

## Struktur- und Texturprobleme bei Phosphatzementen\*\*

Von

H. Newesely\*

Lehrgebiet Spezielle Medizinische Chemie und Werkstoffkunde,  
Fachbereich 7 der Freien Universität Berlin

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1974)

### *Structural and Textural Problems with Phosphate Cements*

The setting and hardening reaction of zinc phosphate cements as well as cements based on aluminum silicates and phosphoric acid, which are being used as biomedical materials, are investigated in view of microstructure of the cementing components, with emphasis upon the micro crystalline and colloidal cement phases. An attempt is being made to find a basic cementing mechanism for common reaction types of various cements.

Die erhärtenden Reaktionsprodukte löslicher Chloride, Phosphate oder Sulfate mit den Oxiden des Magnesiums und Zinks wurden als Zemente etwa gleichzeitig mit den hydraulischen oder Kalksilikat-zementen eingeführt (*Sorel* 1856 bzw. *Aspdin* 1842), wenn ihre Anwendung auch, im Vergleich mit dem Mengenaufkommen der Silikat-Baustoffe, eine wesentlich begrenztere ist und speziellen Zielsetzungen vorbehalten bleibt.

Insbesondere aber aus dem bemerkenswerten Einbindungsvermögen bzw. ihrer Haftfestigkeit mit Feststoffen organischer Natur folgt eine ausgedehnte Verwendung der Phosphatzemente im Rahmen biomedizinischer Techniken, z. B. in der Orthopädie oder in der Zahnheilkunde. Während bei Chloridzementen (die auch als eigentliche „*Sorelzemente*“ bekannt sind) und Sulfatzementen die chemischen Grundlagen der Erhärtung durch Untersuchungen von *Hayek*<sup>1</sup> und Mitarb. weitgehend geklärt sind, stehen die Phosphatzemente, z. B.

---

\* Herrn Univ.-Prof. Dr. *E. Hayek* zu seinem 70. Geburtstag am 9. Juli 1974 in Verehrung gewidmet.

\*\* Struktur- und Texturprobleme bei biomedizinischen Werkstoffen, Tl. 1.

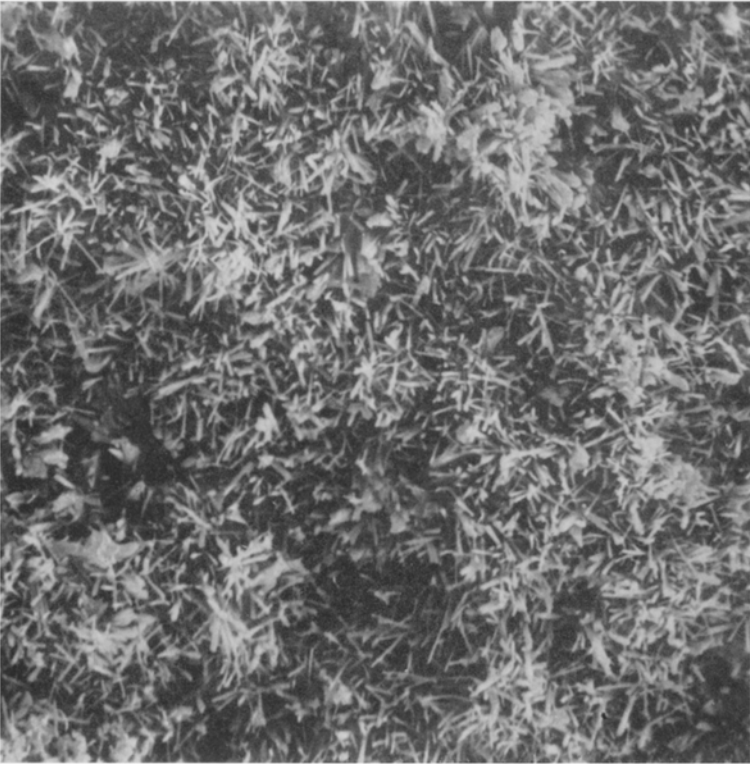


Abb. 1 a

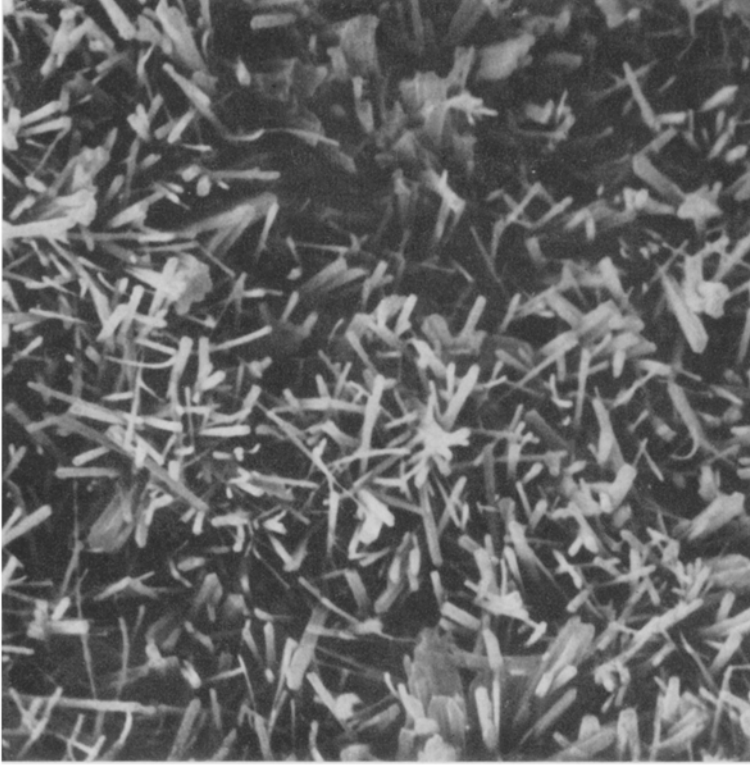


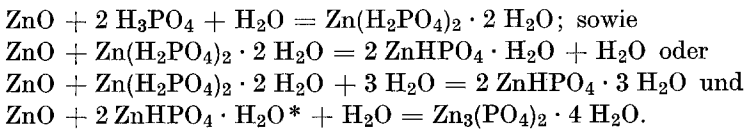
Abb. 1 b

Abb. 1. Magnesiumchloridzement (40 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{ g MgO}$ ). Rastorelektronenmikroskopische Abbildung beliebiger Bruchflächen. Vergrößerung 2400 : 1 (1 a), 6000 : 1 (1 b)

Zinkphosphatzemente, noch in kontroverser Diskussion, insbesondere im Hinblick auf deren Struktur- und Gefügequalitäten bei der Abbindung und nach der Erhärtung<sup>2</sup>.

Bei den Chlorid- und Sulfatzementen erfolgt die Zementbindung durch die Bereitstellung von feinst verteiltem Magnesiumhydroxid bzw. auch basischem Chlorid als Folge einer intermediären Komplexbildung von aktivem Magnesiumoxid bei seiner Auflösung und Reaktion mit den  $MgCl_2$ - bzw.  $MgSO_4$ -Elektrolyten. Die Verfestigung wird durch Bindung des freien Wassers bewirkt, welches durch Hydratation insbesondere des  $MgO$ , aber auch durch Wasserbrücken im Feingefüge fixiert wird. Die Haftfestigkeit an biologischen Hartschubstanzen wird gleichermaßen, von der flüssigen Zementphase ausgehend, durch die Wasserstoffbrückenbindungen, die von  $Mg(OH)_2$  oder  $Mg(OH)Cl$  unmittelbar mit OH-Gruppen der Grenzflächen wirksam werden, oder auch durch Wassermolekeln, welche Brücken zwischen deren elektro-negativen Anteilen bilden, erzielt.

Die Reaktion von Zinkoxid mit phosphorsauren Salzen bzw. Phosphorsäure ist zunächst lediglich dadurch gekennzeichnet, daß je nach den Konzentrationsverhältnissen ein Neutralisationsvorgang unter Ausscheidung von zunehmend schwerer löslichen Zinkphosphaten erfolgt:



Unter der zur Zementbildung eingesetzten, relativ wasserarmen Dosierung im reinen System  $ZnO/H_3PO_4/H_2O$  schreitet die Reaktion nur langsam zur Neutralzusammensetzung vor (beschleunigt in Gegenwart von Nebenbestandteilen —  $MgO$  —). Für die Existenz von Zinkhydroxidphosphaten, die im Mineralbereich wohlbekannt sind, gibt es hier keine Anhaltspunkte.

Auch bei  $ZnO$ -Überschuß über das stöchiometrische Verhältnis hinaus läßt das Debye—Scherrer-Diagramm des Reaktionsprodukts im reinen System lange Zeit nach der Erhärtung neben den Linien des sekundären Phosphats ( $ZnHPO_4 \cdot 3 H_2O$ ) immer noch solche des primären Phosphats erkennen, hingegen noch keine Interferenzen des tertiären Zinkphosphats, Hopeit.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen des Zements zeigen ein grobkristallines Gefüge von Zinkhydrogenphosphat, z. T. wohl auch in Pseudomorphose nach  $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ . Ent-

\* Bzw. Trihydrat.

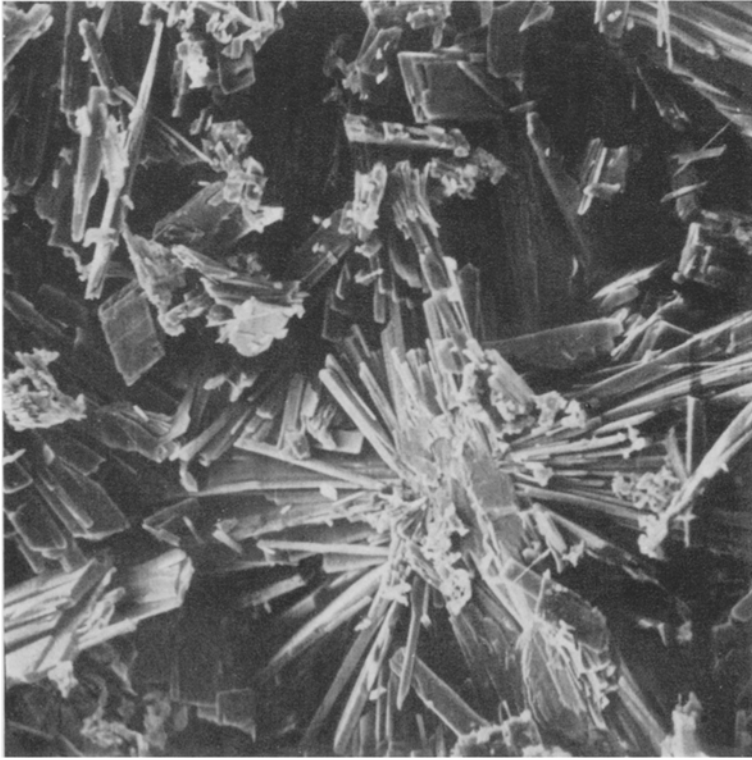


Abb. 2 a

Abb. 2. Zinkphosphatzement (30 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 30 g  $\text{ZnO}$ ). Rasterelektronenmikroskopische Abbildung beliebiger Bruchflächen. Vergrößerung 600 : 1 (2 a), 2400 : 1 (2 b)

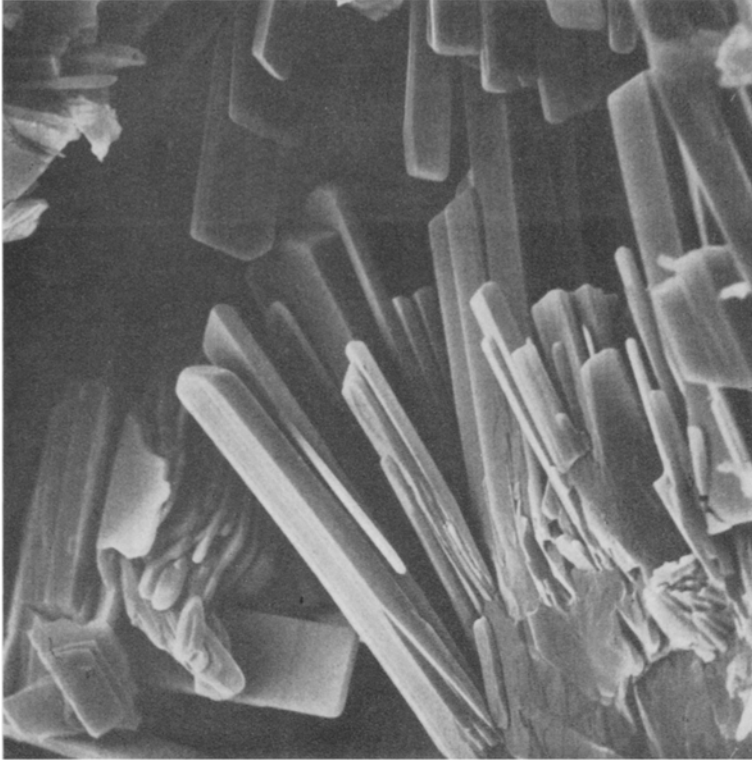


Abb. 2 b

sprechend dieser wenig differenzierten Textur der zementbildenden Komponenten sind die Festigkeitseigenschaften der erhärteten Produkte unbefriedigend — die Zementqualitäten sind ganz allgemein um so besser, je minutiöser die Partikeldimensionen sind, die damit die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen begünstigen und ihrerseits die stärkere Annäherung der Phosphatgruppen ermöglichen.

Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Erhärtungsprodukte ergibt sich demnach aus Modifizierungen, welche die Partikeldimensionen in die kolloiddisperse Größenordnung verschieben und außerdem, aus diesen gleichen Erwägungen sowie mit Rücksicht auf physiologische Verträglichkeiten, die Stöchiometrie des neutralen, tertiären Phosphats begünstigen: Modifikationen, die z. B. durch Zusätze von Aluminium- bzw. Magnesiumionen erzielt werden.

Handelsübliche Zinkphosphatzemente enthalten — neben  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  — meistens diese Ionenkombination<sup>3</sup>.

Als wesentlicher Reaktionsschritt zur Entstehung der kolloiddispersen Kittphase ist die Bildung eines intermediären komplexen Zink—Aluminium-Phosphats anzusehen, das bei zunehmender Übersättigung und weiterer Hydrolyse instabil wird und sodann als amorphe Fällung von Oxidhydraten abgeschieden wird.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der abgebundenen Zemente erweisen anschaulich den gelförmigen Charakter der Zementphase; Debye—Scherrer-Aufnahmen lassen, außer gelegentlichen Interferenzen von nicht umgesetztem Zinkoxid, in diesem Zustand nur die für amorphe Phasen kennzeichnende diffuse Beugung im Kleinwinkelbereich aufscheinen.

Nach Lagerung in feuchter Atmosphäre tritt allerdings Rekrystallisation ein, die sich insbesondere auch im Debyeogramm durch das Erscheinen zusätzlicher Interferenzen, und zwar vom tertiären Phosphat,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Hopeit), zu erkennen gibt.

Die Differenzierung der neuen Phase erfolgt im allgemeinen in mikrokristalliner Verteilung und beeinträchtigt die Werkstoffqualitäten des Zements kaum; sphärolithförmiges Wachstum des Hopeits im Verlaufe der Rekrystallisation, wie es gelegentlich beobachtet wurde, dürfte eine Ausnahme darstellen.

Der Rekrystallisationsvorgang ist stark zeitabhängig, außerdem wird er vom Mengenverhältnis des eingesetzten Oxidpulvers und der Reaktionsflüssigkeit bestimmt oder beeinflusst. Wie bei der Endhärtung erweist sich die Rolle des Wassers im Hinblick auf die Reaktionskinetik als eine zweifache, da Wasser — neben seiner Funktion als Reaktionspartner — auch als das Medium, innerhalb dessen die übrigen Komponenten transportiert werden, d. h. diffundieren, wirkt. Diese Funktion der wässrigen Lösung als Reaktionsvermittler erfordert,

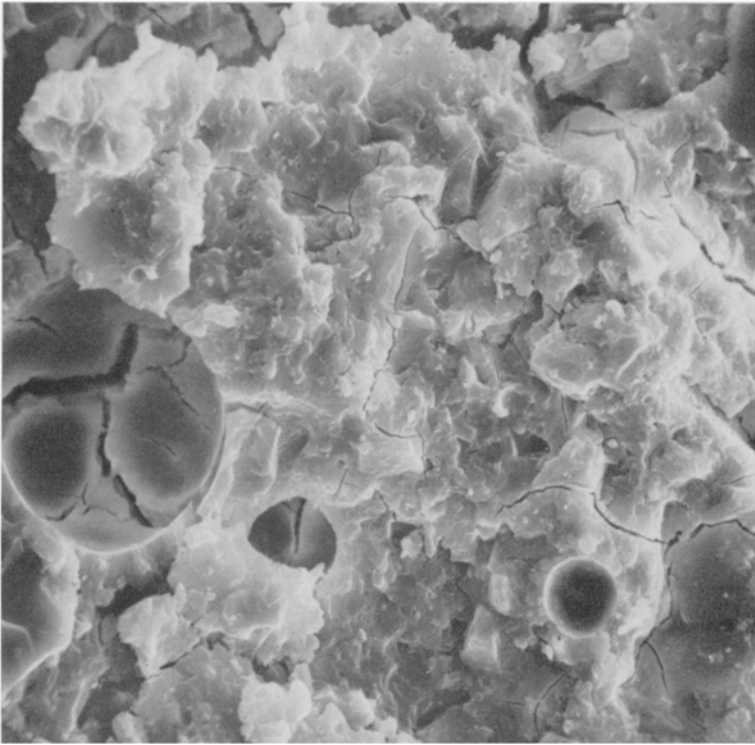


Abb. 3 a

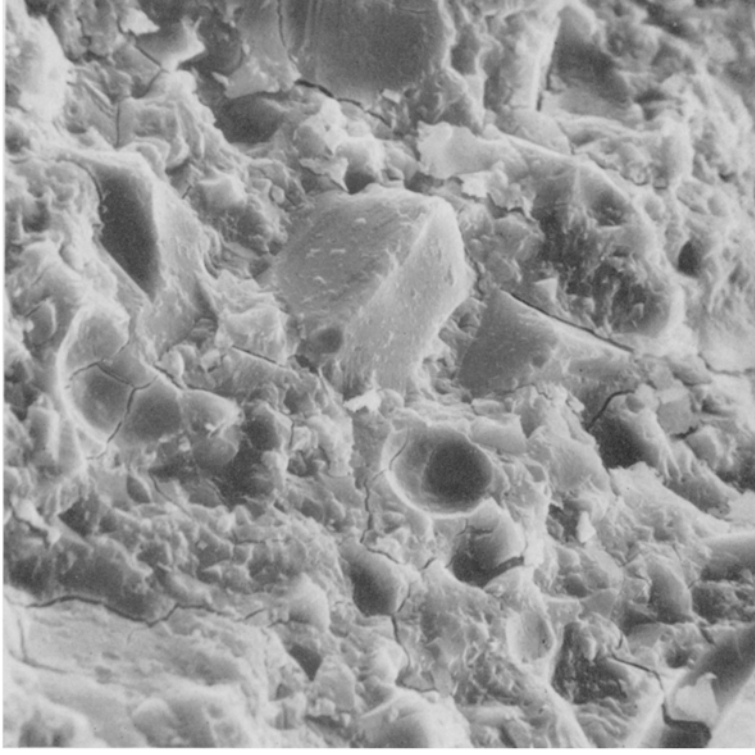


Abb. 3 b

Abb. 3. Zinkphosphatzement mit Aluminium- und Magnesiumoxiden angesetzt (kommerzielle Produkte); frisch abgebunden (3 a) bzw. beginnende Rekrystallisation (3 b). Rasterelektronenmikroskopische Abbildung beliebiger Bruchflächen. Vergrößerung 1000 : 1

daß sie in gewissem Überschuß vorhanden sein muß, da andernfalls die Umsetzungen nicht zum Abschluß kommen könnten. Es ist somit prinzipiell unmöglich, den Wasseranteil so zu bemessen, daß er restlos in gebundener Form verbraucht wird; vielmehr bleibt stets freies Wasser bzw. hygroskopische Lösungen im Überschuß. Hiermit ist die Problematik der Phosphatzemente (und aller Zemente, deren Reaktion von aktivem Oxid und einer Lösungsphase ausgeht) verbunden, da die Äquivalenzmenge selbst oder gar ein Zuwenig an „Lösung“ deren Abbindereaktion ungünstig beeinflusst, ein Zuviel an Reaktions-

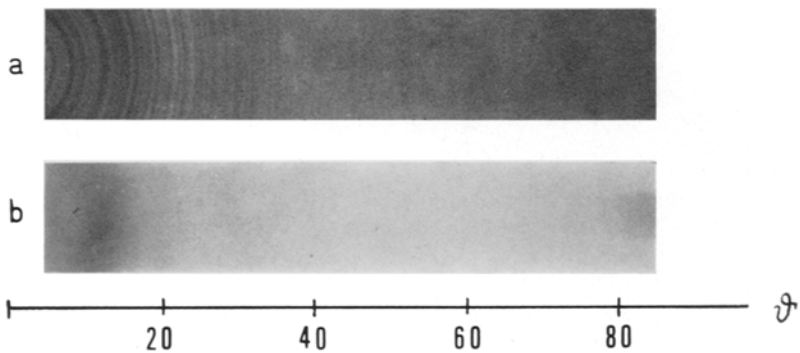


Abb. 4. Röntgendiagramme von a) reinem Zinkphosphatzement, b) mit Aluminium- und Magnesiumoxiden angesetztem Zinkphosphatzement (beginnende Rekristallisation). ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung, Nickelfilter)

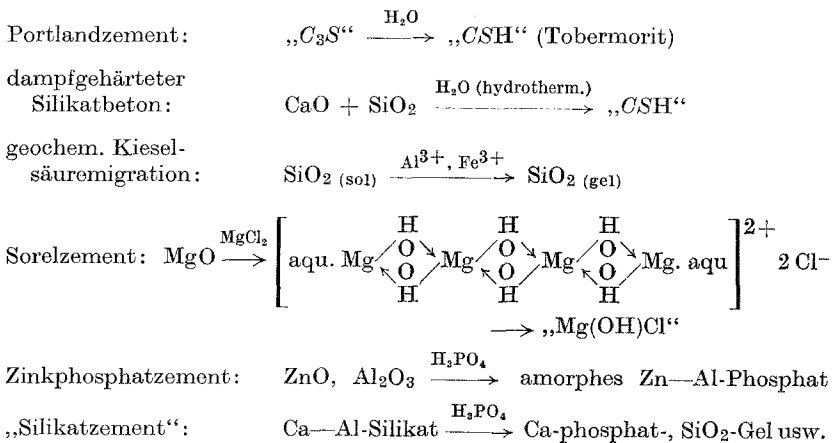
wasser aber das Zementgefüge insofern gefährdet, als sich dieses sowohl hinsichtlich der Bindungsfestigkeit der feinen Partikel, als auch hinsichtlich der Porosität und des Angriffs lösender Agentien negativ verändert. Wenn der überschüssige Wasseranteil innerhalb der abbindenden amorphen Masse zunächst in Tröpfchen vorliegt und sodann teilweise verdunstet, hinterbleiben Poren, die im elektronenmikroskopischen Bild des Anbruchs deutlich zu erkennen sind.

Eine weitere Modifizierung der Phosphatzemente in Richtung zu erhärtenden Massen, bei denen die Rekristallisationstendenz vollständig zurückgedrängt ist und die daher gelförmig und transparent bleiben, ergibt sich beim Einsatz größerer Kieselsäureanteile im Oxidpulvergemisch. Diese Zemente werden unter der Bezeichnung „Silikat-zemente“ geführt, wenngleich die flüssige Reaktionsphase auch hierbei Phosphorsäure (mit Zink- und Aluminiumoxiden gepuffert) ist. Die Festkomponente wird als feinst gemahlenes Aluminiumsilikatglas (aus je etwa  $\frac{1}{3}$   $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie Calciumphosphaten und -fluoriden erschmolzen) eingesetzt, das in wässriger Lösung basisch reagiert.

Zur Abbildung dieses Zementtyps muß das Glaspulver zunächst durch Säurewirkung unter Hydratation und Ionenaustausch zersetzt werden, um reaktionsfähige Komponenten zu mobilisieren<sup>4</sup>; sodann wird durch Ausfällung der schwerlöslichen Phosphate und Fluoride die Erhärtung eingeleitet, bei entsprechender teilweiser Neutralisation bzw. pH-Erhöhung, je nach Pufferkapazität der Reaktionsflüssigkeit. Der Kittzement entsteht durch Polymerisation — Peptisierung — der beim Abbau des Glaspulvers ebenfalls freigesetzten oligomeren Kieselsäure (in allerdings umgekehrter pH-Relation); in Analogie zu anderen Systemen (z. B. in der Geochemie) reagiert die freie Kieselsäure mit Aluminiumoxidhydrat zu einem hydratisierten Gel, das zur weiteren Abbildung mit Phosphat (Al—Phosphat-Komplex) befähigt ist, wobei der Neutralpunkt freilich nur asymptotisch erreicht wird.

### Diskussion und Schluß

Wenn man nun die grundsätzlichen Reaktionen zur Mobilisierung der aktivierten Zementphasen: „Pulver“ (Sorel- bzw. Phosphatzemente), Aluminiumsilikatglas („Silikatzemente“), „Klinker“ (Portlandzemente), aber auch die Vorgänge bei der geochemischen Kieselsäuremigration,



säuremigration, miteinander vergleicht, so wird deutlich, daß hierbei ein allen Zementen gemeinsamer Reaktionsmechanismus für die Verkittung vorliegt, nämlich: die Bereitstellung von hydratisierten, durch Ausscheidung aus — z. B. nach Komplexbildung — übersättigten Medien, mehr oder weniger fein verteilten Phasen („Gel“, „amorph“), die zur Zementation befähigt sind; wobei auf den Wasserhaushalt



besonders zu verweisen ist. Die Zementqualitäten sind hierbei um so besser, je weiter die Phasenverteilung in die Feinbereiche der Größenordnungen unserer anschaulichen Erkenntnis gelangt — Bereiche, die früher als „kolloide“ Dimension beansprucht wurden.

Kontroverse Diskussionen des kolloiden oder kristallinen Übergangs finden insofern auch hier durch das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops ihre Begrenzung<sup>5</sup>; der Bindungsmechanismus ist jeweils durch Wasserstoffbrücken gegeben, die eine entsprechende Annäherung der Phosphat-, Silikat-, Hydroxyl- usw. -gruppen ermöglichen. Es ist also nicht so, daß eine Verfilzung oder Verblockung des Partikelgefüges (mechanisch verstanden) die Verfestigung bewirkt, sondern Wasserbrücken — wenn auch eine Ausfüllung des Porenraumes in jedem Fall die Kohärenz des Zementgefüges verbessert<sup>6</sup>.

### Literatur

- <sup>1</sup> *E. Hayek* und *E. Schnell*, *Mh. Chem.* **85**, 472 (1954); *Angew. Chem.* **66**, 758 (1954); *H. Newesely*, Dissertation, Univ. Innsbruck 1957; *E. Hayek*, *E. Schnell*, *H. Hatzl* und *H. Newesely*, *Chemiker-Ztg.* — *Chem. App.* **84**, 697 (1960).
- <sup>2</sup> *J. Komrska* und *V. Satava*, *Dtsch. zahnärztl. Z.* **25**, 914 (1970); *G. E. Servais* und *L. Cartz*, *J. Dent. Res.* **50**, 613 (1971).
- <sup>3</sup> *K. Eichner*, *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*. Heidelberg: Hüthig. 1974.
- <sup>4</sup> *A. D. Wilson*, *B. Kent* und *R. F. Batchelor*, *J. Dent. Res.* **46**, 1075 (1967); **50**, 393 (1971).
- <sup>5</sup> *H. Newesely*, *Staub — Reinh. Luft (VDI)* **27**, 219 (1967).
- <sup>6</sup> *H. Newesely*, *VDI — Haus der Technik Essen, Votr. Veröff. Nr.* **247**, 13 (1970).

*Prof. Dr. H. Newesely*  
*Aßmannshauser Straße 4—6*  
*D-1000 Berlin 33*