

# Vielseitige Biominerale

Wie aus brüchigen Mineralen hochwertige Verbundmaterialien entstehen

Barbara Aichmayer und Peter Fratzl

Viele Organismen machen sich für den Aufbau ihrer Gewebe neben Proteinen und anderen biologischen Makromolekülen auch Minerale zunutze. Dabei ermöglicht die Kombination von spröden Mineralkristallen mit weichen Biopolymeren mechanisch belastbare, mineralisierte Gewebe, z. B. für ein funktionsfähiges Skelett. Die Art und Weise, wie die Komponenten zusammengefügt werden, entscheidet über die Eigenschaften der Gewebe. Und darin sind Lebewesen wahre Meister.

Lebewesen bilden Biominerale in vielfältigen Formen und Zusammensetzungen, deren Schönheit Naturforscher seit langem in ihren Bann zieht. Ein beeindruckendes Zeugnis dafür sind die bereits Ende des 19. Jahrhunderts erschienenen „Kunstformen der Natur“ des Potsdamer Zoologen Ernst Haeckel [1]. Etwa die Hälfte der bekannten Biominerale enthält Calcium, vor allem in Form von Calciumcarbonat oder -phosphat [2]. Darüber hinaus verwenden Organismen aber rund 60 weitere Minerale. Oft dienen Biominerale, im Tier- sowie im Pflanzenreich, als mechanische Verstärkung, die eine Stütz- oder Schutzfunktion erfüllt. Das Skelett und die Zähne von Wirbeltieren einschließlich uns Menschen enthalten Hydroxylapatit, ein Calciumphosphat. Muschelschalen (Abb. 1) bestehen aus Calciumcarbonat, das sich auch in vielen Exoskeletten von wirbellosen Tieren, wie Hummern oder Krabben, findet. Ein großer Teil des in unseren Ozeanen schwebenden Planktons besteht aus einzelligen Kieselalgen, die eine gläserne Schale aus Siliziumdioxid umgibt. Pflanzliche Biominerale gibt es auch an Land, z. B. in den besonders widerstandsfähigen Schachtelhalmen oder in Weizengrannen, deren glasverstärkte feine Härchen den Weizensamen helfen, sich in der Erde zu vergraben.

Neben der mechanischen Stabilität nützen Lebewesen weitere physikalische Eigenschaften von Biomineralen. So navigieren magnetotaktische Bakterien mithilfe von speziellen Organellen im Erdmagnetfeld. Diese Magnetosomen enthalten magnetische Teilchen, die meist aus Eisenoxid in Form von Magnetit bestehen. Die Bakterien optimieren die 30 bis 140 nm großen Teilchen so, dass jeder der kleinen Magnete nur über eine einzige magnetische Domäne verfügt. Das magnetische Dipolmoment ist typischerweise durch eine lineare Aneinanderreihung der Magnetosomen



Georg Oleschinski, Uni Bonn

Abb. 1 Das Perlmutter dieser Muschelschale besteht aus unzähligen Mineralkristallen aus Aragonit (einem Polymorph von Calciumcarbonat). Durch ausreichende

Zähigkeit bei gleichzeitiger Härte bieten die Schalen ihren Bewohnern hervorragenden Schutz.

maximiert (Abb. 2), wodurch sich diese hervorragend als magnetischer Sensor eignen [3].

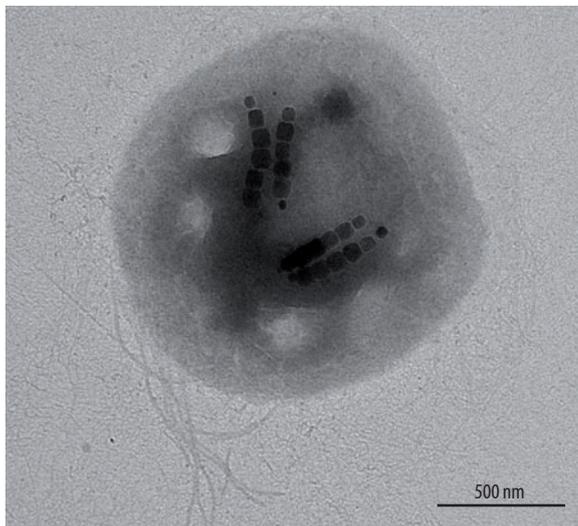
Biominerale können auch optische Funktionen erfüllen. Die Skelette von Schlangensterne enthalten z. B. Mikrolinsen, die das Licht auf dem Weg zu speziellen Photorezeptoren bündeln [4]. Diese Linsen bestehen erstaunlicherweise aus Calcit, einem doppelbrechenden Mineral, das jeden Lichtstrahl in zwei Teilstrahlen zerlegt. Daher ist Calcit eigentlich denkbar schlecht zum Bündeln von Licht geeignet. Lebewesen

## KOMPAKT

- Im Zuge der Evolution haben Organismen gelernt, zunächst minderwertig erscheinende Minerale durch die richtige Struktur und Anordnung für anspruchsvolle Aufgaben einzusetzen.
- Knochen und Muschelschalen erfüllen so gut ihre Funktion, weil ihre Struktur auf allen Ebenen optimiert ist. Mineralische und organische Bestandteile sind auf einer Skala von Nanometern miteinander verflochten.
- Sehr bruchfeste makroskopische Materialien wie Knochen entstehen z. B. durch das Verkleben von nanometerdicken, sehr festen Mineralplättchen mit weichen organischen Schichten.

Dr. Barbara Aichmayer und Prof. Dr. Peter Fratzl, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Abteilung Biomaterialien, Wissenschaftspark Potsdam-Golm, 14424 Potsdam

**Abb. 2** Eine magnetotaktische Bakterie unter dem Transmissionselektronenmikroskop. Aneinandergereihete Nanopartikel aus Magnetit (schwarz) dienen als magnetischer Sensor und ermöglichen die Navigation im Erdmagnetfeld.



müssen aber mit dem auskommen, was sie in ihrer Umgebung vorfinden und aufgrund ihrer evolutionären Vorgeschichte nützen können. So kommt es, dass Schlangensterne selbst aus Calcit bestens funktionierende Linsen bauen, indem sie diese in eine kristallographische Richtung orientieren, in der keine Doppelbrechung auftritt [4].

Diese Linsen sind nur eines von unzähligen bemerkenswerten Beispielen, die uns zeigen, wie Minerale durch die richtige Struktur und Anordnung anspruchsvolle Funktionen erfüllen können, auch wenn sie zunächst im Hinblick auf einen bestimmten Zweck ungeeignet erscheinen. Forscher untersuchen daher die komplex aufgebauten Strukturen von Biomineralen und versuchen, den Zusammenhang mit den Eigenschaften und Funktionen zu verstehen. Die so gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen Konzepte für neue biologisch inspirierte mineralhaltige Verbundwerkstoffe. Insbesondere zeigt die Natur, wie sich besonders steife und gleichzeitig zähe sowie relativ leichte Materialien entwickeln lassen. Mögliche Anwendungsgebiete für derartige Materialien sind breit gefächert und reichen von besonders verschleißfähigen Beschichtungen bis hin zu Konstruktionswerkstoffen für den Brückenbau. Um derartige biomimetische Werkstoffe herstellen zu können, gilt es zu verstehen, wie Biominerale wachsen.

Im Gegensatz zu geologischen Mineralen, die oft bei hohen Temperaturen und Umgebungsdrücken entstehen, bilden sich biologische Minerale unter vergleichsweise moderaten Bedingungen. In einer physiologischen, wässrigen Umgebung regeln Organismen die Temperatur und die chemischen Bedingungen wie den pH-Wert und weitere Ionenkonzentrationen präzise innerhalb wohl definierter Grenzen. Zudem wechselwirken Proteine und andere organische Moleküle mit den Mineralkristallen während deren Bildung. Oft entsteht zunächst ein organisches Grundgerüst als eine Art Schablone für die spätere Mineralisation. Entscheidend bei dieser Bildung ist die Selbstassoziation, bei der sich zunächst ungeordnete Bausteine in eine für sie energetisch vorteilhaftere, geordnete Struktur umlagern, z. B. in ein Netzwerk von Fasern. Die wesentliche

Rolle spielen dabei Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrücken oder elektrostatische Wechselwirkungen. Derart entstandene organische Strukturen geben bei einer anschließenden Mineralisation die Form der eingelagerten Mineralkristalle und deren Anordnung vor. Zusätzlich beeinflussen aktive organische Oberflächen die Keimbildung und Orientierung des Minerals gezielt [5].

Ein anschauliches Beispiel ist der Knochen, bei dem Nanokristalle aus Hydroxylapatit in ein zuvor gebildetes Gerüst aus Kollagenfasern eingelagert werden. Ausgehend von speziellen Lücken innerhalb der Proteinfasern bildet das Mineral Plättchen, die sich bevorzugt in Richtung der Faserachse des Kollagens ausrichten. Der vollständig mineralisierte Knochen besteht etwa zur Hälfte aus Mineral [5]. Sogar der Zahnschmelz mit einem Mineralanteil von über 95 Prozent entsteht in einer organischen Matrix. Diese besteht größtenteils aus Amelogenin-Proteinen, die über Selbstassoziation kettenförmige Strukturen aus oblatförmigen Bausteinen bilden [6]. Anders als beim Knochen verbleiben die organischen Bestandteile allerdings nur zu einem sehr geringen Anteil im Gewebe und werden parallel zur Mineralisation wieder abgebaut. Zurück bleibt eine regelmäßige Struktur aus parallel angeordneten Bündeln von länglichen Hydroxylapatit-Kristallen.

Hydrophile Proteine, die bei der Biomineralisation in Lösung bleiben, wirken sich u. a. auf die Kristallstruktur des entstehenden Minerals aus. Organische Makromoleküle lassen sich sogar als Defekte in das ionische Gitter von Mineralkristallen einschließen. Eine besondere Bedeutung kommt amorphen Mineralphasen zu [7]. So ermöglichen es amorphe Vorstadien, komplexe abgerundete Formen wie jene der Linsen in Schlangensternen zu bilden. Bei der Ausbildung des Skeletts von Seeigeln spielt die Kristallisation über mesoskopisch strukturierte Kristalle eine Rolle. Diese Mesokristalle bestehen aus perfekt ausgerichteten NanoBausteinen [8].

## Beinhart, aber zäh

Natürliche mineralisierte Gewebe wie Muschelschalen, Zahnschmelz oder Knochen haben aufgrund ihrer komplexen, angepassten Struktur viel bessere Eigenschaften als ihre Bestandteile. Meist sind sie hierarchisch strukturiert, d. h. ihre Struktur ist auf verschiedenen Größenskalen ineinander verschachtelt.

Ein gutes Beispiel dafür ist der Knochen. Der Schaft des menschlichen Oberschenkelknochens (**Abb. 3a**) ist röhrenförmig und erreicht somit die erforderliche Biegesteifigkeit bei einem geringeren Gewicht als eine Struktur mit vollem Querschnitt. Das Innere des Oberschenkelhalses und Hüftkopfes enthält eine schaumartige (trabekuläre) Knochenstruktur (**Abb. 3b**). Die Trabekel passen sich ebenso wie die darin enthaltenen mineralverstärkten Fasern in ihrer Anordnung und Orientierung der Belastungssituation an und bilden trotz des wenigen Knochenmaterials eine optimale

Verstärkung. Im lebendigen Knochen füllen Blutgefäße und Knochenmark die Hohlräume im Inneren des Schaftes und zwischen den Trabekeln. Neben ihrer mechanischen Funktion erfüllen unsere Knochen viele biologische Aufgaben wie z. B. die Bildung von Blutzellen. Im kompakten, sog. kortikalen Knochen im Randbereich des Schaftes erkennt man die zylinderförmigen Grundbausteine der Knochensubstanz, die Osteone. In ihrem Zentrum verlaufen Haverssche Kanäle für Blutgefäße. Eine spiralenförmige, sich kontinuierlich leicht verdrehende, lamellenartige Struktur umgibt diese Kanäle (Abb. 3c, d) [9]. Diese Anordnung kann sich durch Scherbewegungen verformen und schützt die Blutgefäße vor Schädigungen durch Sprödbruchversagen der sie umgebende Kanäle im Knochen. Die Lamellen (Abb. 3e) sind aus Faserbündeln aufgebaut, die aus mit Mineralplättchen verstärkten Kollagenfasern (Abb. 3f–h) bestehen. Die Mineralplättchen folgen der Orientierung der Kollagenfasern.

Im Knochen, wie auch in den meisten anderen biomineralisierten Geweben, beginnt die Verflechtung der mineralischen und organischen Bestandteile auf einer Skala von Nanometern (Abb. 3h). Diese Nanostruktur wirkt einem erheblichen Nachteil von gewöhnlichen Mineralen entgegen. Diese weisen zwar einen sehr hohen Elastizitätsmodul und aufgrund der starken Bindungskräfte im Kristall auch eine hohe theoretische Festigkeit auf. Die tatsächliche Bruchfestigkeit liegt aber, wie in den meisten keramischen Materialien, weit unter dem theoretischen Wert. Sie wird maßgeblich von Defekten im Mineral bestimmt. Bei konstanter Belastung eines rissbehafteten Materials hängt es von der Größe des Risses ab, ob sich dieser spontan verlängert. Defekte, die kleiner als die

kritische Defektgröße  $a^*$  sind, stellen gemäß dem Griffith-Kriterium keine Gefahr dar, wobei  $a^*$  mit der Höhe der Belastung quadratisch abnimmt (Infokasten) [10]. Umgekehrt lässt sich aus dem Griffith-Kriterium die maximal zulässige Spannung bei einer gegebenen Defektgröße berechnen. Diese erreicht bei besonders kleinen Defektgrößen  $a^*$  im Bereich von etwa 30 nm die theoretische Festigkeit. Für kleinere Defekte übersteigt der berechnete Wert die theoretische Festigkeit, wodurch diese zum ausschlaggebenden Versagenkriterium wird. Somit erreichen Mineralpartikel mit einer Größe von rund 30 nm ihre theoretische Festigkeit, und (kleinere) Defekte werden unerheblich [11]. Numerische Berechnungen von Spannungsverteilungen an rissbehafteten Plättchen haben diese Abschätzung bestätigt. Bei Plättchen mit einer Dicke in der Größenordnung der kritischen Länge verteilt sich die Belastung gleichmäßig, sodass Defekte keine Rolle spielen [11].

### Gut verklebt

Nanometerdicke Mineralplättchen wie im Knochen sind also fest genug, müssen allerdings geeignet miteinander verbunden werden, damit ein makroskopisches Material entsteht. Eine besonders günstige und in vielen Biomineralen auftretende Variante ist das Stapeln von anisometrischen, plättchenförmigen Mineralteilchen in einer verschobenen Anordnung (Abb. 4a). Dünne organische Schichten verkleben die gestapelten Mineralkristalle miteinander. Die Mineralteilchen tragen primär eine mechanische Zugbelastung, wobei der organische Kleber die Last zwischen ihnen durch

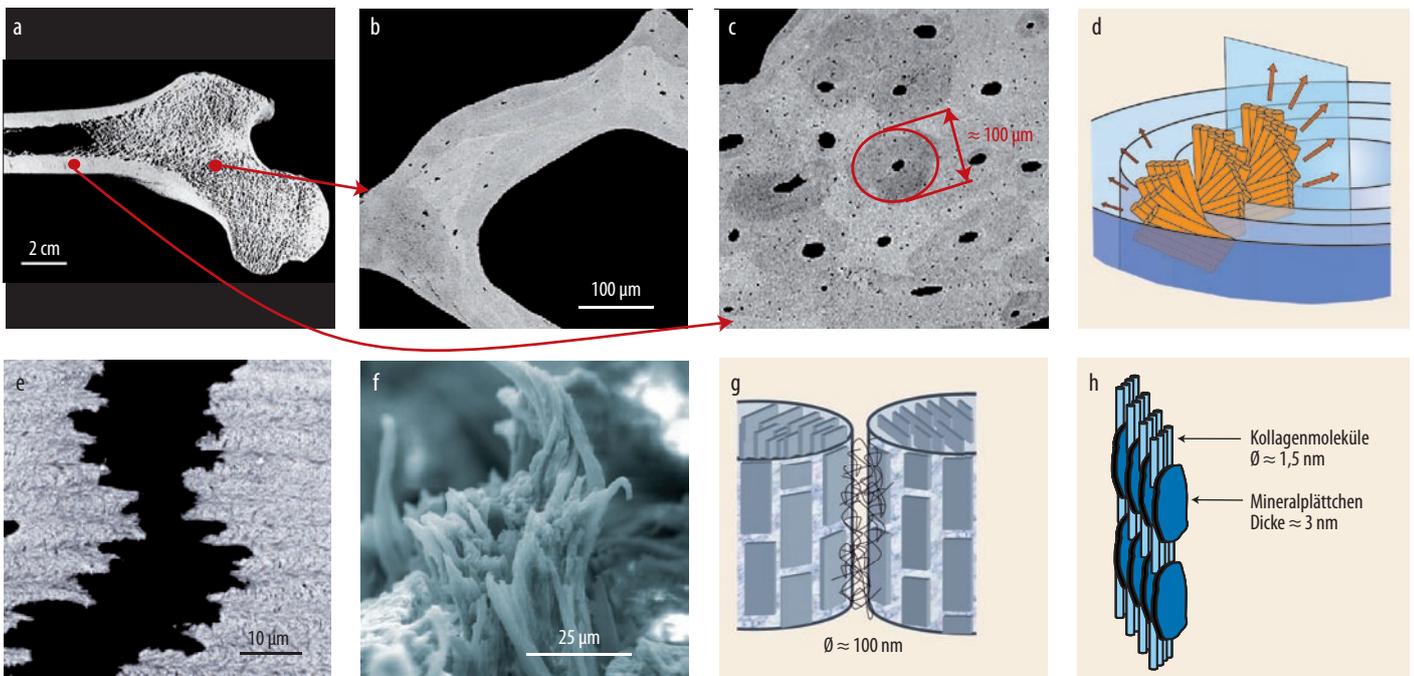
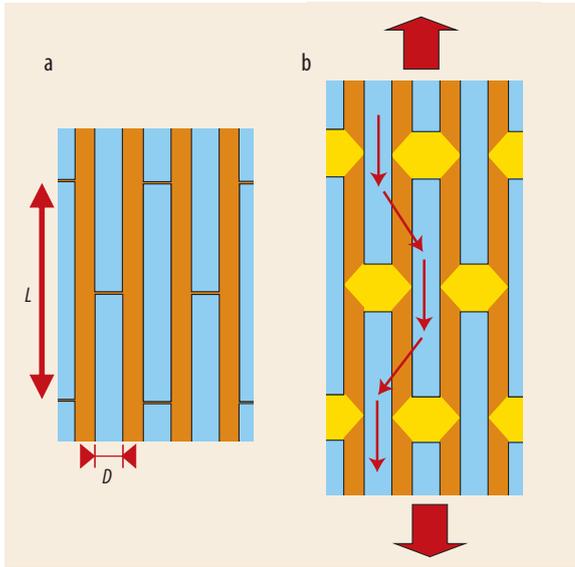


Abb. 3 Schaft, Hals und Gelenkkopf eines menschlichen Oberschenkelknochens besitzen eine hierarchische Struktur, die die Eigenschaften bestimmt (a). Typisch sind der trabekuläre (b) sowie der kortikale Knochen mit Osteonen (c). Die Orientierung der Fasern in der lamellaren Struktur um ein Osteon (d) führt zu einem für zähes Bruchverhalten typischen zer-

klüfteten Riss der Lamellen (e). Die Lamellen bestehen aus mineralisierten Fibrillen (f, g) und diese aus Kollagenmolekülen mit eingelagerten, plättchenförmigen Hydroxylapatitkristallen (h).

klüfteten Riss der Lamellen (e). Die Lamellen bestehen aus mineralisierten Fibrillen (f, g) und diese aus Kollagenmolekülen mit eingelagerten, plättchenförmigen Hydroxylapatitkristallen (h).



**Abb. 4** In Biomaterialien findet man oft versetzt angeordnete anisometrische Mineralteilchen (blau), die durch einen organischen Kleber (orange) miteinander verbunden sind (a). Bei mechanischer Zugbelastung überträgt der organische Kleber durch Scherung die Kraft zwischen den Mineralplättchen (b).

Scherung überträgt (Abb. 4b). Wie aber kann eine weiche Klebeschicht aus Polymer die Last von einem Plättchen zum nächsten übertragen? Wie eine Abschätzung des Elastizitätsmoduls  $E$  des Komposits zeigt, liegt der Trick in der Geometrie. Demnach hängt  $E$  mit dem Elastizitätsmodul  $E_m$  des Minerals und dem Schubmodul  $G_p$  des organischen Klebers zusammen über [9]:<sup>1)</sup>

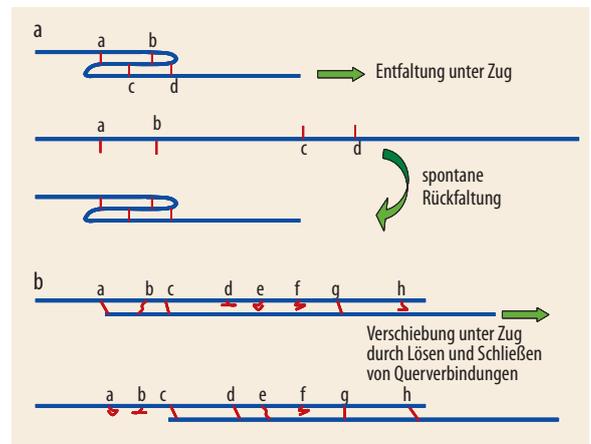
$$\frac{1}{E} = \frac{4(1 - \Phi)}{G_p \rho^2} + \frac{1}{\Phi E_m}, \quad (1)$$

wobei  $\Phi$  dem Volumenanteil des Minerals und  $\rho$  dem Verhältnis Länge zu Dicke  $L/D$  der Mineralteilchen (Aspektverhältnis) entspricht (Abb. 4a). Zunächst ist wesentlich, dass der Modul des Klebers  $G_p$  deutlich geringer ist als jener der Mineralpartikel  $E_m$ ; das Verhältnis  $E_m/G_p$  kann ohne weiteres 1000 betragen. Für einen etwa gleichen Volumenanteil von organischer und mineralischer Phase ( $\Phi = 1/2$ ) und vergleichbare Länge und Dicke der Partikel (d. h.  $\rho$  in der Größenordnung 1) zeigt Gl. 1, dass der Modul  $E$  des Verbunds viel näher an jenem des Polymers als des Minerals liegt. Die Vorteile der festen Plättchen bleiben also ungenutzt. Die Gleichung zeigt aber auch, dass ein großes Längen-zu-Dicken-Verhältnis die geringe Steifigkeit des Klebers kompensieren kann. In vielen biologischen Materialien, wie z. B. Knochen, ist  $\rho \approx 30$ . Da dieser Parameter quadratisch eingeht, lässt sich damit ein Faktor 1000 in der Steifigkeit kompensieren!

Ein anderes für Biomaterialien bedeutendes Prinzip beruht darauf, dass biologische Makromoleküle zwischen den steifen Partikeln große, zum Teil irreversible Deformationen erlauben. So können die langen Molekülketten eine knäuelartige Struktur bilden, wobei z. B. Wasserstoffbrücken, ionische oder organometallische Querverbindungen die Verschlaufungen stabilisieren. Diese Opferbindungen müssen aber schwächer sein als die kovalenten Bindungen im Rückgrat der kettenar-

tigen Protein- oder Polymerstruktur, sodass sie unter entsprechend starker Belastung reißen und die Molekülketten sich strecken können (Abb. 5a) [12]. Die bei dieser Verformung aufgebrachte Arbeit trägt erheblich zur Zähigkeit der Kompositstruktur bei. Oft lösen sich die Querverbindungen und strecken sich die Moleküle zumindest zum Teil reversibel. Geht die Belastung zurück, kann das Material daher wieder ausheilen (Abb. 5a). Lösen und schließen sich Querverbindungen, erlaubt dies neben einer derartigen viskoelastischen Verformung auch bleibende plastische Verformungen (Abb. 5b). Die Verbindungen müssen keineswegs regelmäßig angeordnet sein, wie ein Modell aus steifen Elementen, die über mehrfach geladene Ionen reversibel miteinander verbunden sind, gezeigt hat. Im Gegenteil, erst eine zufällige Anordnung führt zu einer größeren plastischen Verformung [13].

Lebewesen begnügen sich jedoch nicht mit einer derartig verklebten Nanostruktur aus Mineralteilchen, sondern strukturieren ihre Biomaterialien meist auf größeren Längenskalen. Dafür gibt es gute Gründe, wie u. a. ein vereinfachtes Modell zeigt. Eine nach dem Prinzip der Selbstähnlichkeit aufgebaute, verschachtelte hierarchische Kompositstruktur, die auf der kleinsten Ebene aus Mineralteilchen entsprechend der Dicke von etwa 30 nm besteht, ist unempfindlich gegenüber Rissen jeder Größe bis hinauf zur makroskopischen Ebene [14]. Aus der Materialphysik sind zudem viele strukturabhängige zähigkeitssteigernde Mechanismen bekannt, die das Wachstum von Rissen in Biomaterialien wie Knochen auf verschiedenen Längenskalen durch Abschirmen der Rissspitze oder Dissipation von Verformungsenergie stoppen oder verzögern [15, 16]. Dazu zählen die Brückenbildung an den Rissflanken, Rissablenkung (Abb. 3e) und Rissverzweigung sowie die Ausbildung von Mikrorissen vor der Rissspitze und plastisches Fließen durch das oben beschriebene Konzept der Opferbindungen (Abb. 5).



**Abb. 5** Dank reversibel lösbarer Querverbindungen in organischen Klebern können sich biomaterialisierte Strukturen verformen. Wenn sich verschlaufte Makromoleküle entfalten und zurückfalten, dehnt sich die Struktur reversibel (a) [12]. Auch eine bleibende, plastische Verformung ist möglich, indem sich steife Elemente lösen, verschieben und wiederverbinden (b) [13].

<sup>1)</sup> Der Elastizitätsmodul  $E$  gibt den Zusammenhang an zwischen Zugspannung und Dehnung, der Schubmodul  $G$  den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherung bei elastischer Verformung.

## Zähes und Brüchiges aus dem Meer

Auch Muschelschalen haben erstaunliche mechanische Eigenschaften und verfügen ähnlich wie das Endoskelett der Wirbeltiere über eine Stütz- und Schutzfunktion. Sie bestehen aus Calciumcarbonat in Form der Polymorphe Calcit und Aragonit, wobei lösliche, hydrophile Proteine die Gitterstruktur steuern [17]. Der Mineralanteil liegt mit mindestens 95 Prozent deutlich über dem des Knochens. Der äußere besonders harte Teil von Muschelschalen besteht meist aus länglichen, prismenförmigen Calcitkristallen, der innere Bereich aus plättchenförmigen Aragonitkristallen. Diese sind über organische Substanzen aus Chitin und Proteinen miteinander verklebt und bilden, je nach Spezies in unterschiedlichen schicht-, säulen- oder ziegelwandartigen Anordnungen, das Perlmutt (Abb. 6). Dessen Zusammensetzung und struktureller Aufbau erlauben Verformungen und schützen die Muschelschale vor dem Zerschlagen. Die Zähigkeit, gemessen an der bis zum Bruchversagen aufgebrauchten Arbeit, übersteigt beim Perlmutt jene seiner organischen und mineralischen Bestandteile um rund eine Größenordnung [16]. Dafür sind ähnliche Prinzipien wie im Knochen verantwortlich, u. a. das Übertragen der Last zwischen den steifen Mineralplättchen mittels Scherung im organischen Kleber, die plastische Verformung innerhalb der organischen Komponente über Opferbindungen, Reibung zwischen den Mineralkristallen durch ihre raue Oberfläche, das Ablenken und Verzweigen von Rissen, die Ausbildung von Prozesszonen mit Mikrorissen und die Verformung einzelner Aragonitkristalle [16, 18]. Die Aragonitkristalle im Perlmutt sind mit einer Dicke von einigen Hundert Nanometern wesentlich größer als die nur zwei bis drei Nanometer dicken Hydroxylapatit-Kristalle im Knochen. Das ist im Übrigen der Grund, warum Perlmutt schimmert (Abb. 1). Bei der Reflexion von sichtbarem Licht, dessen Wellenlänge im Bereich der Mineralplättchendicke liegt, kommt es zu Interferenzeffekten, wobei je nach Einfallswinkel des Lichtes und Dicke der Aragonitkristalle unterschiedliche Farben verstärkt werden. Innerhalb der Kristalle verbirgt sich ein weiteres Strukturmerkmal des hierar-

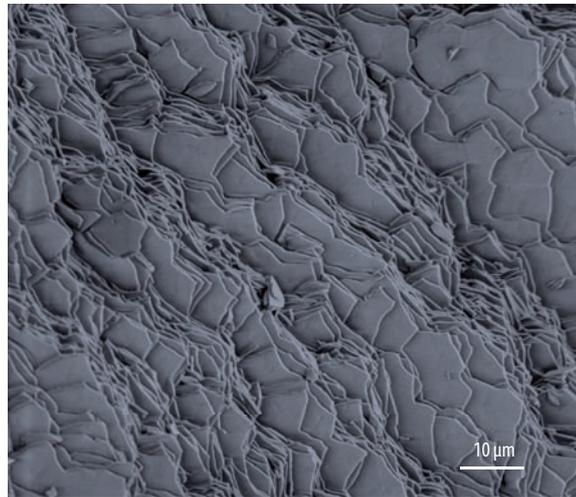


Abb. 6 Wie diese rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche vom Perlmutt einer Muschelschale zeigt, bestehen die einzelnen Lagen der laminartigen Struktur aus plättchenförmigen Aragonitkristallen.

chischen Aufbaus von Muschelschalen. Auf der Größenskala von nur wenigen Nanometern enthalten die Mineralkristalle organische Einschlüsse. Diese hängen nicht nur mit der Verformbarkeit der Mineralplättchen [18], sondern auch mit erheblichen Verzerrungen von deren Gitterstruktur [19] zusammen.

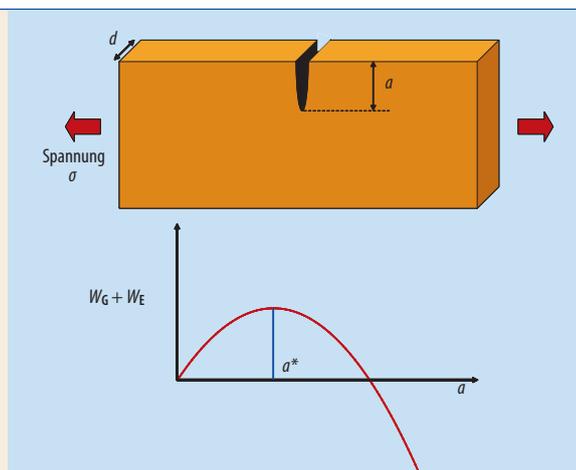
Einige Lebewesen machen sich hingegen kontrollierten Verschleiß zunutze. So haben Seeigel kontinuierlich nachwachsende Zähne, die sich bei ihrer Abnutzung von selbst schärfen. Auf diese Weise können sie sogar Kalkstein zermahlen, obwohl dieser genau wie ihre Zähne aus Calcit besteht. In den Seeigelzähnen bildet das Mineral platten- und nadelförmige Mikrokristalle, die sich beim Wachstum in eine bestimmte Richtung orientieren. Dabei greifen zwei Blöcke von Kristallen, die um wenige Grad zueinander verkippt sind, ineinander über. Der Bereich zwischen den Mikrokristallen ist mit besonders steifen und harten Nanokristallen aus stark Magnesium-haltigem Calcit gefüllt. Durch diese komplexe Struktur brechen Seeigelzähne kontrolliert und nicht wie gewöhnliche Mineralkristalle entlang einer großen glatten Spaltbruchfläche. Die abwechselnde und nur leicht abweichende

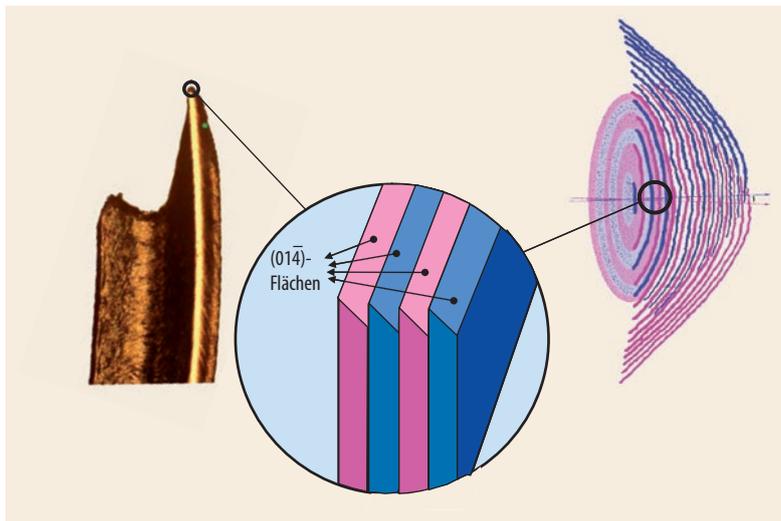
### DAS GRIFFITH-MODELL ZUR RISSAUSBREITUNG

Für ein sprödes Material unter einer konstanten Zugspannung von  $\sigma$  schätzte Alan A. Griffith die Größe eines kritischen Defekts ab, indem er die bei Rissfortschritt neu geschaffene Grenzflächenenergie  $W_G = 2 d a \gamma$  (wobei  $\gamma$  der spezifischen Grenzflächenenergie entspricht) mit der gewonnenen elastischen Energie  $W_E = - a^2 \pi d \sigma^2 / (2 E_m)$  verglich [10].  $E_m$  ist der Elastizitätsmodul des Materials. Die Gesamtenergie  $W_G + W_E$  steigt zunächst mit der Risslänge  $a$  an (Abb.). Oberhalb einer kritischen Größe  $a^*$  fällt jedoch die Energie mit steigender Defektgröße, und der Riss kann wachsen. Die kritische Defektgröße entspricht dem Maximum der Gesamtenergie in Funktion von  $a$ :

$$a^* \approx a \frac{E_m \gamma}{\sigma^2}$$

Die Konstante  $a$  hängt von der Geometrie des Defekts und der Belastungsrichtung ab. Im Beispiel rechts ist  $a = 2/\pi$ .





**Abb. 7** Seeigelzähne bleiben beim Verschleiß scharf, ohne dass sich Risse durch den ganzen Zahn ausbreiten. Ursache ist das Ineinandergreifen von zwei Blöcken aus Calcitkristallen (rot und blau), deren

Orientierung sich nur um wenige Grad unterscheidet. Die Zähne brechen entlang der eingezeichneten  $(01\bar{4})$ -Spaltbrüchebenen des Calcits kontrolliert ab.

Orientierung der Calcitkristalle sorgt dafür, dass durch Spaltbruch der einzelnen Kristalle eine Oberfläche mit einer periodischen Rauigkeit aus geradezu atomar scharfen Kanten entsteht (**Abb. 7**) [20].

### Neue Wege dank Biomineralen

Die aus der Grundlagenforschung an Biomineralen gewonnenen Erkenntnisse lassen sich u. a. dazu nutzen, biomimetische Werkstoffe herzustellen. Gerade das Beispiel des Perlmutter hat unzählige neue Entwicklungen inspiriert. So ist es gelungen, nach seinem Vorbild besonders zähe und steife Verbundwerkstoffe aus Aluminiumoxid und Polymeren zu erzeugen, deren mechanische Eigenschaften jene von herkömmlichen (metallischen) Aluminiumlegierungen überragen und diese zukünftig für so manche Anwendung als Konstruktionswerkstoff ersetzen könnten [21]. Darüber hinaus zeigt die Biomineralisation völlig neue Wege, um selbst die atomare Struktur von Mineralen rein durch die Wechselwirkung mit organischen Molekülen gezielt zu beeinflussen. So ist es z. B. in Zukunft denkbar, mithilfe organischer Zusätze nicht nur metastabile Mineralphasen herzustellen, sondern sogar die Gitterkonstanten von Mineralen und somit deren optische und elektronische Eigenschaften mittels organischer Einschlüsse einzustellen.

Nicht zuletzt trägt die Forschung an Wachstum, Struktur und Funktion von Biomineralen wesentlich dazu bei, bessere medikamentöse Behandlungen von Krankheiten wie Osteoporose und unterstützende Maßnahmen zur optimalen Ausheilung von Knochenbrüchen zu entwickeln. Es gibt also viele Gründe, warum die Biomineralisation ein interessantes Forschungsgebiet für immer mehr Wissenschaftler, darunter auch viele Materialphysiker, darstellt.

Wir danken Damien Faivre, Anna Schenk und Christoph Gilow für die in den Abbildungen 2 und 6 gezeigten Aufnahmen. Zudem bedanken wir uns bei allen Wissenschaftlern, die durch ihre Forschungsarbeit diesen Überblick erst ermöglicht haben. Unser Dank gilt besonders unseren Kooperationspartnern: Wolfgang Wagermaier, Richard Weinkamer und Helmut Cölfen (Potsdam), Paul Roschger und Herwig Peterlik (Wien), Ingomar Jäger, Oskar Paris und Markus Hartmann (Leoben), Huajian Gao, Joanna Aizenberg und Henry Margolis (Boston), Himadri Gupta (London), Rivka Elbaum, Steve Weiner und Lia Addadi (Rehovot), Boaz Pokroy und Emil Zlotoryabko (Haifa), Yurong Ma (Beijing) und vielen anderen.

### Literatur

- [1] E. Haeckel, Kunstformen der Natur, Verlag des Bibliographischen Instituts, Leipzig und Wien (1899)
- [2] H. A. Lowenstam und S. Weiner, On Biomineralization, Oxford University Press, New York (1989)
- [3] D. Faivre und D. Schuler, Chemical Reviews **108**, 4875 (2008)
- [4] J. Aizenberg et al., Nature **412**, 819 (2001)
- [5] S. Mann, Biomineralization. Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry, Oxford University Press, New York (2001)
- [6] B. Aichmayer et al., Biomacromolecules **11**, 369 (2010)
- [7] L. Addadi, S. Raz und S. Weiner, Adv. Mat. **15**, 959 (2003)
- [8] H. Cölfen und M. Antonietti, Mesocrystals and Nonclassical Crystallization, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (2008)
- [9] P. Fratzl und R. Weinkamer, Progress in Materials Science **52**, 1263 (2007)
- [10] M. F. Ashby und D. R. H. Jones, Engineering Materials 1. An Introduction to Properties, Applications and Design, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford (2005)
- [11] H. J. Gao et al., PNAS **100**, 5597 (2003)
- [12] G. E. Fantner et al., Biophysical Journal **90**, 1411 (2006)
- [13] M. A. Hartmann und P. Fratzl, Nano Letters **9**, 3603 (2009)
- [14] H. M. Yao und H. J. Gao, International Journal of Solids and Structures **44**, 8177 (2007)
- [15] P. Fratzl, Nature Materials **7**, 610 (2008)
- [16] M. E. Launey und R. O. Ritchie, Adv. Mat. **21**, 2103 (2009)
- [17] A. M. Belcher et al., Nature **381**, 56 (1996)
- [18] X. D. Li, Z. H. Xu und R. Z. Wang, Nano Letters **6**, 2301 (2006)
- [19] B. Pokroy et al., Nature Materials **3**, 900 (2004)
- [20] Y. R. Ma et al., PNAS **106**, 6048 (2009)
- [21] E. Munch et al., Science **322**, 1516 (2008)

### DIE AUTOREN

**Barbara Aichmayer** studierte Werkstoffwissenschaften an der Montanuniversität in Leoben, Österreich. Für außerordentliche Studienleistungen erhielt sie den Rektor-Platzer-Ring der Montanuniversität. Im Rahmen ihrer Promotion untersuchte sie die Abscheidung metallischer Nanopartikel auf biologischen Substraten. Seit 2005 erforscht sie am MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam Biominerale und bioinspirierte Komposit- und Hybridmaterialien.



**Peter Fratzl** (FV Metall- und Materialphysik) ist Direktor am MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung und Honorarprofessor an der Humboldt-Universität Berlin und der Uni Potsdam. Nach seinem Studium in Paris erwarb er 1983 ein Doktorat in Physik an der Uni Wien. Bevor er 2003 nach Potsdam ging, war er Assistent und Professor an den Universitäten Wien und Leoben sowie Direktor des Erich-Schmid-Instituts für Materialwissenschaft der Österreichischen Akademie der Wissenschaften. 2008 erhielt Fratzl den Max-Planck-Forschungspreis der Humboldtstiftung und 2010 den Leibnizpreis der DFG.

