestigkeiten der ausgehärteten Zement-Matrix; die Eigenschaften dienen der Beurteilung der Qualität von CPC-Chargen, auch im Hinblick auf die Zulassung der Werkstoffe als Medizin-Produkt. Von allen genannten Eigenschaften ist allein die Abbindezeit vom klinischen Anwender direkt nachvollziehbar, ermittelte Festigkeiten sind in der Regel Laborwerte, da für eine reproduzierbare Herstellung von Prüfkörpern ein Verdichtungsdruck auf die Zementpaste ausgeübt werden muss. Grenzwerte für die Festigkeit bei der Chargenbeurteilung eines kommerziellen CPC vergleichbarer Zusammensetzung (*BoneSource*, Fa. Stryker Leibinger) sind nach der verwendeten Testmethode 50 MPa für die Druck- und 8 MPa für die Zugfestigkeit des Werkstoffs. In diesem Kapitel erfolgt eine Korrelation der pulvertechnologischen Eigenschaften der Zementkomponenten mit verschiedenen Anwendungsrelevanten Charakteristika. Die pulvertechnologischen Kenndaten der Zementmischungen zu den Festigkeitsversuchen sind in Tabelle 4.10 dargestellt. Das Verfahren zur Festigkeitsbestimmung ist in Kapitel 3.4.7 beschrieben.

	gemahlen in / Anmerkung	d ₅₀ DCPA [µm]	Spanne DCPA	Mahldauer TTCP [min]	d ₅₀ TTCP [µm]	Feinkorn- anteil TTCP [Vol.-%]
Zement 1	Isopropanol	1,91 ± 0,11	2,21 ± 0,24	20	12,5 ± 1,0	5,4 ± 0,9
Zement 2	Methanol	0,90 ± 0,10	3,38 ± 0,37	20	12,5 ± 1,0	5,4 ± 0,9
Zement 3	Wasser	0,62 ± 0,10	0,97 ± 0,11	20	12,5 ± 1,0	5,4 ± 0,9
Zement 4	Ethanol	1,00 ± 0,10	2,56 ± 0,28	20	12,5 ± 1,0	5,4 ± 0,9
Zement 5	wie Zement 3 mit 10 Gew.-% Ethanol kontaminiert	0,62 ± 0,10	0,97 ± 0,11	20	12,5 ± 1,0	5,4 ± 0,9
Zement 6	DCPA wie Zement 3	0,62 ± 0,10	0,97 ± 0,11	30	10,0 ± 0,8	7,0 ± 1,1
Zement 7	wie Zement 4 pyrophosphat- kontaminiert	1,00 ± 0,10	2,56 ± 0,28	20	12,5 ± 1,0	5,4 ± 0,9

Tabelle 4.10: Pulvertechnologische Kenndaten der Zementmischungen

Die Zemente 1-4 unterscheiden sich im Hinblick auf die relative Partikelgröße und die Spanne der DCPA-Komponente mit identischem TTCP, resultierend aus der Nassmahlung in den verschiedenen Suspensionsmedien. Für die Zemente 4-7 wurde das verwendete DCPA mit Suspensionsmedium (Ethanol) bzw. Calciumpyrophosphat kontaminiert, teilweise unter Variation der verwendeten TTCP-Komponente. Die Druck- und Zugfestigkeit der ausgehärteten Zementmischungen 1 bis 4 zeigt Abbildung 4.28. Die Druckfestigkeiten der ausgehärteten Zemente zeigen, dass die Druckfestigkeit einer ausgehärteten Zementmatrix offensichtlich mit der mittleren Partikelgröße der DCPA-Komponente korreliert, unabhängig von der Spanne der Partikelgrößenverteilung des DCPA-Pulvers. Je niedriger die Partikelgröße der DCPA-Komponente, desto höher die Druckfestigkeit.

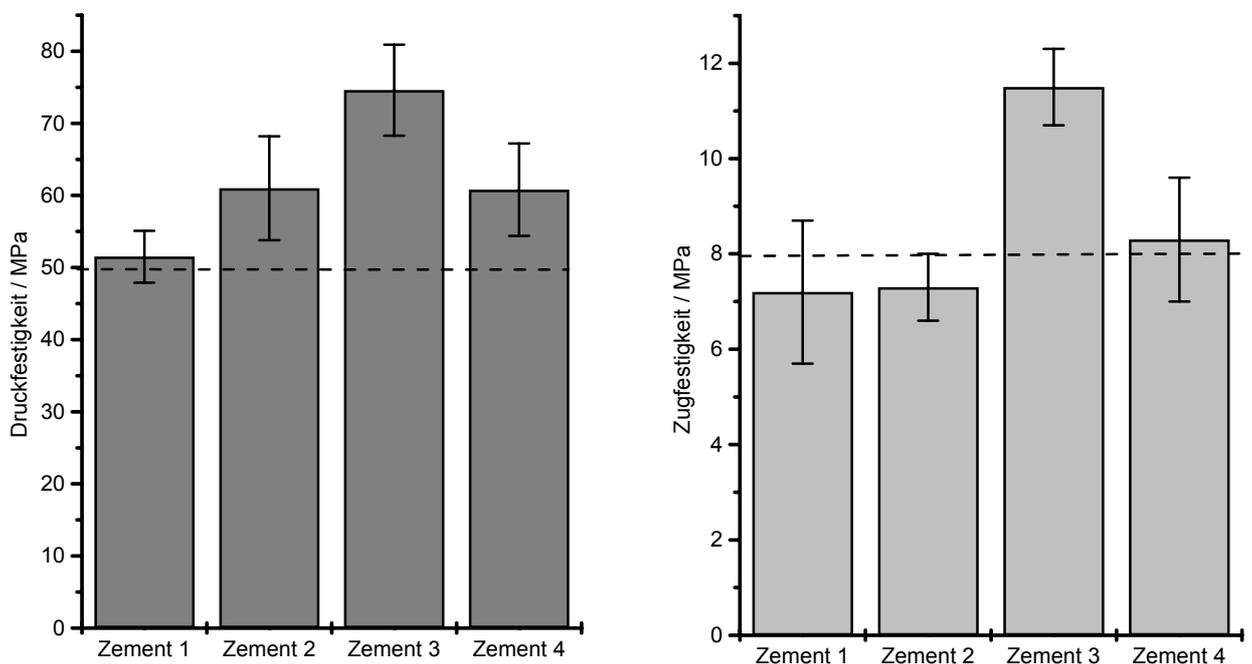


Abbildung 4.28: Druckfestigkeit (links) und Zugfestigkeit (rechts) der ausgehärteten Zementmischungen 1-4. Die geforderten Mindestfestigkeiten von 50 MPa Druck- bzw. 8 MPa Zugfestigkeit sind eingezeichnet.

Demgegenüber korrelieren die Zugfestigkeiten der ausgehärteten Zemente, weitgehend unabhängig von der Partikelgröße, mit der Spanne der Partikelgrößenverteilung. Je kleiner die Spanne der DCPA-Komponente, desto größer die Zugfestigkeit. Die DCPA-Komponente von Zement 2 ist deutlich kleiner als die von Zement 1, hat allerdings eine deutlich größere Spanne, dennoch sind die Zugfestigkeiten nahezu gleich. Die DCPA-Komponente von Zement 4 hat eine mit Zement 2 vergleichbare Partikelgröße, allerdings eine niedrigere Spanne. Die Zugfestigkeit erscheint auch tendenziell größer. Die mit Abstand größte Zugfestigkeit

hat Zement 3, dessen DCPA-Komponente nur etwas kleiner ist als die von Zement 2 und 4, aber eine deutlich kleinere Spanne als das DCPA von Zement 2 und 4 aufweist.

Alle vorgestellten Zementmischungen erfüllen die Druckfestigkeitsanforderungen von über 50 MPa für einen in der klinischen Anwendung befindlichen Zement; die Zemente 2 bis 4 auch im Rahmen der Messwertschwankungen. Die Zugfestigkeitsanforderung von über 8 MPa, unter Berücksichtigung der Messwertschwankungen, für die Erfüllung klinischer Anforderung erfüllt nur Zementmischung 3 mit kleiner Partikelgröße und kleiner Spanne. Die Festigkeit aller vermessenen Proben lag bei diesem Zement über 10 MPa.

Die Druck- und Zugfestigkeit der ausgehärteten Zementmischungen 5 bis 7 im Vergleich zu den Zementmischungen 3 und 4 zeigt Abbildung 4.29. Die Kontamination mit Ethanol führt zu einer Abnahme der Druckfestigkeit um 26 % und zu einer Abnahme der Zugfestigkeit um 10 %. Da der Restsuspensionsmediums-Gehalt von DCPA nach der Trocknung unter einem Prozent liegt und DCPA nur 27 Gew.-% einer Zementmischung ausmacht, kann auf einen vernachlässigbaren Einfluss des Restsuspensionsmediums auf die Festigkeit von realen Zementmischungen geschlossen werden.

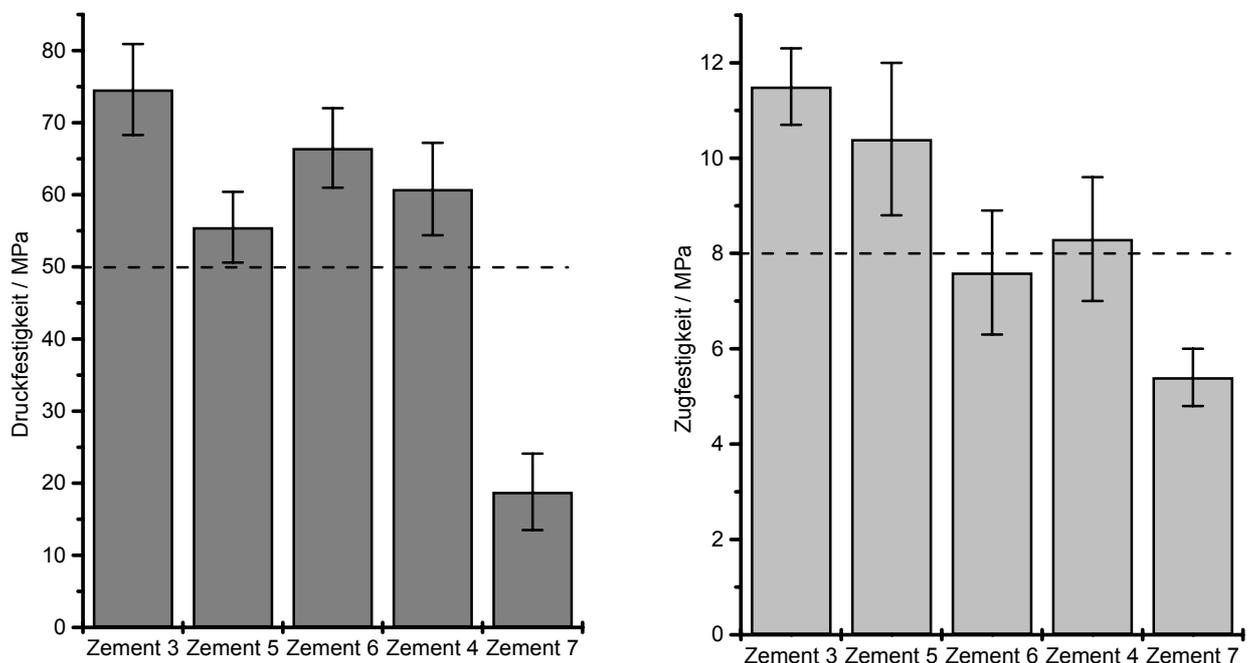


Abbildung 4.29: Druck- (links) und Zugfestigkeiten (rechts) von kontaminierten ausgehärteten Zementmischungen (5,7) und einer ausgehärteten Zementmischung mit übermahlenem TTCP (6) im Vergleich zu den Zementmischungen 3 und 4. Die geforderten Mindestfestigkeiten sind eingezeichnet.

Die Verwendung von kleinerem TTCP mit höherem Staubanteil in Zement 6 führt zu einer um 11 % reduzierten Druckfestigkeit und einer um 34 % reduzierten Zugfestigkeit. Die Druckfestigkeit ist damit immer noch die zweithöchste der Zementmischungen, die Zugfestigkeit allerdings die zweitniedrigste. Die dramatische Auswirkung eines zu hohen Staubanteils von TTCP und die Notwendigkeit der Reduktion, vgl. Kapitel 4.1, wird damit veranschaulicht.

Die Auswirkung der Kontamination einer Zementmischung durch Pyrophosphat auf die mechanischen Festigkeiten zeigt Zement 7. Sowohl die Druckfestigkeit von 19 MPa als auch die Zugfestigkeit von 5 MPa liegen weit unterhalb der Anforderungen für eine klinische Anwendung. Die Kontamination durch Pyrophosphat wurde im Übrigen durch das Mischen von DCPA und TTCP in einer Kaffeemühle verursacht, in der vorher Monocalciumphosphat Monohydrat (MCPM) konditioniert wurde. MCPM setzt sich von allen Calciumphosphaten am leichtesten zu Calciumpyrophosphat um [Elliott 94]. Die Mühle wurde vor dem Mischen der DCPA/TTCP- Zementmischung druckluft-gereinigt. Dieses Ergebnis zeigt, dass bei der Konditionierung der Pulverkomponenten die Bildung oder Kontamination durch Calciumpyrophosphat oder MCPM unterbunden werden muss. Dies ist ebenfalls der Grund für die bereits in Kapitel 4.4 erwähnten niedrigen Trocknungstemperaturen von DCPA. Abbindeversuche an Zementmischungen zeigten, dass Trocknungstemperaturen größer 80°C zu abbinde-inhibierenden DCPA-Chargen führen können. Kristallines DCPA setzt sich über 300°C vollständig zu Pyrophosphat um; durch die Bildung amorpher Anteile während des Mahlvorgangs ist offensichtlich auch die Bildung geringer Mengen an Pyrophosphat bei wesentlich niedrigeren Temperaturen möglich.

Alle oben aufgeführten Zementmischungen sind mit 0,5 Gew.- % Natriumphosphat (NaP) als Abbindebeschleuniger versetzt. Zementmischungen ohne NaP waren nach einer Stunde noch nicht abgebunden. NaP gleicht nicht nur teilweise die Auswirkungen des Staubanteils von TTCP auf die Abbindereaktion aus, sondern auch die niedrigere Aktivität von wassergemahlenem DCPA, vgl. Kapitel 4.4, bedingt durch die initial hohe Phosphationen-Konzentration. Die Wirkung der NaP-Beimischung liegt ebenfalls in der Pufferung des pH- Wertes, der bei obigen Abbindeversuchen über die ersten sechs Stunden der Abbindereaktion bei 9,2 bis 10,5 lag.

Die Abbindezeiten der Zementmischungen lagen bei 8 Minuten für Zement 2, 18 Minuten für Zement 3, 4 und 6 und 36 Minuten für Zement 1. Bei der kontaminierten Zementmischung 7 stieg sie von 18 auf 22 Minuten. Die Abbindezeit korreliert also nicht mit pulvertechnologischen Kenngrößen oder Suspensionsmedien-Kontaminationen. Die Erfahrungen mit Zement 4 zeigen, dass die Abbindezeit ohne Auswirkung auf die mechanischen Festigkeiten mittels Zugabe von NaP-

Abbindebeschleuniger eingestellt werden kann, im Fall von alternden Zementen mit niedrigerer Aktivität, vgl. Kapitel 4.4, sogar eingestellt, d.h. nachreguliert, werden muss.

Die Festigkeitsversuche zeigten außerdem, dass der Anmischungsvorgang der trockenen Zementmischung mit Wasser und die anschließende Verarbeitung der Zementpaste von wesentlicher Bedeutung ist. Eine unzureichende Durchmischung des Wasser-Pulver-Gemischs führen zur Ausbildung trockener, nicht abgebundener Regionen in der Zementmatrix. Fehler bei der Verarbeitung führen zur Ausbildung von Lunkern in der ausgehärteten Zementmatrix. Beide Effekte führen zu Sollbruchstellen in der ausgehärteten Zementmatrix und zu einer deutlichen Reduktion der mechanischen Festigkeit.

Die Ergebnisse der oben vorgestellten Festigkeitsversuche sind nicht mit Abbindeversuchen vergleichbar, die vom Pulver/Flüssigkeitsverhältnis 3,3:1 abweichen. Da das Wasser bei der Abbindereaktion nicht verbraucht wird, legt das Pulver/Flüssigkeits-Verhältnis maßgeblich die Porosität der ausgehärteten Zementmatrix fest. Die Porosität einer keramischen Matrix ist exponentiell mit der Festigkeit des Werkstoffs verknüpft [Barralet 01, Barralet 03].

Kapitel 5 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Herstellungsprozess des DCPA/TTCP-Zementsystems physikalisch-pulvertechnologisch charakterisiert und die entscheidenden Prozessparameter der Konditionierung bezüglich Reproduzierbarkeit und Verbesserung anwendungsrelevanter Parameter identifiziert und eingestellt. Die Ergebnisse sind auch für weitere Apatit- bzw. Brushit-bildende Knochenzementsysteme relevant, beispielsweise Systeme auf Basis von Tricalciumphosphaten, da auch hier hochdisperse und -reaktive Partikelsysteme zur Anwendung kommen. Beispielsweise konnte kürzlich gezeigt werden, dass der Mahlvorgang hier zu einer mechanisch induzierten Phasenumwandlung in den amorphen Zustand führt. Der amorphe Anteil bestimmt bei Aushärtung weitestgehend die thermodynamische und kinetische Reaktivität der Systeme, sodass erstmals einkomponentige Apatitzemente auf β -TCP Basis realisiert werden konnten, während kristallines β -TCP keine Reaktivität in wässriger Phase zeigt [Gbureck 03a]. Das in dieser Arbeit beschriebene einkomponentige mechanisch aktivierte TTCP-System könnte aufgrund des hohen pH-Werts (>12) und der dadurch vermuteten bakteriologischen Wirkung für dentale Anwendungen wie Wurzelkanal-Füllung oder Pulpa-Versiegelung von Interesse sein. Vorteile ergeben sich gegenüber kommerziellen Calciumhydroxid-Zementen vor allem im Erhalt der mechanischen Stabilität des Werkstoffs, auch nach erfolgter Auslaugung basischer Bestandteile [Gbureck 03b].

Aktuelle Arbeiten beschäftigen sich ebenfalls mit der Steigerung der Injizierbarkeit von CPC; unmodifizierte Zemente sind nur bedingt injizierbar und unterliegen einer Phasenseparation („Filter-Pressing“) bei Druckeinleitung in die Zementpaste. Eine Verbesserung ist hier zwar durch ein geringeres Pulver/Flüssigkeitsverhältnis möglich, resultiert aber in einer Verringerung der mechanischen Festigkeit durch Steigerung der Mikroporosität. Einen alternativen Ansatz bietet hier die Einstellung hoher Oberflächenladungen der Zementpartikel in flüssiger Phase (Zeta-Potential) durch biokompatible Additive; die Erhöhung der elektrostatischen Stabilisierung der Pulverkomponenten und Deagglomerations-Prozesse verringern die Viskosität der Zementpaste und verbessern die Injizierbarkeit bei gleichem P/L-Verhältnis. Mittels Verflüssigern gelang ebenfalls die Herstellung hochfester Zemente mit über 100 MPa Druckfestigkeit, bedingt durch eine Erniedrigung der Porosität der ausgehärteten Matrix [Barralet 03].

Einen weiteren Zugang zur Verbesserung des DCPA/TTCP- Zementsystems bietet die Modifikation mit biokompatiblen Metalloxiden bei der Herstellung der basischen TTCP-Komponente. Ziel dieser Untersuchungen ist es, ebenfalls die Festigkeit der ausgehärteten Zementmatrix durch eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Porosität zu steigern.

Alle oben genannten Zementsysteme binden zu Hydroxylapatit ab, welches das unter physiologischen Bedingungen am schwersten lösliche Calciumphosphat darstellt. HA-Zemente sind nicht volumendegradierbar und können nur durch einen säurekatalysierten Abbaumechanismus (Osteoklasten) oberflächenresorbiert werden. Bioresorbierbar sind dagegen Calciumphosphat- Zementmischungen, die im stark sauren Bereich zu Brushit ($\text{CaHPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) abbinden [Lemaitre 87]; allerdings zeigen Untersuchungen zu Brushit- Zementen mechanische Festigkeiten, die weit unterhalb denen von Hydroxylapatit- Zementen liegen [Bohner 96]. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sollen zukünftig zur Entwicklung mechanisch festerer und definiert abbindender Brushit-Zemente auf Basis eines pulvertechnologischen Ansatzes führen.

Literatur

- Atkins 96: P. W. Atkins: Physikalische Chemie; VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1996
- Barralet 01: J. E. Barralet, T. Gaunt, A. J. Wright, I. R. Gibson, J. C. Knowles: Effect of porosity reduction by compaction on compressive strength and microstructure of calcium phosphate cement; J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.) 63, 2002, pp. 1-9
- Barralet 03: J. E. Barralet, M. Hofmann, L. M. Grover, U. Gbureck: High strength apatitic cement by modification with α -hydroxy acid salts; Adv. Mater, in press, 2003
- Bentz 99: D. P. Bentz, E. J. Garboczi, C. J. Haecker, O. M. Jensen: Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials; Cem. Concr. Res. 29, 1996, pp. 615-618
- Bergmann 93: L. Bergmann, C. Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3- Optik, 9. Auflage; de Gruyter, Berlin, 1993
- Bohner 96: M. Bohner, J. Lemaitre, T. A. Ring: Effects of sulphate, pyrophosphate and citrate ions on the physiochemical properties of cements made of β -tricalcium phosphate-phosphoric acid water mixture; J. Amer. Ceram. Soc. 79, 1996, pp. 1427-1434
- Breusch 03: S. J. Breusch, K. D. Kühn: Knochenzemente auf Basis von Polymethylmethacrylat; Der Orthopäde 32, 2003, pp. 41-50
- Brown 86a: W. E. Brown, L. C. Chow: A new calcium phosphate, water setting cement; in Cements research Progress 1986, P. W. Brown (Hrsg.), The Am. Ceram. Soc, Westerville, Ohio, 1987
- Brown 86b: W. E. Brown, L. C. Chow: US patent, No. 4, 612,053; 1986

- Brunauer 38: S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; J. Amer. Chem. Soc. 60, 1938, pp. 309 ff
- Camman 77: K. Camman: Das Arbeiten mit Ionen-selektiven Elektroden; Springer, Berlin, 1977
- Chapman 13: D. L. Chapman; Phil. Mag. 25, 1913, pp. 75 ff
- Chow 91a: L. C. Chow: Development of self-setting calcium phosphate cements; J. Ceramic Soc. Japan 99, 1991, pp. 954-964
- Chow 91b: L. C. Chow, S. Takagi, P. D. Constantino, C. D. Friedman: Self-setting calcium phosphate cements; Mat. Res. Symp. Proc. 179, 1991, pp. 3-24
- Chow 94a: L. C. Chow, S. Takagi: Calcium phosphate cements; in Cements research progress 1994, L. J. Struble (Hrsg.), The Am. Ceram. Soc, Westerville, Ohio, 1996, pp. 189-201
- Chow 94b: L. C. Chow, S. Takagi, K. Ishikawa: Hydroxyapatite and related material; P. W. Brown (Hrsg.), CRC press, Florida, 1994, pp. 127 ff
- Chow 97: L. C. Chow, M. Markovic, S. Takagi: Calcium phosphate cements; in Cements research progress 1997, L. J. Struble (Hrsg.), The Am. Ceram. Soc, Westerville, Ohio, 1998, pp. 215-238
- Chow 00: L. C. Chow, S. Hirayama, S. Takagi, E. Parry: Diametral strength and compressive strength of a calcium phosphate cement- effect of applied pressure; J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.) 53, 2000, pp. 511-517
- Chow 01: L. C. Chow: Calcium-Phosphat-Zemente, Eigenschaften und Verwendung; Biomaterialien 2 (1), 2001, pp. 11-18
- Craig 93: R. G. Craig: Restorative dental materials; Mosby, St. Louis, Missouri, 1993
- Debye 24: P. Debye, E. Hückel; Physik. Z. 25, 1924, pp. 97 ff

- Dembski 01: S. Dembski: Untersuchungen zur Löslichkeit metalloid-dotierter Tetracalciumphosphate für in-situ härtende Knochenzemente; FMZ- Bericht, Universität Würzburg, 2001
- DIN 13320: DIN ISO 13320: Particle size analysis- Laser diffraction methods
- Einstein 06: A. Einstein: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen; Ann. Phys. 19, 1906, pp. 289-306
- Elliott 94: J. C. Elliott: Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates; Elsevier, Amsterdam, 1994
- Farris 68: R. J. Farris: Prediction of viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data; Tran. Soc. Rheol. 12, 1968, pp. 281-301
- Fernandez 98: E. Fernandez, S. M. Best, J. A. Planell, W. Bonfield: Synthesis of dahllite through a cement setting reaction; J. Mater. Sci. Mater. Med. 9, 1998, pp. 789-792
- Fischer 26: R. A. Fischer; J. Agric. Sci. 16, 1926, pp. 426 ff
- Frigioine 76: G. Frigioine, S. Marra: Relationship between particle size distribution and compressive strength in Portland cement; Cem. Concr. Res. 6, 1976, pp. 113-128
- Fukase 90: Y. Fukase, E. D. Eanes, S. Takagi, L. C. Chow, W. E. Brown: Setting reactions and compressive strengths of calcium phosphate cements; J. Dent. Res. 69, 1990, pp. 1852-1856
- Fulmer 92: M. T. Fulmer, R. I. Martin, P. W. Brown: Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near- physiological temperature; J. Mater. Sci. Mater. Med. 3, 1992, pp. 299-305
- Fulmer 93: M. T. Fulmer, P. W. Brown: Effects of temperature on the formation of hydroxyapatite; J. Mater. Res. 8, 1993, pp. 1687-1696

- Gaffet 90: E. Gaffet, M. Harmelin: Crystal-amorphous phase transition induced by ball milling in silicon; J. Less Common Met. 157, 1990, pp. 201-222
- Gbureck 03a: U. Gbureck, O. Grolms, J. E. Barralet, L. M. Grover, R. Thull: Mechanical activation and cement formation of β -tricalcium phosphate; Biomaterials 24, 2003, pp. 4123-4131
- Gbureck 03b: U. Gbureck, J. E. Barralet, M. Hofmann, R. Thull: Mechanical activation of tetracalcium phosphate; J. Amer. Ceram. Soc, in press, 2003
- Gouy 10: G. Gouy; J. Phys. 9, 1910, pp. 457 ff
- Gouy 17: G. Gouy; Ann. Phys. 7, 1917, pp. 129 ff
- Gregg 82: S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, surface area and porosity; Academic press, London, 1982
- Hench 01: L. L. Hench; J. Am. Ceram. Soc. 74, 2001, pp. 1487-1510
- Herrmann 95: H. Herrmann: Die wunderbare Welt der Schüttgüter; Phys. Bl. 51, 1995, pp. 1083-1086
- Holmes 90: R. E. Holmes, H. K. Hagler; Plast. Reconstr. Surg. 81, 1990, pp. 662 ff
- Horiba 00: Horiba, Ltd: Instruction Manual Laser Scattering Particle Sizer Distribution Analyzer LA-300; Kyoto, 2000
- Hunter 81: R. J. Hunter: Zeta potential in colloid science; Academic press, London, 1981
- Ishikawa 95: K. Ishikawa, S. Takagi, L.C. Chow, Y. Ishikawa: Properties and mechanisms of fast- setting calcium phosphate cements; J. Mater. Sci. Mater. Med. 6, 1995, pp. 528-533
- Kay 90: J. F. Kay: Bioactive surface coatings for hard tissue biomaterials; CRC Handbook of bioactive ceramics 2, 1990, pp. 111-122

- Kohlrausch 85: F. Kohlrausch: Praktische Physik, Band 2; Teubner, Stuttgart, 1985
- Komagata 33: S. Komagata; Researches Electrotech Lab 348, Tokyo, 1933
- Krieger 59: I. M. Krieger, T. J. Dougherty: A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres; Trans. Soc. Rheol. 3, 1959, pp. 137-152
- Krüger 94: E. Krüger, K. Krumholz, B. Niederhagen; Fortschr. Kiefer-Gesichtschir. 39, 1994, pp. 181 ff.
- Lagaly 84: G. Lagaly: Energetische Wechselwirkung in Dispersionen und Emulsionen; in Technologie von Salben, Suspensionen und Emulsionen, Wiss. Verl. Ges, Stuttgart, 1984, pp. 31-61
- Lemaitre 87: J. Lemaitre, A. Mirtchi, A. Mortier: Calcium phosphate cements for medical use, state of the art and perspectives of development ; Silicates Industries 10, 1987, pp. 141-146
- Lucks 90 : J. S. Lucks, B. W. Müller, R. H. Müller: Polymeric and emulsion carriers- interactions with antiflocculants and ionic surfactants; Int. J. Pharm. 63, 1990, pp. 183-188
- Malvern 96: Malvern Instruments: Zetasizer 3000- Principles of operation- PCS theory, Manual Number MAN 0152, 1996
- McIntosh 56: A. O. McIntosh, W. L. Jablonski; Analytical Chem. 28; 1956, pp. 1424-1427
- Mie 08: G. Mie; Ann. d. Physik 25, 1908, pp. 429 ff
- Mirtchi 89: A. A. Mirtchi, J. Lemaitre, N. Terao: Calcium phosphate cements, study of the beta-tricalcium phosphate-monocalcium phosphate system; Biomaterials 10, 1989, pp. 475 ff
- Müller 96: R. H. Müller: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis; Wiss. Verl. Ges, Stuttgart, 1996

- Nickell 72: W. B. Nickell, M. J. Jurkewicz, K. E. Salyer: Repair of skull defects with autogenous bone; Arch. Surg. 105, 1972, pp. 431 ff
- Nitzsche 97: R. Nitzsche, F. Simon: Bestimmung des Zetapotentials aus Messungen der elektrophoretischen Mobilität; Technisches Messen 64, 1997, pp. 106-113
- Rawle 02: A. Rawle: Basic principles of particle size analysis; Malvern Instruments knowledge base, 2002
- Rücker 92: G. Rücker, M. Neugebauer, G. G. Willems: Instrumentelle pharmazeutische Analytik, Wiss. Verl. Ges, Stuttgart, 1992
- Rumpf 77: H. Rumpf: Particle adhesion, 1977, pp. 97-129
- Russel 89: W. B. Russel, D. A. Seville, W. R. Schowalter: Colloidal dispersions; Cambridge University press, Cambridge, 1989
- Sachs 88: L. Sachs: Statistische Methoden, Planung und Auswertung; Springer, Berlin, 1988
- Salmang 82: H. Salmang, H. Scholze: Keramik I, Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften; Springer, Heidelberg, 1982
- Sanin 91: N. Sanin, S. Takagi, L. C. Chow, S. Matsuya: Particle size effect on pH and strength of calcium phosphate cement; IADR, Abstr. 2411, 1991
- Schnürer 03: S. M. Schnürer, U. Gopp, K. D. Kühn, S. J. Breusch: Knochenersatzwerkstoffe; Der Orthopäde 32, 2003, pp. 2-10
- Schubert 90: H. Schubert: Mechanische Verfahrenstechnik; Dt. Verl. für Grundstoffind, Leipzig, 3. Auflage, 1990
- Spatz 00: K. Spatz: Kinetik der Abbindereaktion von Calciumphosphat- Zementen; Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2000

- Streitwieser 94: A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower: Organische Chemie; VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1994
- Sugawara 92: A. Sugawara, M. Nishiyama, K. Kusama, I. Moro, S. Nishimura, I. Kudo, L. C. Chow, S. Takagi: Histopathological reaction of calcium phosphate cement; Dent. Mater. J. 11, 1992, pp. 11-16
- Takagi 98: S. Takagi, L. C. Chow, K. Ishikawa: Formation of hydroxyapatite in new calcium phosphate cements; Biomaterials 19, 1998, pp. 1593-1599
- Tovborg 53: A. J. Tovborg, J. Rathlev; Inorg. Synth. 4; 1953, pp.19-22
- Weissman 96: J. L. Weissman, C. H. Snyderman, B. F. Hirsch: Hydroxyapatite cement to repair skull base defects, radiologic appearance; Am. J. Neuroradiol. 17 (8), 1996, pp. 1569-1574
- Weeber 88: A. W. Weeber, H. Bakker: Amorphisation by ball milling, a review; Physica B 153, 1988, pp. 93-122
- Weth 02: M. Weth: Untersuchung der Zusammenhänge zwischen interpartikulärer Haftkraft, Oberflächenstruktur und Fließfähigkeit von porösen Silica- Pulvern, Dissertation, Universität Würzburg, 2002
- Xie 91: L. Xie, E. A. Monroe: Calcium phosphate dental cements, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 179, 1991, pp. 25-39
- Zimmermann 96: I. Zimmermann: Möglichkeiten und Grenzen von Streulichtmessverfahren; Chemie Ingenieur Technik 68, 1996, pp. 422-425

Danksagung

Meinen herzlichen Dank an alle, ohne die diese Promotion in ihrer vorliegenden Form unmöglich gewesen wäre:

Herrn Professor Dr.-Ing. Roger Thull für die Möglichkeit, dieses Thema bearbeiten zu können, für die mannigfaltige Unterstützung und viele aufmunternde Worte.

Herrn Professor Dr. Jochen Fricke für die bereitwillige Unterstützung dieser Promotion und meine Aufnahme als Doktorand an seinem ZAE.

Dr. Uwe Gbureck, der mir stets ein guter Betreuer und Freund war.

Dr. Marcus Weth für viele erklärende und aufbauende Gespräche im „Blumenladen“ und anderswo.

Rainer Brandt für die BET-Messungen und die Einführung in die Welt der Stickstoffsorption.

Herrn Dr. Hans Klinger für die Calcium- und Phosphatbestimmung und seine Erklärungen zur Sinterung.

Isabell Biermann für die Festigkeitsmessungen und ihre immerwährende gute Laune.

Dr. Angelika Masten für eine phantastische Büroatmosphäre und viele kleine Hilfen.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Funktionswerkstoffe der Medizin und Zahnheilkunde der Zahnklinik Würzburg, die viele Jahre meine Heimat war.

Allen Mitarbeitern am ZAE Würzburg und den „Frickes“ von der Experimentellen Physik II in Würzburg für eine zweite Heimat in der Physik.

Meiner Frau Christiane, meinen Eltern und meiner Familie für ihren Rückhalt und ihre Unterstützung.

Lebenslauf

Name	Michael Peter Hofmann
Geburtsdatum/-ort	14.05.1971 in Heilbronn
Familienstand	verheiratet mit Christiane Hofmann-Mund
Staatsangehörigkeit	deutsch
Schulbildung	
1981-1990	Robert Mayer-Gymnasium Heilbronn, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Hochschulbildung	
11/1990-06/1998	Studium der Physik an der Julius Maximilians Universität Würzburg, Abschluss: Diplom-Physiker
05/1994-02/1996	Nebenfachstudium der Betriebs- und Volkswirtschaftslehre
11/1996-06/1998	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Experimentelle Physik I, Professor Gerber „Femtosekunden-zeitaufgelöste Photoelektronen- Spektroskopie am Na ₂ in intensiven Laserfeldern“
10/1998- heute	Promotionsstudium in Physik an der Universität Würzburg
Berufstätigkeit	
10/1998-heute	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Funktionswerkstoffe der Medizin und Zahnheilkunde der Zahnklinik Würzburg, Professor Thull

Würzburg, den 24. September 2003

Michael Peter Hofmann

Eigene Veröffentlichungen

Originalarbeiten

Mechanical activation of tetracalcium phosphate

U. Gbureck, J. E. Barralet, M. Hofmann, R. Thull

Journal of the American Ceramic Society, accepted, 2003

High strength apatitic cement by modification with α -hydroxy acid salts

U. Gbureck, M. Hofmann, J.E. Barralet, L.M. Grover, R. Thull

Advanced Materials, accepted, 2003

Measurement of attractive forces between single aerogel powder particles and the correlation with powder flow

M. Weth, M. Hofmann, J. Kuhn, J. Fricke

Journal of Non-Crystalline Solids 285, 236-243, 2001

Mapping molecular dynamics (Na_2) in intense laser fields: another dimension to femtochemistry

T. Frohmeyer, M. Hofmann, M. Strehle, T. Baumert

Chemical Physics Letters 312, 447-454, 1999

Veröffentlichter Report

SAXS- characterisation of calcium phosphate powders

M. Hofmann, U. Klett, M. Weth, J. Fricke, R. Thull

HASYLAB Annual Report 1999

Konferenzbeiträge - Poster

Einfluß des Zetapotentials auf die Partikelgrößenverteilung bei der Mahlung von Calciumphosphat- Pulvern zur Anwendung als Knochenersatzwerkstoff

M. Hofmann, U. Gbureck, R. Thull

DPG- Frühjahrstagung, Sektion: Komposit Materialien, Regensburg 2002

Charakterisierung von Calciumphosphatpulvern durch Zetapotentialmessungen unter verschiedenen Messparametern

M. Hofmann, U. Gbureck, R. Thull

Biomaterialien im Gelenkbereich, Jahrestagung DGBM, CAB und 3. Kolloquium der Kompetenzzentren für Biomaterialien, Ulm 2000

Ehrenwörtliche Erklärung

gemäß §6 Abs. 1 Ziff. 3 und 7 der
Promotionsordnung der
Fakultät für Physik und Astronomie der
Universität Würzburg

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation selbständig und ohne die Hilfe eines Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwandt habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt.

Am 2. Juni 1998 wurde mir von der Universität Würzburg der akademische Grad "Diplom-Physiker (Univ.)" verliehen. Weitere akademische Grade habe ich bisher weder erworben, noch versucht zu erwerben.

Würzburg, den 24. September 2003

Michael Peter Hofmann