2 Stand des Wissens bei der Prallzerkleinerung

Ziel der Zerkleinerung ist die Herstellung von Produkten mit wohl definierten Partikelgrößenverteilungen. Im technischen Maßstab erfolgt dies trotz jahrelanger Forschung auf diesem Gebiet immer noch empirisch auf der Basis von Erfahrungswerten. Um zu einer quantitativen Modellierung des Zerkleinerungsvorgangs zu gelangen ist es zweckmäßig, den Gesamtprozess in mehrere Schritte zu unterteilen und gezielt Teilaspekte systematisch zu untersuchen. Peukert [93] stellt zur Beschreibung der Zerkleinerung einen Mehrskalenansatz vor, der sich von der molekularen Skala bis zur Skala des verfahrenstechnischen Prozesses ausstreckt. Auf der *Ebene der Molekulardynamik* (MD) wird das Aufbrechen chemischer Bindungen oder zwischenmolekularer Wechselwirkungen behandelt. Auf der folgenden *Materialebene* wird das mechanische Materialverhalten, welches durch kontinuumsmechanische Eigenschaften wie z.B. Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit oder Risszähigkeit bestimmt wird, betrachtet. Auf dieser Ebene werden die Spannungs- und die Verformungszustände des Materials und ihr Einfluss auf die Bruchentstehung und die Bruchfortpflanzung untersucht. Aus der Materialreaktion auf die Beanspruchung und durch die gewünschte Feinheit des Zerkleinerungsprodukts kann bereits auf dieser Ebene die geeignete Mühlenart festgelegt werden. Die Kriterien zur Auswahl der Mühle in Abhängigkeit der Materialeigenschaften können in einer Matrixform zusammengefasst werden [89].

Auf der *Einzelpartikelebene* wird die Partikel als eine Einheit betrachtet, die durch ihre Form, Größe und Bruchfestigkeit charakterisiert wird. Auf dieser Ebene wird der Einfluss der Beanspruchungsart und der Beanspruchungsintensität auf die resultierende Bruchstückgrößenverteilung untersucht. Die Studien an Einzelpartikeln finden unter wohl definierten, meist idealisierten Bedingungen im Gegensatz zu der Beanspruchung in technischen Mühlen statt.

Auf *Prozessebene* wird die Zerkleinerung durch die *Prozessfunktion* und durch die *Eigenschaftsfunktion* charakterisiert. Letztere wird von Rumpf [109] eingeführt und beschreibt den Zusammenhang zwischen den dispersen Eigenschaften partikulärer Systeme und den Produkteigenschaften. Unter dispersen Eigenschaften wird die Lage und Form der Partikelgrößenverteilung, sowie Partikelform, -morphologie und Grenzflächeneigenschaften verstanden. Die Prozessfunktion setzt die Apparate- und Betriebsparameter mit den resultierenden Produkteigenschaften in Beziehung und wird von Krekel und Polke [66] bei der Analyse verfahrenstechnischer Prozesse eingeführt. Vogel und Peukert [92] unterteilen die Prozessfunktion in *Maschinen-* und *Materialfunktion*. Bezogen auf die Zerkleinerung fasst die Maschinenfunktion die Beanspruchungsbedingungen, die konstruktiven Mühlencharakteristiken und die Betriebsparameter zusammen. Die Materialfunktion beschreibt die Reaktion der Partikeln auf die Beanspruchung, z.B. in Form von Bruchwahrscheinlichkeit und Bruchfunktion. Diese

Reaktion hängt von den mechanischen Materialeigenschaften aber auch von der Größe und der Form der Partikeln ab.

Durch die Trennung von Maschinen- und Materialfunktion ist es zum ersten Mal gelungen, einen quantitativen Ansatz zur Bestimmung der Bruchwahrscheinlichkeit unterschiedlicher prallbeanspruchter Materialien auf Einzelpartikelebene abzuleiten [155]. Eine Trennung von Maschinen- und Materialfunktion ist auf Prozessebene noch nicht gelungen. Dieses Vorgehen soll bei der Untersuchung der Zerkleinerung und allgemein von verfahrenstechnischen Prozessen in Zukunft angestrebt werden, um dadurch die systematische Erfassung des Zerkleinerungsprozesses voranzubringen und die anpassbaren Parameter auf den einzelnen Modellebenen durch physikalisch begründete Modellparameter zu ersetzen.

Die bis jetzt durchgeführten Forschungsarbeiten, die mit dem Zerkleinerungsprozess in Zusammenhang gebracht werden können, erstrecken sich über den gesamten von Peukert [93] eingeführten Skalenbereich. Die Übertragung der Ergebnisse aus den molekulardynamischen Simulationen auf den makroskopischen Zerkleinerungsvorgang ist noch nicht gelungen. Diese tragen jedoch dazu bei, die Mechanismen zur Entstehung von Defekten in der Mikrostruktur der Partikeln zu verstehen [3]. Die Ebene der Molekulardynamik wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet. Die kontinuumsmechanischen Untersuchungen finden an einzelnen Teilchen (einzelne Agglomerate oder Primärpartikeln) statt, so dass die Studien auf Materialebene und auf Einzelpartikelebene oft ineinander greifen. Deshalb werden die Forschungsarbeiten aus diesen zwei Teilbereichen zusammen im Abschnitt 2.1 betrachtet. Der Schwerpunk wird dabei auf Arbeiten über die Einzelkornzerkleinerung gelegt. Die bekannten Studien über die Prallzerkleinerung, die auf Prozessebene stattfinden, werden in Abschnitt 2.2 vorgestellt.

2.1 Untersuchungen auf Material- und Einzelpartikelebene

Einen umfassenden Überblick über die Bedeutung der Einzelkornzerkleinerung für die Zerkleinerungstechnik wird von Rumpf [107] gegeben. Die systematische Untersuchung der physikalischen Grundvorgänge, die bei der Zerkleinerung ablaufen, ist einer der Schwerpunkte seiner Arbeiten [105-108, 111, 112]. Er teilt die Zerkleinerung in Mühlen anhand des dominierenden Beanspruchungsmechanismus in Prall, Druck, Druck-Schub, Scherung in einem umgebenden Fluid und Zerkleinerung durch nicht mechanische Energiezufuhr ein. Die Untersuchung der einzelnen Zerkleinerungsmechanismen in Einzelkornversuchen, bei welchen die Partikeln einer definierten Beanspruchung unterworfen werden, liefert wertvolle Erkenntnisse über den Partikelbruch und das spezifische Materialverhalten. Eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse wird von Schönert [129] gegeben, der neben Rumpf einen bedeutenden Beitrag zur Zerkleinerungsforschung leistet [122-131]. Im Folgenden wird auf einige wichtige Arbeiten zur Einzelkornzerkleinerung eingegangen.

Durch experimentelle und theoretische Untersuchung des Spannungszustands in prall- und druckbeanspruchten Kugeln liefern Gildemeister [44] und Stieß [142] wichtige Erkenntnisse über den Bruchbeginn und die Form der entstehenden Bruchstücke. Ein Vergleich der Spannungsverteilung in beiden Fällen wird von Schönert [127, 131] vorgenommen. Die Spannungsverteilung an der Kontaktstelle ist in beiden Fällen qualitativ identisch, unterhalb der Kontaktfläche resultiert ein Feingutkegel. Der Spannungszustand hängt allerdings von der Art der Verformung in der Kontaktstelle ab. Bei überwiegender Elastizität entstehen Ringrisse und Kegelbrüche. Auftretende inelastische Verformungen unterhalb der Kontaktfläche lösen Meridianbrüche aus. Bei einer Prallbeanspruchung wird der Partikel Energie über eine Kontaktfläche zugeführt, während bei der Druckbeanspruchung die Energiezufuhr über zwei Kontaktflächen stattfindet. Die gleiche Beanspruchungsenergie bewirkt deshalb im ersten Fall lokal größere Spannungen, die zu unterschiedlichen Bruchbildern führen. Die Bruchwahrscheinlichkeit der Prallbeanspruchung liegt über dieser der Druckbeanspruchung.

Neben experimentellen und analytischen Betrachtungen werden vermehrt numerische Methoden zur Erklärung des spezifischen Bruchverhaltens unterschiedlicher Materialien eingesetzt, die die Behandlung von Inhomogenitäten und unregelmäßig geformter Strukturen ermöglichen. Studien zum besseren Verständnis der Brucheinleitung und Bruchausbreitung bei der Druck- und Prallbeanspruchung von heterogenen, kugelförmigen Granulaten werden von Khanal [63] sowohl versuchstechnisch als auch theoretisch mit FEM (Finite Elemente Methode) und DEM (Diskrete Elemente Methode) durchgeführt. Es wird beobachtet, dass die Bruchstückgrößenverteilung von der Form der primären Partikeln im Granulat abhängt. Diese beeinflusst auch das Bruchverhalten des Granulats.

Subero et al. [144] wenden DEM zur Untersuchung des Einflusses der Beanspruchungsgeschwindigkeit und der Bindungsenergie zwischen den Primärpartikeln auf die Bruchfestigkeit von sphärischen Agglomeraten an. Wie erwartet, steigt der Fragmentierungsgrad der Agglomerate mit zunehmender Beanspruchungsenergie. Es wird jedoch eine Grenze erreicht, ab der keine weitere Aggregatzerstörung beobachtet wird. Dies wird auf zusätzliche dissipative Effekte mit zunehmender Beanspruchungsgeschwindigkeit zurückgeführt. Der Einfluss der Bindungsstärke auf den Fragmentierungsgrad nimmt mit zunehmender Beanspruchungsgeschwindigkeit ab.

Thornton et al. [147] untersuchen das Bruchverhalten von fehlstellenbehafteten Agglomeraten mittels zweidimensionaler DEM-Simulationen und beobachten in Übereinstimmung mit Potapov et al. [95] die Ausbreitung einer Kompressionswelle durch die Agglomerate. Hinter der Wellenfront überwiegen Druckkräfte, die plastische Deformationen im Agglomerat auslösen. Die Zerstörung der Kontakte in der plastischen Zone erfolgt durch die am Ende der Wellenfront auftretenden Zugkräfte. Unterhalb einer Grenzgeschwindigkeit, die mit der Bindungsstärke exponentiell zunimmt, zeigen die Agglomerate keine Brucherscheinungen. Bei folgenden dreidimensionalen DEM-

Rechnungen mit regelmäßig geformten Agglomeraten wird von Kafui und Thronton [60] beobachtet, dass für jede Bindungsstärke eine Geschwindigkeit existiert, bei der eine maximale Anzahl von Bruchflächen erzeugt wird. Bei einer weiteren Erhöhung der Beanspruchungsenergie werden keine neuen Bruchflächen gebildet, sondern die entstandenen Bruchstücke geschwächt und weiter zerstört.

Entscheidenden Einfluss auf das Bruchverhalten eines Partikels hat die Stoßrichtung. Durch den schiefen Stoß kommt es zu einer überlagerten Schubbeanspruchung, die den Spannungszustand in der Partikel verändert, und somit das Zerkleinerungsergebnis beeinflusst. In [50, 139] wird der Einfluss der überlagerten Schubbeanspruchung bei der Druckzerkleinerung untersucht. Ruppel [113] untersucht direkt den Einfluss der Prallgeschwindigkeit und des Aufprallwinkels auf die Bruchwahrscheinlichkeit bei der Prallzerkleinerung von Partikeln aus Glas, Steatit, Polyoximethylen und Quarz. Samimi et al. [114] und Moreno et al. [86] studieren experimentell bzw. theoretisch mittels DEM die Auswirkung dieser Parameter auf das Bruchverhalten von Agglomeraten. Es zeigt sich, dass die Normalkomponente der Prallgeschwindigkeit der Haupteinflussfaktor ist. Übereinstimmend wird eine Zunahme der Bruchwahrscheinlichkeit bzw. der entstandenen Fragmente mit zunehmender Schubbeanspruchung bei gleicher Beanspruchungsenergie festgestellt. Das bedeutet für die Prallbeanspruchung, dass der schiefe Stoß für den Partikelbruch energetisch günstiger ist als der senkrechte Stoß.

Über den qualitativen Einfluss der Partikelgröße und der Beanspruchungsgeschwindigkeit auf das Bruchverhalten unterschiedlicher Materialien wird von mehreren Autoren berichtet [16, 24, 29, 51, 96, 139, 145]. Zur Beurteilung der Materialreaktion auf die Beanspruchung werden die Bruchwahrscheinlichkeit und die Bruchfunktion ermittelt. Die Bruchwahrscheinlichkeit wird als der Anteil der bei einer bestimmten Beanspruchung gebrochenen Partikeln definiert, während die Bruchfunktion die Partikelgrößenverteilung der Bruchstücke darstellt. Die Bestimmung der Bruchwahrscheinlichkeit setzt voraus, dass die Partikeln nach der Beanspruchung einzeln ausgewertet werden. Um diesen enormen experimentellen Aufwand zu reduzieren, wird oft stattdessen der Bruchanteil bestimmt. Dieser gibt den Massenanteil an Partikeln an, der nach einer bestimmten Beanspruchung kleiner ist als die Ausgangspartikelgröße. Im Fall einer engen Ausgangsfraktion geht der Bruchanteil in die Bruchwahrscheinlichkeit über [129].

Unabhängig von der Beanspruchungsart wird von allen Autoren festgestellt, dass die volumenspezifische Energie, die für den Bruch benötigt wird, mit abnehmender Partikelgröße ansteigt. Ein wichtiger Befund der Untersuchungen an Einzelteilchen ist, dass selbst spröde Materialien wie Glas sich mit abnehmender Partikelgröße zunehmend plastisch verformen [34]. Das Verformungs- und Bruchverhalten von Materialien, die visko-elastische Materialeigenschaften aufweisen, wird am Beispiel von PMMA eingehend in [127] diskutiert.

Der Einfluss der Beanspruchungsenergie und der Ausgangspartikelgröße auf das Zerkleinerungsergebnis bei der Einzelkornzerkleinerung wird im überwiegenden Teil der Arbeiten meist qualitativ anhand der Partikelgrößenverteilung des Produkts und der Bruchbilder der zerstörten Partikel diskutiert. In der Regel werden zur mathematischen Beschreibung der Bruchwahrscheinlichkeit und der Bruchfunktion empirische Gleichungen aufgestellt, die an experimentelle Ergebnisse angepasst werden. Eine Übertragung dieser Gleichungen auf andere Betriebs- und Beanspruchungsbedingungen ist somit oft nicht möglich.

Im Bereich des Abriebs in Folge von Prallbeanspruchung gelingt es Ghadiri und Zhang [43, 169] einen Ansatz herzuleiten, der das Abriebsverhalten mit kontinuumsmechanischen Größen verknüpft und dabei den Einfluss von Materialparametern und Beanspruchungsbedingungen getrennt berücksichtigt. Ansätze, das Zerkleinerungsverhalten eines Materials mit seinen mechanischen Materialeigenschaften zu verknüpfen, finden sich in den Arbeiten von Rumpf [111] und Weichert [160]. Rumpf [111] beschreibt das Bruchverhalten unterschiedlicher Materialien mittels eines Satzes dimensionsloser Kennzahlen. Weichert [160] geht einen anderen Weg und führt die von Weibull [159] entwickelte Wahrscheinlichkeitsverteilung zur Beschreibung der Bruchwahrscheinlichkeit bei der Zerkleinerung ein. Diese Verteilung beruht auf dem Prinzip des schwächsten Gliedes in einer Kette und beschreibt die Versagenswahrscheinlichkeit für verschiedene Problemstellungen.

Aufbauend auf den oben aufgeführten Arbeiten von Rumpf und Weichert leitet Vogel [155] eine Berechnungsgleichung für die Bruchwahrscheinlichkeit prallbeanspruchter Partikeln her. Damit können zum ersten Mal bruchmechanische Betrachtungen mit dem Zerkleinerungsverhalten quantitativ verknüpft werden. Dabei werden die Einflüsse der Beanspruchungsbedingungen, d.h. der Maschinenfunktion, und der Material- bzw. Partikeleigenschaften getrennt erfasst. Der Ansatz für die Bruchwahrscheinlichkeit wird wie folgt formuliert:

$$S = 1 - \exp\left\{- f_{Mat} \cdot x \cdot k \cdot (W_{m,kin} - W_{m,min})\right\} \tag{2.1}$$

f_{Mat} ist ein Materialfaktor, der die Prallfestigkeit des Materials charakterisiert. k gibt die Anzahl der Beanspruchungen an, x ist die Partikelgröße, $W_{m,kin}$ ist die massenspezifische Zerkleinerungsenergie und $W_{m,min}$ stellt eine massenspezifische Energieschwelle dar. Für massenspezifischen Energien kleiner als $W_{m,min}$ findet keine Zerkleinerung statt. $W_{m,min}$ wird zusammen mit dem Materialparameter f_{Mat} durch Anpassung von Gl. (2.1) an experimentellen Daten ermittelt. Vogel multipliziert $W_{m,min}$ mit der Partikelgröße x. Das Produkt wird als Materialkonstante betrachtet. Die von Vogel eingeführten Parameter f_{Mat} und $xW_{m,min}$ beschreiben quantitativ das Zerkleinerungsverhalten eines Materials bezüglich der Bruchwahrscheinlichkeit und werden von Materialeigenschaften wie dem Elastizitätsmodul, der Bruchflächenenergie, und der Härte aber auch durch schwer zu bestimmende Parameter wie Fehlstellenverteilung oder durch die Partikelform bestimmt. f_{Mat} und $xW_{m,min}$ sind in erster Nährung umgekehrt proportional

zueinander, spröde Materialien beispielsweise sind durch große Werte von f_{Mat} und kleine Werte von $xW_{m,min}$ gekennzeichnet. Der Ansatz von Vogel ermöglicht es, die Bruchwahrscheinlichkeit aller Materialien durch eine einheitliche Masterkurve für alle eingesetzten Partikelgrößen darzustellen (Abb. 2.1).

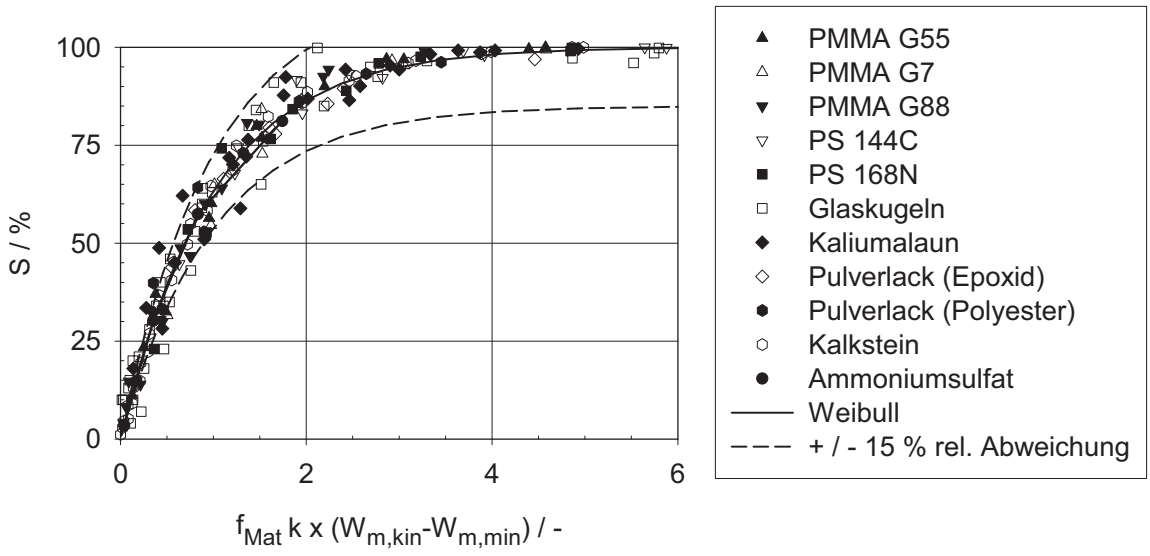

Abb. 2.1: Masterkurve für die Bruchwahrscheinlichkeit prallbeanspruchter Partikeln [154]

Die Gültigkeit des Ansatzes wird auch bei der Prallbeanspruchung von pharmazeutischen Pulvern im Partikelgrößenbereich von einigen zehn Mikrometern bestätigt [79]. Die Übertragbarkeit von Gl. (2.1) auf die Fragmentierung von nanoskaligen Agglomeraten wird in [133] diskutiert. Toneva und Peukert [149] zeigen, dass der Ansatz von Vogel auch auf andere Zerkleinerungsmechanismen, wie z.B. auf die Druck- und Fallkörperzerkleinerung übertragbar ist. Die Materialparameter f_{Mat} und $xW_{m,min}$ zeigen jedoch eine Abhängigkeit von der Beanspruchungsart.

Die Parameter f_{Mat} und $xW_{m,min}$ beeinflussen systematisch auch den Massenmedianwert der Bruchstückgrößenverteilung [154]. Aufbauend auf diese Erkenntnisse ziehen Meier und Peukert [80] beide Parameter zur Beschreibung der Bruchfunktion von pharmazeutischen Pulvern bei Bruchwahrscheinlichkeiten unter 90% heran. Die von ihnen vorgeschlagene Gleichung der Bruchfunktion stellt eine bimodale logarithmische Normalverteilung dar, bei der die Standardabweichungen der resultierenden Peaks und der Medianwert der gröberen Partikelgrößenverteilung eine Abhängigkeit von dem dimensionslosen Materialparameter $f_{Mat} \cdot x \cdot k \cdot (W_{m,kin} - W_{m,min})$ zeigen. Obwohl bei der Herleitung dieser Bruchfunktion die Annahme gleicher Bruchwahrscheinlichkeiten für alle Partikelgrößen zugrunde liegt, ist das die einzige bis jetzt bekannte Gleichung, die den Einfluss der bruchmechanischen Materialeigenschaften auf die Bruchstückgrößenverteilung berücksichtigt und nicht nur auf empirischen Korrelationen beruht.