

Beziehung zwischen Struktur und Bruchzähigkeit von Holzzellwänden

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
„Doctor rerum naturalium“
der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm ProPhys
der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Mona-Christin Maaß

aus Gehrden (Region Hannover)

Göttingen, 2020

Betreuungsausschuss

Prof. C. A. Volkert

Institut für Materialphysik

Georg-August-Universität Göttingen

Prof H. Militz

Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte

Georg-August-Universität Göttingen

Prof. P. Vana

Institut für Physikalische Chemie

Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referentin:

Prof. C. A. Volkert

Institut für Materialphysik

Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent:

Prof H. Militz

Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte

Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. P. Vana

Institut für Physikalische Chemie

Georg-August-Universität Göttingen

Prof. M. Seibt

IV. Physikalisches Institut

Georg-August-Universität Göttingen

Prof. G. Ohms

Fakultät Naturwissenschaften und Technik

Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst

Prof. C. Jooß

Institut für Materialphysik

Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 30.06.2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Bruchmodi	7
2.2	Linear-elastische Bruchmechanik	7
2.2.1	Energiefreisetzungsrate G	8
2.2.2	Spannungsintensitätsfaktor K	9
2.2.3	Äquivalenz von G und K	10
2.3	Elastisch-plastische Bruchmechanik	11
2.3.1	R -Kurve	11
2.3.2	Risspitzenaufweitung	12
2.4	Bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen in Materialien	13
2.4.1	Metalle	13
2.4.2	Keramiken	15
2.4.3	Polymere	15
2.4.4	Kompositwerkstoffe	15
2.5	Holzstruktur	16
2.5.1	Hierarchische Struktur von Holz	16
2.5.2	Kristallinität von Cellulose	19
2.5.3	Struktur von Reaktionsholz	19
2.6	Holzfeuchte	20
2.7	Klassifizierung von Rissen in Holz	20
2.7.1	Koordinatensysteme in Holz	20
2.7.2	Orientierung und Ausbreitungsrichtung von Rissen	22
2.7.3	Risspositionen innerhalb der Zellstruktur	22
2.8	Holzmodifizierung	23
3	Stand der Forschung	26
3.1	Zellwandstruktur	26
3.2	Schwachstellen der Zellstruktur & Zellwandstruktur	27
3.2.1	Zellstruktur	28
3.2.2	Zellwandstruktur	28
3.3	Bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen	29
3.3.1	Hierarchische Holzstruktur	29

3.3.2	Hierarchische Struktur anderer harter, biologischer Materialien .	31
3.4	Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Holzfeuchte	32
3.4.1	Einfluss der Holzfeuchte auf die Kristallinität	33
3.5	Holzmodifizierung	33
3.5.1	Thermische Holzmodifizierung	33
3.5.2	Chemische Holzmodifizierung mit DMDHEU	36
3.6	Aktuelle, experimentelle Methoden	39
3.6.1	Methoden zur Untersuchung der Zellwandstruktur	39
3.6.2	Methoden zur Untersuchung des Bruchverhaltens	40
4	Experimentelle Methoden	42
4.1	Verwendete Geräte	42
4.1.1	Schlittenmikrotom	42
4.1.2	FIB	42
4.1.3	TEM	43
4.1.4	EDX	44
4.1.5	XRD	44
4.1.6	REM	44
4.2	Probenmaterial	45
4.3	Probenpräparation	46
4.3.1	Mikrotom-Präparation	46
4.3.2	Modifizierung	46
4.3.3	Färbung mit KMnO_4 , Probenausrichtung und C-Beschichtung .	47
4.3.4	FIB-Präparation	47
4.4	Vorcharakterisierung der Proben	49
4.4.1	TEM	49
4.4.2	EDX	49
4.4.3	XRD	50
4.5	Versuchsaufbauten	50
4.5.1	Versuchsaufbau im TEM	50
4.5.2	Versuchsaufbau im REM	51
4.6	Durchführung der in-situ Bruchversuche	52
4.6.1	TEM	52
4.6.2	REM	53

5	Experimentelle Ergebnisse	55
5.1	Vorcharakterisierung der Proben	55
5.1.1	TEM - Naturbelassenes Holz	55
5.1.2	TEM - Modifiziertes Holz	59
5.1.3	TEM - Druckholz	60
5.1.4	EDX - DMDHEU-modifiziertes Holz	62
5.1.5	XRD - naturbelassenes Holz bei verschiedenen Holzfeuchten . .	63
5.2	In-situ TEM-Bruchversuche	66
5.3	In-situ REM-Bruchversuche	67
5.3.1	Naturbelassenes Holz	67
5.3.2	Naturbelassenes Holz - Variation der Rissausbreitungsrichtung .	72
5.3.3	Druckholz	74
5.3.4	Naturbelassenes Holz - Variation der Holzfeuchte	74
5.3.5	Thermisch modifiziertes Holz	75
5.3.6	DMDHEU-modifiziertes Holz	75
6	Diskussion	79
6.1	Zellwandstruktur: MFA in der S1 und S2 Schicht	79
6.2	Schwachstellen der Zellstruktur & Zellwandstruktur	82
6.2.1	TW-Bruch	82
6.2.2	IC-Bruch	83
6.2.3	IW-Bruch	83
6.3	Bruchfähigkeitssteigernde Mechanismen der Zellwand	90
6.3.1	Entlang der Zellen bzw. parallel zur Zelllängsachse	91
6.3.2	Entgegen den Zellen bzw. senkrecht zur Zelllängsachse	94
6.4	Vergleich mit Druckholz	97
6.5	Einfluss der Holzfeuchte	99
6.6	Einfluss der experimentellen Bedingungen	102
6.6.1	Proben	102
6.6.2	Versuchsaufbau	104
6.6.3	FIB-Schädigung	104
6.6.4	Schädigung durch den Elektronenstrahl	106
6.6.5	KMnO ₄ -Färbung	109
6.6.6	Limitierung auf 2D	109
6.7	Einfluss der Holzmodifizierung	110

6.7.1	Thermische Holzbehandlung	110
6.7.2	DMDHEU-Holzmodifizierung	113
7	Zusammenfassung	119
8	Ausblick	123
9	Anhang	142
9.1	Ergebnisse der in-situ REM-Bruchversuche	142
9.2	AFM	147
9.2.1	Funktionsweise	147
9.2.2	Probenmaterial, -präparation & Durchführung	148
9.2.3	Ergebnisse	149

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
CML	Compound Middle Lamella (umfasst Mittellamelle und Primärzellwand)
DMDHEU	Dimethylol-dihydroxy-ethylenurea
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
FIB	Focused Ion Beam Microscop (Ionenstrahlmikroskop)
IC-Bruch	Intercell (interzellulärer) Bruch
IW-Bruch	Intrawall (intrazellulärer) Bruch
MF	Mikrofibrille
MFA	Mikrofibrillenwinkel
REM	Rasterelektronenmikroskop
S1, S2, S3	Sekundärzellwand 1, Sekundärzellwand 2, Sekundärzellwand 3
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TW-Bruch	Transwall (quer durch die Zellwand) Bruch
WPG	Weight Percent Gain (Gewichtszunahme durch Holzmodifizierung)
XRD	X-Ray Diffractometer (Röntgendiffraktometer)

1 Einleitung

Holz wird seit Jahrtausenden als Werkstoff verwendet. Welch große Bedeutung es dabei für die Menschheit hatte, zeigt die Abstammung des Wortes „Material“ von lateinisch „materia“, welches u.a. Holz bedeutet. Heutzutage besticht Holz als Werkstoff durch Nachhaltigkeit und seine gute CO₂ Bilanz im Vergleich zu anderen Werkstoffen wie Stahl und Beton [1]. In Zeiten von wachsenden Klimabewegungen wie „Fridays for Future“ gewinnt es deshalb zunehmend an Interesse. So wurde 2019 im Journal „Science“ vorgeschlagen, dass weltweit eine Aufforstung auf einer Fläche so groß wie die USA möglich und ein effektives Mittel zur Klimarettung sei [2]. Nach der Aufforstung müssen die Wälder auch nachhaltig bewirtschaftet und genutzt werden. Dabei bietet die Rückbesinnung auf Holz als Werkstoff und die entsprechende Gestaltung des Lebenszyklus dieses Werkstoffes ebenfalls ein großes Potential, die weltweite CO₂ Emission und weitere Umweltschädigungen durch den Menschen zu reduzieren. Bspw. kann durch Anpassung der Wachstumszyklen der Bäume und Optimierung der Biodiversität eine maximale CO₂-Aufnahme angestrebt werden. Außerdem gibt es heutzutage großartige Holzmodifizierungsverfahren als umweltfreundliche Alternativen zum Einsatz von Bioziden, die nicht nur die Lebensdauer von Holz als Werkstoff und folglich die CO₂-Bindungsdauer erhöhen, sondern auch einheimische Holzarten konkurrenzfähiger mit Tropenhölzern machen. Am Ende seines Lebenszyklus kann Holz im Optimalfall recycelt werden oder andernfalls noch zur Erzeugung elektrischer Leistung und Fernwärme genutzt werden, wobei das gebundene CO₂ dann wieder emittiert wird. Die Emission der zusätzlich entstehenden, potentiell gesundheitsschädlichen und umweltschädigenden Abgase können dabei durch die Verwendung von umweltfreundlichen Holzmodifizierungen und durch eine möglichst vollständige Verbrennung sowie Abgasfilterung minimiert werden. Die zurückbleibenden Aschen können für die Rückführung in den Wald aufbereitet werden [3, 4, 5].

Holz als Werkstoff zeichnet sich aber nicht nur durch seine vergleichsweise gute Ökobilanz aus, sondern seine guten mechanischen Eigenschaften machen es auch zu einem idealen Strukturstoff. So wurde 2018 im Journal „Nature“ veröffentlicht, dass Holz nach dem Herauslösen von einigen Holzpolymerbestandteilen – Ligninen sowie Hemicellulosen – und nach dem Verdichten eine spezifische Zugfestigkeit von $422.2 \pm 36.3 \text{ MPa cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufweist, welche sogar höher als die von HSSS-Stahl (engl. high-specific-strength steel) und von besonders leichten Titanlegierungen (Ti₆Al₄V) ist [6]. Naturbelassenes Holz

hat aber auch gute mechanische Eigenschaften wie etwa eine Bruchzähigkeit von ca. 10 kJ m^{-2} . Diese ist immerhin vergleichbar mit der von Aluminiumlegierungen [7, 8]. Die Besonderheit von Holz im Vergleich zu anderen Materialien ist dabei, dass Holz trotz seiner hohen Bruchzähigkeit eine geringe Dichte hat. Die Natur hat also bei minimalem Materialaufwand und dadurch einer geringen Masse eine hohe Funktionalität geschaffen, so dass Bäume z.B. starke Krafteinwirkungen durch Windböen unbeschadet überstehen können. Noch faszinierender wird es, wenn man bedenkt, dass Holz organischer Natur ist und damit wie z.B. Zucker fast ausschließlich aus C-, H-, O-Atomen bzw. aus Polymeren aufgebaut ist, welche als Materialklasse vergleichsweise schlechte mechanische Eigenschaften haben [8]. Für die hohe Bruchzähigkeit von Holz ist daher vor allem seine besondere, hierarchische Holzstruktur und die funktionelle Anpassung der Natur auf allen hierarchischen Ebenen verantwortlich [9, 7]. Die hierarchische Struktur umfasst dabei die Struktur der Jahresringe bis hin zur molekularen Struktur und Längenskalen von einigen Metern bis hin zu wenigen Ångström. Die Struktur ist auch der Grund für die Anisotropie der Bruchzähigkeit. Entgegen den Holzzellen ist sie 10x größer als entlang der Holzzellen, weshalb Holz beim Holzhacken auch entlang dieser Richtung gespalten wird [10]. Nach aktuellem Stand der Forschung tragen Mechanismen auf der Mikrometerskala und größeren Skalen zu der hohen Bruchzähigkeit von Holz bei [11, 12, 7]. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass es auf den kleineren, hierarchischen Strukturebenen von Holz auch solche Mechanismen gibt, die aufgrund der technischen Entwicklung im Bereich der Mikroskopie nun auch erforscht werden können.

In dieser Arbeit ist es gelungen, Risse in den Zellwänden von Holz zu initiieren und deren Ausbreitung in-situ im Elektronenmikroskop zu beobachten und damit Einblicke in mikro- bis nanometergroße Bruchmechanismen zu bekommen. Möglich war das durch die Probenpräparation mit einem Ionenstrahlmikroskop, die in der Holzforschung bisher noch fast gar nicht genutzt wurde und neue Forschungswege eröffnet. Sie hat eine für makroskopische Bruchversuche typische Probengeometrie auf der Mikro- bis Nanometerskala ermöglicht. Dabei waren die Proben gleichzeitig auch noch dünn genug, um die Nanostruktur der Zellwände vor dem Bruchversuch mit einem Transmissionselektronenmikroskop aufzulösen und so den Zusammenhang zwischen den Bruchmechanismen und der Nanostruktur zu untersuchen.

Die erste Forschungsfrage dieser Arbeit ist, mit Hilfe welcher Bruchmechanismen die Struktur die relativ hohe Bruchzähigkeit der Zellwand verursacht und wie die hierarchische Strukturebene der Zellwand dadurch zu der hohen makroskopischen Bruch-

zähigkeit von Holz beiträgt. Die Zellwand hat senkrecht zu der Zelllängsachse eine Bruchzähigkeit von etwa 4 kJ m^{-2} [13, 14]. Aus dem Verständnis der Natur können anschließend Strategien für das Design neuer Materialien abgeleitet werden [15]. Die Erforschung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung in dieser Arbeit könnte die Grundlage für die Weiterentwicklung von Materialien sein, die wie Holz einen guten Kompromiss zwischen Bruchzähigkeit und Festigkeit bieten. Beide Eigenschaften sind für Strukturwerkstoffe wichtig, trotzdem haben die meisten Materialien entweder eine hohe Bruchzähigkeit oder eine hohe Festigkeit, aber nicht beides [16]. Die Nanostruktur von Holz bietet ein großes Potential für die Weiterentwicklung von Faserverbundwerkstoffen, da sie ähnlich wie diese aus steifen, festen Fasern und einer deutlich weniger steifen und festen Matrix aufgebaut ist. Die Zellstruktur von Holz auf der Mikro- bis Millimeterskala hat bereits zur Entwicklung neuer Materialien inspiriert. Bei den sogenannten „sandwich panels“ besteht der Kern wie annähernd auch die Zellstruktur von Holz aus einer honigwabeförmigen Struktur. Diese ermöglicht gute mechanische Eigenschaften bei einer geringen Masse. Aus diesem Grund haben Materialien der Luft- und Raumfahrt diese Struktur [17, 18]. Außerdem bestehen deshalb Helme daraus. Für den Bruch der Helme ist dadurch im Vergleich zu anderen Materialien gleicher Dichte sehr viel Energie in Relation zur Bruchoberfläche notwendig [19, 20].

Wie wichtig ganz allgemein ein grundlegendes Verständnis des Bruchverhaltens von Strukturstoffen wie Holz ist, zeigt das Beispiel der Liberty-Schiffe im zweiten Weltkrieg, welche durch Stahlversprödung bei tiefen Temperaturen ohne Vorwarnung in zwei Teile gebrochen sind. Aus diesem Grund wird die erste Forschungsfrage um die Frage nach einem Zusammenhang zwischen der Schwachstelle und der Struktur von Holz bzw. Holzzellwänden ergänzt.

Die zweite Forschungsfrage bezieht sich auf die anfangs erwähnte Holzmodifizierung. Ungeschützt wird Holz relativ schnell von Pilzen und Insekten zersetzt, was unter dem Gesichtspunkt der Materialentsorgung ein Vorteil von Holz vor allem gegenüber den synthetischen Polymeren – umgangssprachlich als „Plastik“ bezeichnet – ist, aber für die Lebensdauer des Werkstoffes ein Nachteil. Um seine Dauerhaftigkeit zu erhöhen, wird Holz daher modifiziert. Der Nachteil dabei wiederum ist, dass bei einigen Holzmodifizierungsverfahren einige mechanische Eigenschaften des Holzes verschlechtert werden und Holz damit seine hervorragende Eignung als Strukturstoff verliert. Dahingehend müssen die Holzmodifizierungen durch entsprechende Forschung also noch weiter verbessert werden.

Das Wirkprinzip vieler Holzmodifizierungen beruht auf der Hydrophobierung bzw. Reduzierung der hygroskopischen Eigenschaft des Holzes und damit einer Erhöhung der Resistenz gegen Pilze [21]. Viele chemische Holzmodifizierungen beeinflussen daher die Hydroxylgruppen der Holzpolymere. Weit verbreitet ist bspw. die Verwendung von thermisch behandeltem Holz. Ein wichtiges Ziel neben dem Holzschutz ist dabei auch, umweltschädliche und gesundheitsgefährdende Emissionen wie z.B. Säure-Emissionen bei der Acetylierung der Hydroxylgruppen möglichst zu vermeiden [21]. Ein gutes Beispiel ist die Holzmodifizierung mit dem auch in der Textilindustrie verwendeten Dimethylol-dihydroxy-ethylenurea (DMDHEU), bei der DMDHEU in die Wände der Holzzellen eingebracht und dort polymerisiert wird, so dass die Holzpolymere vernetzt werden, das Holz aufquillt und im gequollenen Zustand fixiert wird [22]. Dadurch wird nicht nur die Hygroskopie von Holz reduziert, sondern gleichzeitig auch eine Verbesserung der Dimensionsstabilität erreicht [23]. Allerdings haben die DMDHEU-Holzmodifizierung und die thermische Behandlung eine Versprödung zur Folge [24, 25, 26]. Bei thermisch modifiziertem Holz wurde darüber hinaus eine Verschlechterung der Bruchzähigkeit gegenüber unmodifiziertem Holz festgestellt [27]. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit neben naturbelassenem Holz auch thermisch behandeltes und DMDHEU-modifiziertes Holz auf sein Bruchverhalten untersucht. Die Forschungsfrage dabei war, welche Auswirkungen die Holzmodifizierungen durch die dabei vorgenommene Veränderung der molekularen Struktur auf die Bruchzähigkeit haben. Daran anknüpfend könnte in nachfolgenden Forschungsprojekten nach Möglichkeiten gesucht werden, die chemische Modifizierung der molekularen Holzstruktur so anzupassen, dass die Schutzfunktion zwar weiterhin gegeben ist, aber die Bruchzähigkeit nicht oder zumindest weniger stark beeinträchtigt wird.

Zusammenfassend waren die Hauptforschungsfragen des Promotionsprojektes, welche strukturbedingten Mechanismen es auf der mikro- bis nanometerskaligen, hierarchischen Strukturebene der Holzzellwände gibt, die zu der faszinierend hohen Bruchzähigkeit von Holz beitragen, und welchen strukturellen Grund es für die Schwachstelle der Holzzellwände gibt. Eine weitere, darauf aufbauende Forschungsfrage war, ob und wie diese Mechanismen von der molekularen Strukturveränderung durch die thermische Holzbehandlung und Holzmodifizierung mit DMDHEU beeinträchtigt werden.

Diese Dissertation ist wie folgt aufgebaut: Zu Beginn wird grundlegendes Wissen über Bruchmechanik und Holz vermittelt (Kapitel 2). Das nachfolgende Kapitel 3 zeigt, auf

welchem Stand die Forschung ist, bspw. welche bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen von Holz auf den verschiedenen, hierarchischen Strukturebenen bereits bekannt sind. Im Kapitel 4 werden die verwendeten, experimentellen Methoden – insbesondere die Elektronenmikroskopie –, die Probenpräparation inkl. der Holzmodifizierungsprozesse, der Aufbau und die Durchführung der in-situ Bruchversuche ausführlich beschrieben. Im Anschluss werden die Versuchsergebnisse präsentiert und auf Basis von Studien in der Literatur diskutiert (Kapitel 5 und 6). Abschließend wird alles noch einmal zusammengefasst und ein kurzer Ausblick gegeben (Kapitel 7 und 8).

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen vermittelt, die zum Verständnis der nachfolgenden Kapitel zwingend notwendig sind. So wird zunächst in den Abschnitten 2.1 - 2.3 die Bruchzähigkeit von Materialien definiert und dann in Abschnitt 2.4 erläutert, über welche Mechanismen der strukturelle Aufbau verschiedener Materialklassen deren Bruchzähigkeit erhöht. Danach wird der strukturelle Aufbau von Holz sowie die Holzfeuchte beschrieben (Abschnitt 2.5 und 2.6). Die daraus resultierende Anisotropie der Bruchzähigkeit von Holz erfordert die Klassifizierung von Rissen in Holz hinsichtlich ihrer Ausbreitungsrichtung. Deshalb werden im darauffolgenden Abschnitt 2.7 zwei verschiedene Klassifizierungsmöglichkeiten genannt. Zum Schluss wird das grundlegende Prinzip der meisten Holzmodifizierungen erklärt (s. Abschnitt 2.8).

2.1 Bruchmodi

Es werden drei verschiedene Belastungsmodi unterschieden, die zu Rissausbreitung führen können (s. Abb. 1). Der Modus I entspricht einer Zugbelastung in der Ebene und senkrecht zur Bruchoberfläche und ist in der Praxis am relevantesten. Die Modi II und III sind Scherbelastungen in bzw. außerhalb der Ebene und parallel bzw. senkrecht zur Bruchoberfläche [28].

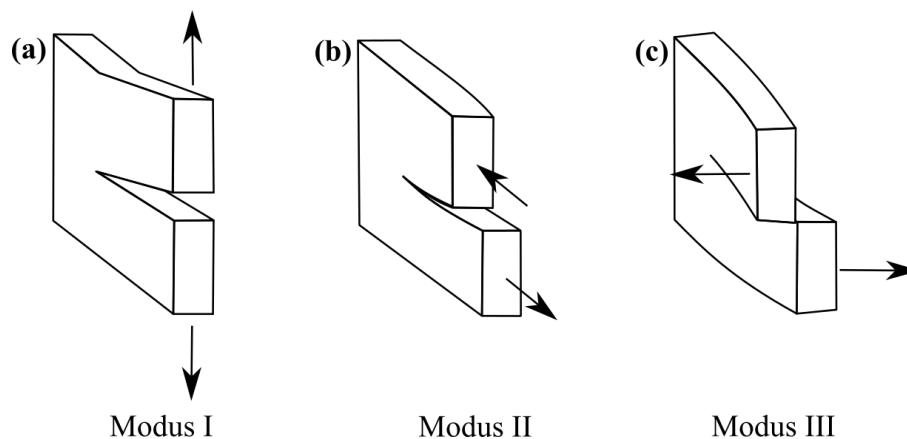


Abbildung 1: Belastungsmodi: Zugbelastung in der Ebene (a), Scherbelastungen in (b) und außerhalb der Ebene (c).

2.2 Linear-elastische Bruchmechanik

Die linear-elastische Bruchmechanik gilt für Materialien, die sich bis zum Bruch ausschließlich elastisch und nicht plastisch verformen. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm

zeigt sich ein linearer Zusammenhang bis zum Bruch. Darauf basierend wurde die Bruchzähigkeit von Materialien auf zwei Arten definiert: als Energiefreisetzungsrate G und als Spannungsintensitätsfaktor K .

2.2.1 Energiefreisetzungsrate G

Betrachtet man einen Riss in einem Material, welches belastet wird bzw. auf das Kräfte wirken, wird es elastisch verformt. Dadurch wird ein Teil der Arbeit F , die von den Kräften verrichtet wird, in Form von elastischer Energie U im Material gespeichert. Nach Griffith entspricht die Gesamtenergie E des Systems somit [28]:

$$E = U - F + W \quad (1)$$

wobei W die Arbeit ist, welche benötigt wird, um durch Risswachstum eine neue Rissoberfläche zu bilden. Griffith hat den 1. Hauptsatz der Thermodynamik auf Rissbildung übertragen und demzufolge angenommen, dass sich ein Riss nur dann ausbreitet, wenn die Gesamtenergie entweder gleich bleibt oder abnimmt. Daraus ergibt sich folgende Gleichung [28]:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dA} &= \frac{d}{dA}(U - F + W) = 0 \\ \iff \frac{d}{dA}(F - U) &= \frac{dW}{dA} \end{aligned} \quad (2)$$

dA ist die Zunahme der Rissfläche bei Risswachstum. Die linke Seite von Gleichung 2 wird Energiefreisetzungsrate G und die rechte Seite Widerstand R eines Materials gegen Risswachstum genannt. Auf R wird in Abschnitt 2.3.1 noch genauer eingegangen. G kann als Triebkraft für Risswachstum angesehen werden und gibt an, wie viel Energie bei Rissausbreitung pro neu entstandener Rissfläche frei wird. In einem ideal spröden Material breitet sich ein Riss aus, wenn $G \geq R$ bzw. sobald $G_C = R = 2\gamma$ ist, wobei G_C als kritische Energiefreisetzungsrate bezeichnet wird und γ die Oberflächenenergie eines Materials ist. Demnach bricht ein ideal sprödes Material, wenn $G = G_C$ gilt, d.h. G mindestens doppelt so groß wie die Oberflächenenergie des Materials ist. Somit ist G_C eine Materialkonstante und ein Maß für die Bruchzähigkeit des Materials.

Mit dem Ansatz von Griffith kann die folgende Gleichung für einen zentrierten Riss der Länge $2a$ in einer Platte bestimmt werden, auf die eine homogene Zugspannung σ senkrecht zur Rissoberfläche wirkt, wenn die Risslänge sehr klein im Vergleich zur Breite der Platte ist:

$$G_C = \frac{\pi\sigma^2a}{E} \quad (3)$$

Die Herleitung dieser Gleichung steht in Büchern zur Bruchmechanik [29, 12, 30]. Mit ihr kann die Bruchspannung σ_f berechnet werden, bei der ein Riss der Länge a zum Bruch führt, wenn für das Material die kritische Energiefreisetzungsrate G_C und das Elastizitätsmodul E bekannt sind. Die Gleichung kann aber auch genutzt werden, um die kritische Risslänge a_C zu bestimmen, bei der ein Material bricht [28, 29].

2.2.2 Spannungsintensitätsfaktor K

G. Irwin berechnete das lokale Spannungsfeld um eine Rissspitze in einem isotropen Material (s. Abb. 2). Die zweidimensionalen Lösungen für die lokalen Zugspannungen σ_x σ_y sowie die lokale Scherspannung τ_{xy} nahe der Rissspitze sind die folgenden:

$$\sigma_x = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right)$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right)$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2}$$

Demnach sind die lokalen Spannungen proportional zu $1/\sqrt{r}$, d.h. an der Rissspitze sind sie unendlich groß. Außerdem sind sie proportional zu dem so genannten Spannungsintensitätsfaktor K_I , wobei der Index I für den Belastungsmodus I steht (s. Abschnitt 2.1). Er kann für einen zentrierten Riss der Länge $2a$ in einer Platte unter homogener Zugbelastung σ senkrecht zur Rissoberfläche wie folgt berechnet werden, wenn die Risslänge sehr klein im Vergleich zur Breite der Platte ist:

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \tag{4}$$

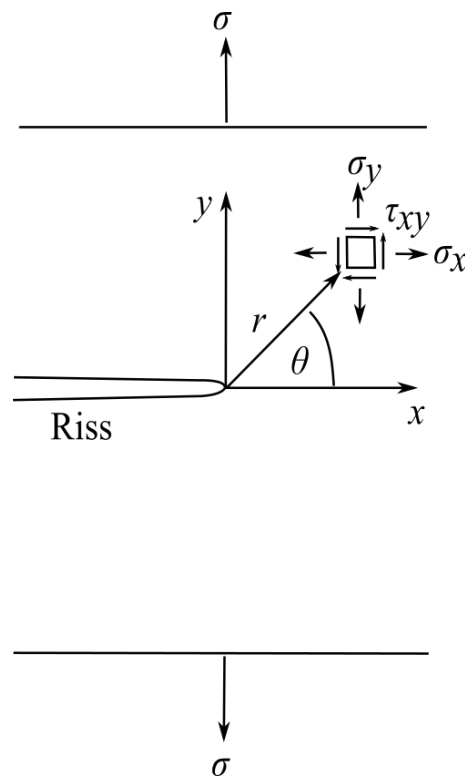


Abbildung 2: Spannungsverteilung an einer Risspitze.

Die allgemeine Form von Gleichung 4 ist:

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a Y} \quad (5)$$

Dabei ist Y ein geometrischer Faktor, der von der Belastungskonfiguration (u.a. der Probengeometrie) abhängt. Ein Material bricht, wenn ein kritischer Wert von K_I erreicht ist. Dieser wird als K_{IC} bezeichnet und kennzeichnet die Bruchzähigkeit eines Materials [29, 28].

2.2.3 Äquivalenz von G und K

Aus Gleichung 3 und 4 ergibt sich:

$$G = \frac{K_I^2}{E} \quad (6)$$

Diese Gleichung gilt bei einem ebenen Spannungszustand für isotrope Materialien, für welche die linear-elastische Bruchmechanik gilt.

2.3 Elastisch-plastische Bruchmechanik

Bei der elastisch-plastischen Bruchmechanik wird berücksichtigt, dass viele Materialien wie z.B. Metalle sich ab einer bestimmten Spannung – der Fließspannung σ_{YS} – plastisch verformen, bevor sie brechen. Bei diesen Materialien ist also die Fließspannung σ_{YS} kleiner als die Bruchspannung σ_f (s. Abb. 3). Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm besteht dadurch ab der Fließspannung σ_{YS} kein linearer Zusammenhang mehr, so dass die linear-elastische Bruchmechanik streng genommen nicht mehr gilt. Sie kann aber näherungsweise trotzdem angewendet werden, wenn die Zone um die Rissspitze, in der die plastische Verformung stattfindet, klein gegenüber der Länge, Breite und Höhe der Probe ist.

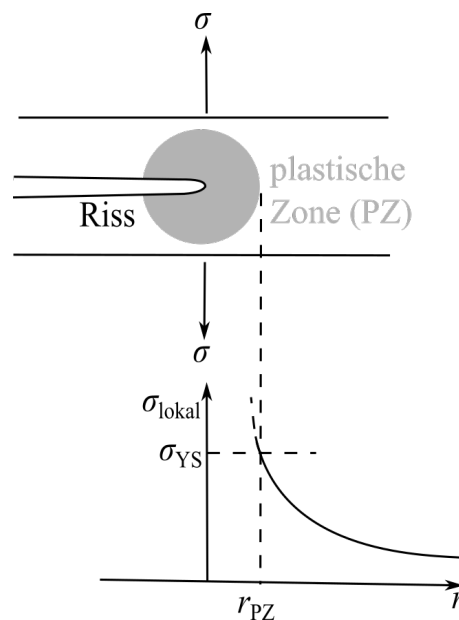


Abbildung 3: Näherungsweise kreisförmige, plastische Verformungszone mit Radius r_{PZ} um eine Rissspitze in einem Material unter Zugspannung bei einem ebenen Spannungszustand und grafische Darstellung der starken Zunahme der lokalen Spannung σ_{lokal} mit abnehmendem Abstand r zur Rissspitze ($\sigma_{\text{lokal}} \propto 1/\sqrt{r}$). Ab einem bestimmten Abstand $r = r_{PZ}$ zur Rissspitze ist σ_{lokal} so groß wie die Fließspannung σ_{YS} des Materials, so dass es sich für Abstände $r \leq r_{PZ}$ plastisch verformt und σ_{lokal} dadurch nicht größer als σ_{YS} wird. Je größer σ_{YS} ist, desto kleiner ist die plastische Zone bzw. r_{PZ} [8].

2.3.1 R-Kurve

Die R -Kurve zeigt die Abhängigkeit des Widerstandes R eines Materials gegen Risswachstum (s. Abschnitt 2.2.1) von der Risslänge a (s. Abb. 4). Materialien mit keiner oder einer sehr kleinen Verformungszone um die Rissspitze haben eine flache R -Kurve

(s. blaue R -Kurve in Abb. 4) und Materialien mit einer großen haben eine steigende R -Kurve (s. grüne R -Kurve in Abb. 4). Im ersten Fall ist die Bruchzähigkeit also unabhängig von der Risslänge. Für diese Materialien gibt es einen festen Wert für die Bruchzähigkeit wie in Abschnitt 2.2 beschrieben. Bei Materialien mit einer steigenden R -Kurve ist das anders; die Bruchzähigkeit nimmt mit der Risslänge zu, weil in der Verformungszone bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen stattfinden. Dadurch tritt stabiles Risswachstum auf. Steigt aber ab einer bestimmten Risslänge – der kritischen Risslänge a_C – die Triebkraft genauso stark mit steigender Risslänge wie der Widerstand dieser Materialien, d.h. haben die Triebkraft-Kurve und die R -Kurve die gleiche Steigung, tritt instabiles Risswachstum auf (s. Abb. 4: σ_1 und a_C). Bei Materialien mit flacher R -Kurve (s. blaue R -Kurve in Abb. 4) tritt immer instabiles Risswachstum auf und die Ausgangsrisslänge ist die kritische Risslänge (s. Abb. 4: Triebkraft σ_0 bei Risslänge $a_0 = a_C$).

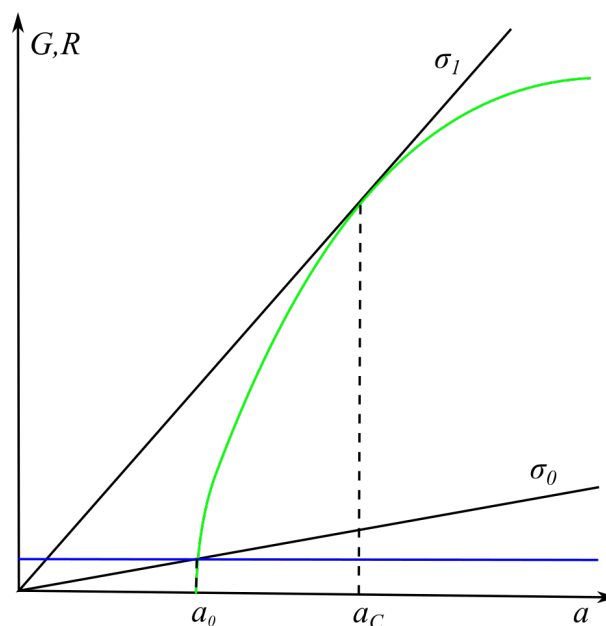


Abbildung 4: Flache (blau) sowie steigende (grün) R -Kurve (Abhängigkeit des Widerstandes R eines Materials gegen Risswachstum von der Risslänge a) und die Triebkraftkurven bei den konstanten Spannung σ_0 bzw. σ_1 (lineare Abhängigkeit der Triebkraft G von der Risslänge a (s. Gleichung 3)). Betrachtet wird hier eine spannungskontrollierte Belastung [29, 12].

2.3.2 Risspitzenaufweitung

Eine plastische Verformungszone um eine Risspitze kann zu einer Abrundung dieser Risspitze führen. Die Abrundung wird daher als ein Maß für die Bruchzähigkeit eines

Materials genutzt. Es gilt der folgende Zusammenhang zwischen der Rissspitzenaufweitung δ (engl. crack tip opening displacement) und dem Spannungsintensitätsfaktor K_I bzw. der Energiefreisetzungsrate G :

$$\delta = \frac{G}{m\sigma_{YS}} = \frac{K_I^2}{m\sigma_{YS}E} \quad (7)$$

σ_{YS} ist dabei die Fließspannung, E das Elastizitätsmodul eines Materials und m ist eine dimensionslose Konstante; es gilt $m = 1$ für einen ebenen Spannungszustand und $m = 2$ für einen ebenen Dehnungszustand.

Für δ gibt es verschiedene Definitionen. Es ist z.B. als die Aufweitung des Risses an der ursprünglichen Rissspitze definiert (s. Abb. 5 a). Für eine andere Definition werden zwei Geraden verwendet, die einen 90° Winkel zueinander haben und sich an der Rissspitze schneiden. Die Distanz vom Schnittpunkt der einen Gerade mit der Risskante bis zum Schnittpunkt der anderen mit der gegenüberliegenden Risskante entspricht δ (s. Abb. 5 b) [29].

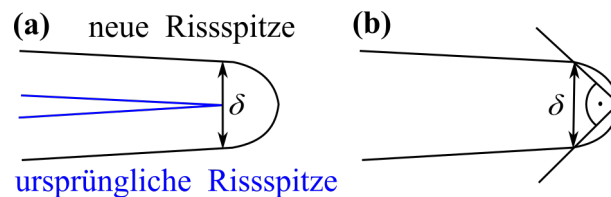


Abbildung 5: Definitionen der Rissspitzenaufweitung δ : an der ursprünglichen Rissspitze (a) und an den Schnittpunkten der Risskante mit zwei orthogonalen Geraden, die sich an der Rissspitze schneiden (b).

2.4 Bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen in Materialien

Es gibt viele Mechanismen in Materialien, welche entweder in der plastischen Verformungszone vor der Rissspitze (intrinsisch) oder hinter der Rissspitze (extrinsisch) stattfinden und die Bruchzähigkeit erhöhen. In Metallen sind es andere als in Keramiken, Polymeren oder Kompositwerkstoffen (s. Abb. 6). In den nächsten Abschnitten werden typische Mechanismen für die genannten Materialklassen aufgezeigt [31, 16].

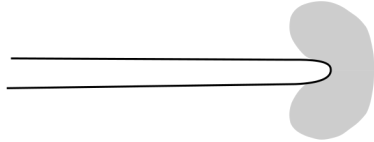
2.4.1 Metalle

In Metallen entsteht um eine Rissspitze meist eine große, plastische Verformungszone, in der sich Versetzungen bewegen, welche die lokal an der Rissspitze wirkenden Spannungen innerhalb dieser Zone verteilen (s. Abb. 6 a). Wie schon in Abschnitt 2.3.2

erwähnt, wird die Spitze dabei abgerundet, wodurch die direkt an der Spitze wirkenden Spannungen verringert werden.

(a) Metalle:

Versetzungsbewegungen

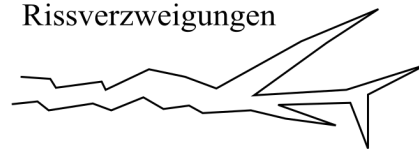


(b) Keramiken:

Mikrorisse



Rissverzweigungen

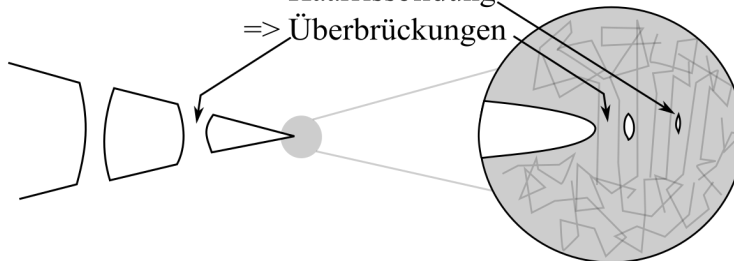


(c) Polymere:

Viskoses Fließen führt zur Ausrichtung der Polymerketten

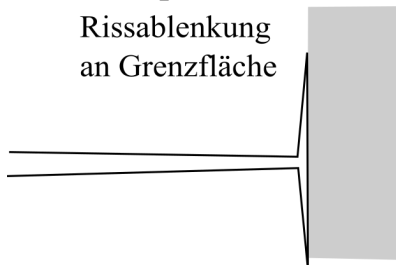
=> Haarrissbildung

=> Überbrückungen



(d) Komposite:

Rissablenkung
an Grenzfläche



Ablösung, Faserbrücke,
Herausziehen der Faser

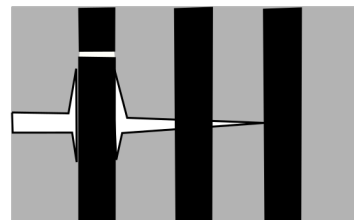


Abbildung 6: Typische, bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen in den verschiedenen Materialklassen: Metalle (a), Keramiken (b), Polymere (c), Komposite (d).

2.4.2 Keramiken

Bei Keramiken können in einer Zone um die Risspitze Mikrorisse oder Rissverzweigungen entstehen (s. Abb. 6 b). Dadurch wird die Bruchzähigkeit erhöht, weil die effektive Bruchoberfläche zugenommen hat. Außerdem wird die von außen angelegte Spannung auf mehrere Risspitzen verteilt, wodurch die Spannungen an jeder einzelnen Spitze verringert werden.

2.4.3 Polymere

Polymere bestehen aus ungeordneten, langen Polymerketten. Wenn eine Spannung auf einen Riss in einem Polymer wirkt, richten sich die Polymerketten an der Risspitze durch viskoses Fließen parallel zur Spannungsrichtung aus (s. Abb. 6 c). Dafür wird Energie benötigt, so dass die Bruchzähigkeit steigt. Mit zunehmender Rissöffnung werden die intermolekularen Bindungen gebrochen und Haarrissbildung (engl. crazing) tritt auf. Letztlich entstehen Rissüberbrückungen aus Polymerketten, welche die Risspitze von der äußeren Spannung abschirmen, d.h. die effektiven Spannungen an der Risspitze verringern.

2.4.4 Kompositwerkstoffe

Kompositwerkstoffe bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Materialien und weisen andere Eigenschaften auf als die Materialien, aus denen sie bestehen. Ein Beispiel sind Faserverbundwerkstoffe, bei welchen feste, steife Fasern in eine deutlich weniger feste und steife Matrix eingebettet sind. Bei ihnen kann die Bruchzähigkeit erhöht werden, indem möglichst schwache Grenzflächen zwischen Faser und Matrix geschaffen werden. Dadurch finden in einer Zone um die Risspitze Ablösungen (engl. debonding) der Fasern von der Matrix statt (s. Abb. 6 d). Bewegt sich ein Riss annähernd senkrecht zur Faserrichtung, können die Fasern den Riss überbrücken und aufgrund der schwachen Grenzflächen wird der Riss sich entlang der Grenzflächen weiter ausbreiten, wodurch er abgelenkt werden kann (engl. crack deflection) oder die Fasern aus der Matrix herausgezogen werden (engl. fiber pull out). Durch Rissüberbrückungen und Rissablenkungen werden die lokal an der Risspitze wirkenden Spannungen reduziert. Beim Herausziehen einer Faser führen Reibungseffekte dazu, dass für Risswachstum mehr Energie aufgewendet werden muss.

2.5 Holzstruktur

2.5.1 Hierarchische Struktur von Holz

Die Struktur von Holz ist hierarchisch. Auf der Meter- bis Millimeterskala (s. Abb. 7 a) wird zwischen Kern- und Splintholz unterschieden. Splintholz entsteht durch Zellteilung am Kambium – einer Schicht aus Zellen an der Grenze zwischen dem Holz und der Baumrinde. Es besteht aus lebendigen Zellen, aus denen das Kernholz in der Mitte des Stammes entsteht, wenn sie absterben. Dünnwandige Zellen, die im Frühling entstehen, bilden das Frühholz, während dickwandige Zellen, die im Sommer entstehen, das Spätholz bilden. Das Früh- und Spätholz eines Jahres bildet einen Jahresring, welcher abhängig von der Wachstumsperiode und dem Standort weniger als ein Millimeter bis zu vielen Zentimetern dick ist.

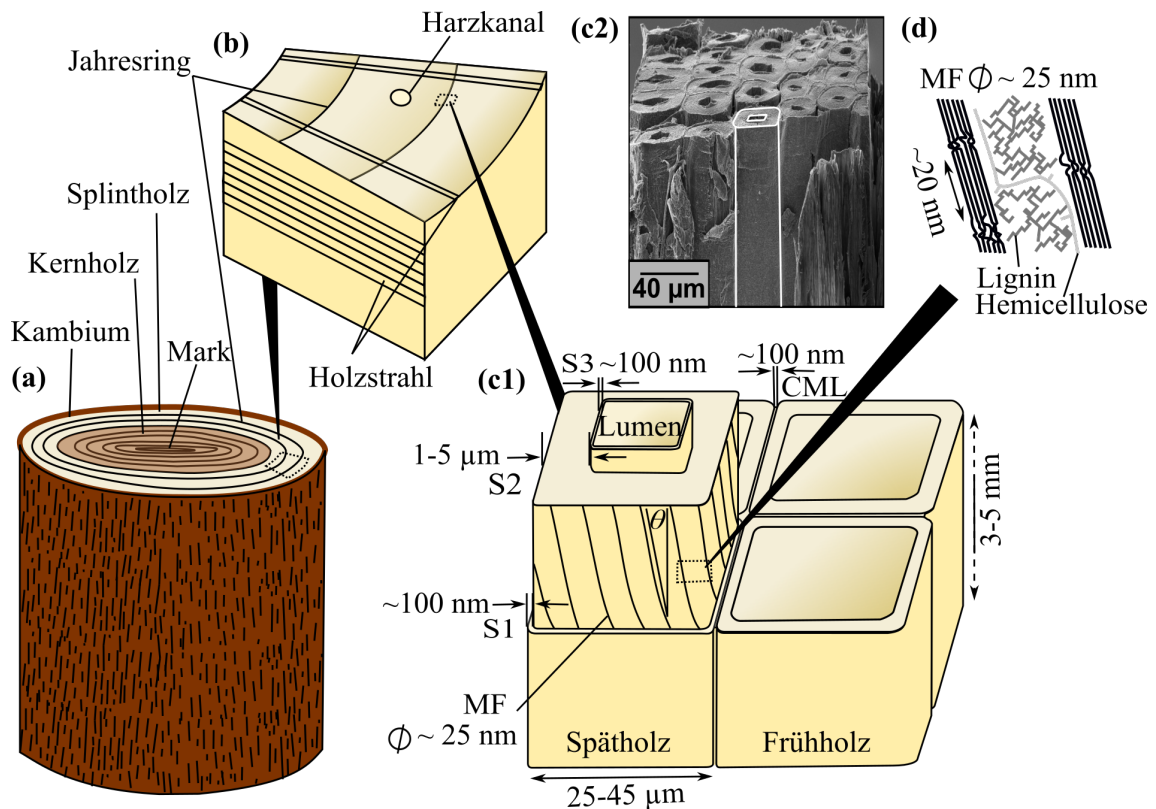


Abbildung 7: Stark vereinfachte Darstellung der hierarchischen Strukturebenen von Nadelholz: Jahresringstruktur auf der Meter- bis Millimeterskala (a), Zellstruktur auf der Millimeter- bis Mikrometerskala (b), Zellwandstruktur auf der Mikro- bis Nanometerskala mit den ungefähren Maßen einer Tracheid-Zelle in Nadelholz [12, 32, 33] (c1) sowie Bild von Kiefer-Spätholz eines Rasterelektronenmikroskops (REMs), in dem eine einzelne Tracheid-Zelle markiert ist (c2) und molekulare Struktur aus teilkristallinen Cellulose-Mikrofibrillen (MF) und einer Hemicellulose-Lignin-Matrix auf der Nanometer- bis atomaren Skala (d) [34].

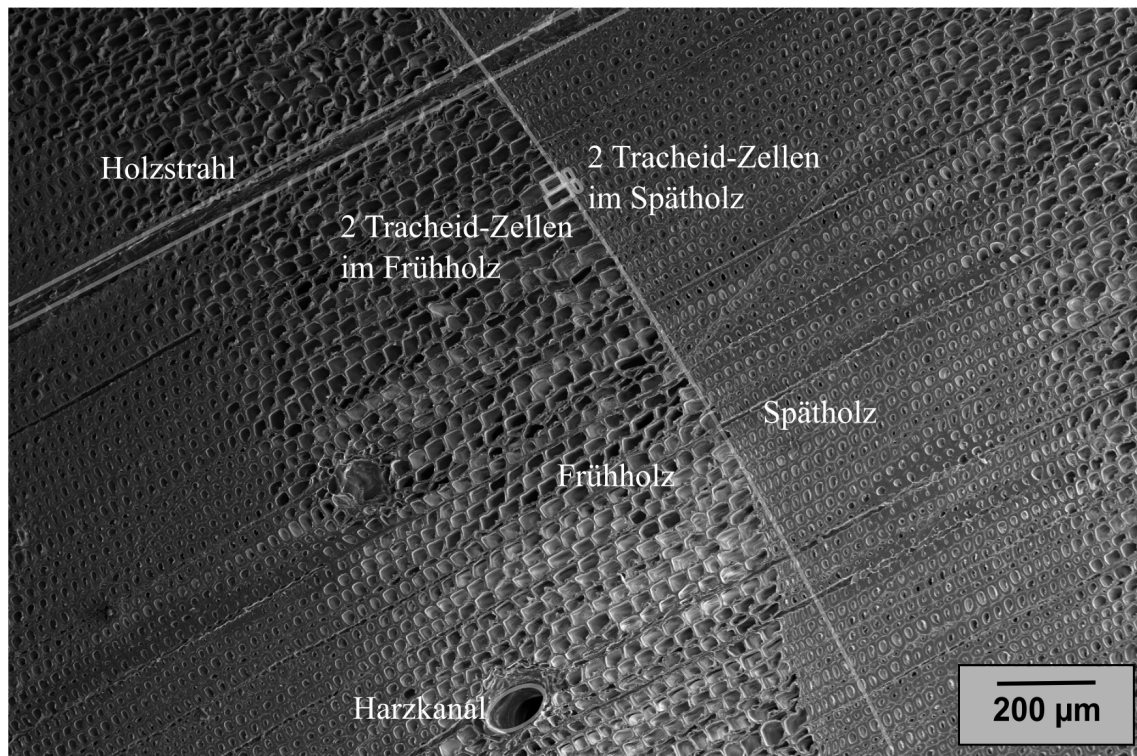


Abbildung 8: REM-Bild einer Nadelholz-Zellstruktur (Querschnittsfläche des Baumstamms), in dem die verschiedenen Zelltypen und eine Grenzfläche zwischen Früh- und Spätholz so markiert sind, wie sie in Abb. 7 schematisch dargestellt sind.

Die nächstkleinere, hierarchische Ebene der Zellstruktur auf der Millimeter- bis Mikrometerskala (s. Abb. 7 b und Abb. 8) ist durch die Anordnung der Zellen bestimmt, welche annähernd die Form eines Hohlzylinders aufweisen. Der Hohlraum im Inneren der Zelle wird als Lumen bezeichnet. Nadel- und Laubholz haben unterschiedliche Zellstrukturen mit anderen Zelltypen. Nadelholz besteht zu 90-95 % aus Tracheiden, deren Längsachse meist parallel zur Baumlängsachse verläuft und welche je nach Holzart etwa 3-5 mm lang und ungefähr 25-45 µm breit sind (s. Abb. 7 c) [12, 32, 33]. Verschiedene Holzarten haben unterschiedliche Zellgeometrien (Zelldurchmesser, Zellwanddicke), wodurch maßgeblich ihre Dichte beeinflusst wird, welche zwischen 100 kg m^{-3} und 1200 kg m^{-3} liegt. Dabei haben die Zellwände bei allen Holzarten eine Dichte von ungefähr 1500 kg m^{-3} [21]. Die Tracheiden sind für die Stabilität und den Wassertransport verantwortlich. Daneben gibt es Parenchymzellen, die Nährstoffe speichern. Sie verlaufen vorwiegend radial zu den Jahresringen und sind der bestimmende Zelltyp der Holzstrahlen (s. Abb. 7 b und Abb. 8). Darüber hinaus gibt es bei einigen Nadelhölzern noch Harzkanäle in Nadelhölzern. Laubhölzer sind komplexer aufgebaut. Sie bestehen hauptsächlich aus Tracheen oder Gefäßen, die Wasser transportieren, aus Fasern, die

für die Stabilität sorgen, und aus Parenchymzellen. Sehr stark vereinfacht kann die Zellstruktur von Holz auch als Faserverbundstruktur beschrieben werden, wenn die Zellen ganz allgemein als Fasern aufgefasst werden, die in ein Matrixmaterial eingebettet sind. Die Matrixschichten zwischen den Zellen werden Mittellamellen genannt [30, 28, 21]. Die hierarchische Ebene der Zellwandstruktur auf der Mikrometer- bis Nanometerskala (s. Abb. 7 c1) besteht aus einer Primärschicht, welche mit der Mittellamelle zusammengefasst als „Compound Middle Lamella“ (CML) bezeichnet wird, und den Sekundärschichten S1, S2 und S3. Die Sekundärschichten sind aus Cellulose-Mikrofibrillen aufgebaut, die sich als Helix um die Zelle winden und in eine Hemicellulose/Lignin-Matrix eingebettet sind (s. Abb. 7 d). Daher kann die Zellwandstruktur wie schon die Zellstruktur als Faserverbundstruktur verstanden werden. Die S2 Schicht macht den mit Abstand größten Teil der Zellwand aus. Die S1, S2 und S3 Schicht unterscheiden sich im Mikrofibrillenwinkel (MFA), welcher der Winkel zwischen den Mikrofibrillen und der Zelllängsachse ist (s. Abb. 7 c: $MFA = \theta$), und außerdem in ihrer molekularen Zusammensetzung. Der MFA in der S1 Schicht ist $60-80^\circ$, in der S2 Schicht $0-30^\circ$ und in der S3 Schicht $60-90^\circ$ groß [35, 21]. Elementarfibrillen (aus etwa 36 Cellulose-Ketten), welche im Durchmesser etwa 3.5 nm groß sind, bilden über Wasserstoffbrückenbindungen die Mikrofibrillen und Mikrofibrillenaggregate (bzw. Makrofibrillen). Diese haben einen Durchmesser von ca. 25 nm [33, 30, 28, 21].

Auf der hierarchischen Ebene der molekularen Struktur auf der Nanometer- bis atomaren Skala (s. Abb. 7 d) besteht Holz zu 43-46 Gew.-% aus Cellulose, zu 27-37 Gew.-% aus Hemicellulosen und zu 20-27 Gew.-% aus Ligninen [21]. Damit ist es im Wesentlichen aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut. Extraktstoffe wie z.B. Kohlenhydrate, Aminosäuren, Fettsäuren, aromatische Verbindungen, Terpene oder Sterine machen in etwa einen Anteil von 1-3 Gew.-% aus. Cellulose ist ein unverzweigtes Polysaccharid mit einem sehr hohen Polymerisationsgrad. Sie ist teilkristallin und setzt sich aus Cellobioseeinheiten zusammen, welche jeweils aus zwei β -1,4-glycosidisch verknüpften Glucosemolekülen bestehen. Hemicellulosen sind nicht cellulose, meist verzweigte Zellwandpolysaccharide mit einem geringeren Polymerisationsgrad als Cellulose: Mannane, Xylane, Glucane, Galactane. Nadelhölzer enthalten Xylane und Glucomannane. Sie setzen sich aus 1,4-glycosidisch verbundenen Xylosen bzw. Glucosen und Mannosen zusammen. Daneben gibt es als Bausteine z.B. auch noch die Galactosen und die Arabinosen. Durch die starke Verzweigung der Hemicellulosen bilden sich weniger intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen als bei der Cellulose. Dadurch sind sie nicht oder nur zu einem sehr geringen Anteil kristallin

und deutlich hydrophiler als Cellulose. Lignine sind amorph. Sie sind Makromoleküle, die sich aus dem Grundbaustein Phenylpropan zusammensetzen, wobei der Benzolring substituiert ist. Häufige Substituenten sind Hydroxy-, Methoxy-, andere Alkoxy- und Aryloxy-Gruppen. Die Phenylpropane sind zu 50-60 % über Etherbindungen zwischen dem 2. Kohlenstoffatom der Propankette und dem 4. Kohlenstoffatom des Benzolrings verknüpft. Lignine werden abhängig von der Anzahl der Methoxyl-Substituenten am Benzolring in drei Gruppen unterteilt. H-Lignine enthalten Benzolringe ohne Methoxygruppe, G-Lignine Benzolringe mit einer Methoxygruppe und S-Lignin Benzolringe mit zwei Methoxygruppen. Nadelhölzer enthalten mehr Lignine als Laubhölzer und es sind zu 90 Gew.-% G-Lignine [30, 28, 21].

2.5.2 Kristallinität von Cellulose

Wie im vorherigen Abschnitt bereits erwähnt wurde, sind die Celluloseketten in der Zellwand teilkristallin, d.h. sie bestehen aus amorphen und kristallinen Bereichen. Es gibt zwei verschiedene Kristallstrukturen der kristallinen Cellulose: I_α und I_β (s. Tab. 1 und auch Abschnitt 5.1.5 Abb. 29).

	a [nm]	b [nm]	c [nm]	α [°]	β [°]	γ [°]
I_α	0.674	0.593	1.036	117	113	81
I_β	0.801	0.817	1.036	90	90	97.3

Tabelle 1: Längen der Basisvektoren a , b , c sowie Winkel α , β , γ für die triklinen I_α und die monokline I_β Einheitszelle: Sie wurden von Sugiyama et al. mittels Elektronenbeugung bestimmt [36].

2.5.3 Struktur von Reaktionsholz

Bäume reagieren auf äußere Belastungen. Sie bilden Reaktionsholz, wenn sie an einem Abhang wachsen oder senkrecht zum Stamm einer mechanischen Belastung ausgesetzt sind. Bei Nadelholz entsteht Druckholz und bei Laubholz Zugholz. Druckholz enthält einen größeren Anteil Lignine und mehr H-Lignine als Normalholz. Die Mittellamelle und die Primärwand haben im Druckholz einen geringeren Ligningehalt als selbige im Normalholz, die S1 Schicht einen größeren. Die S2 Schicht ist in zwei Schichten mit unterschiedlichem Ligningehalt unterteilt. Die Schicht Richtung Lumen hat einen geringeren Ligningehalt. Sie enthält außerdem Risse in Radialrichtung. Die S3 Schicht fehlt im Druckholz komplett. Darüber hinaus sind die Zellen rund, so dass Hohlräume zwischen den Zellen (Interzellularräume) entstehen. Auch die Ausmaße der Zellen und

die Zellwandschichtdicken unterscheiden sich bei Druckholz und Normalholz. So ist die S1 Schicht im Druckholz dicker als im Normalholz. Des Weiteren beträgt der MFA in der S2 Schicht im Normalholz 0-30° und im Druckholz 30-50° [35, 37, 38, 39, 40].

2.6 Holzfeuchte

Eine Besonderheit von Holz gegenüber anderen Werk- oder Strukturstoffen ist, dass es ständig Wasser aus der Umgebung adsorbiert und desorbiert und abhängig von der Luftfeuchtigkeit eine Gleichgewichtsfeuchte (engl. Equilibrium Moisture Content) *EMC* ausbildet. Diese ist definiert als das Verhältnis aus der Wassermasse bzw. Massenzunahme $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{feucht}} - m_{\text{darrtrocken}}$ im Gleichgewichtszustand und der Trockenmasse $m_{\text{Holz ohne H}_2\text{O}} = m_{\text{darrtrocken}}$ des Holzes [21]. Darrtrocken bedeutet, dass das Holz bei 103 ± 2 °C so lange getrocknet wurde, bis das Gewicht des Holzes konstant bleibt und es weder in der Zellwand gebundenes Wasser noch freies Wasser im Lumen enthält, d.h. die Holzfeuchte 0 % beträgt [21].

$$EMC [\%] = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Holz ohne H}_2\text{O}}} \cdot 100 = \frac{m_{\text{feucht}} - m_{\text{darrtrocken}}}{m_{\text{darrtrocken}}} \cdot 100 \quad (8)$$

2.7 Klassifizierung von Rissen in Holz

In der Literatur werden Risse innerhalb der Holzstruktur nach ihrer Orientierung und Ausbreitungsrichtung (s. Abschnitt 2.7.2) sowie nach ihrer Position innerhalb der Zell(wand)struktur (s. Abschnitt 2.7.3) klassifiziert. Um Richtungen angeben zu können, werden zunächst Koordinatensysteme definiert.

2.7.1 Koordinatensysteme in Holz

In der Regel wird für Richtungsangaben im Holz das makroskopische Koordinatensystem bezogen auf die Jahresringstruktur benutzt. Auf der hierarchischen Ebene der Zellwandstruktur, welche in dieser Arbeit untersucht wurde, wird aber auch die Verwendung eines Koordinatensystems erforderlich, welches sich auf eine einzelne Zelle bezieht. Der Grund dafür wird in den nächsten Abschnitten deutlich.

Jahresringstruktur

Holz ist auf der Strukturebene der Jahresringe ein lokal orthotropisches Material, d.h. es hat drei Symmetrieachsen. Daraus ergeben sich drei verschiedene Richtungen: die

radiale (R), tangentielle (T) und longitudinale/axiale (L) (s. Abb. 9). Die radiale bzw. tangentielle Richtung verläuft radial bzw. tangential zu den Jahresringen und die longitudinale Richtung senkrecht zu beiden, d.h. parallel zur Längsachse des Baumstamms [10].

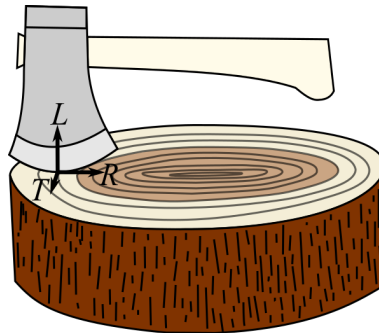


Abbildung 9: Baumstamm mit makroskopischem Koordinatensystem. Es hat folgende drei Achsen: die radiale (R), tangentielle (T) und longitudinale (L) bzw. axiale. Sie sind radial bzw. tangential zu den Jahresringen und parallel zur Baumachse orientiert. Die Axt symbolisiert eine Rissausbreitung entlang der Zellen (L), bei der die Flächennormale der Bruchoberfläche in tangentielle (T) Richtung zeigt.

Zell(wand)struktur

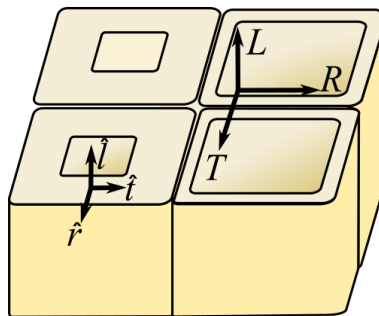


Abbildung 10: Vier Zellen mit Koordinatensystemen: Auch auf der hierarchischen Ebene der Zellwandstruktur lassen sich die radiale (\hat{r}), tangentielle (\hat{t}) und longitudinale (\hat{l}) Richtung unterscheiden. \hat{r} und \hat{t} stimmen aber nicht zwingend mit R und T überein.

Auf der hierarchischen Ebene der Zellwandstruktur sind die makroskopischen Richtungen R und T für Richtungsangaben ungeeignet, da sie die Richtungen auf dieser Ebene nicht eindeutig beschreiben. Sie können sowohl tangential (\hat{t}) als auch radial (\hat{r}) zur Zellwand sein (s. Abb. 10). Daher muss ein eigenes Koordinatensystem eingeführt werden, bei dem die Achsen radial (\hat{r}) und tangential (\hat{t}) zur Zellwand sind. Die longitudinale Richtung unterscheidet sich auf den beiden hierarchischen Strukturebe-

nen nicht, wenn die Zelllängsachse wie bei den meisten Zellen im Baum parallel zur Baumstammachse ist.

2.7.2 Orientierung und Ausbreitungsrichtung von Rissen

Nach dem makroskopischen Koordinatensystem ergeben sich acht mögliche Rissklassen. Um diese zu beschreiben, sind zwei Angaben notwendig: die Ausbreitungsrichtung und die Richtung der Normalen der Rissoberfläche. Bei der radialen Richtung kann zusätzlich über ein Vorzeichen noch angegeben werden, ob sich der Riss in Richtung Mark (-), oder in entgegengesetzte Richtung (+) ausbreitet. Die acht Rissklassen sind demnach: $RL, TL, TR^-, TR^+, RT, LR^-, LR^+, LT$. Als LR^- wird demnach bspw. eine Rissgeometrie bezeichnet, bei der der Riss sich in radiale Richtung in Richtung Mark ausbreitet und die Normale der Rissoberfläche in longitudinale Richtung zeigt. Als weiteres Beispiel ist eine TL Rissgeometrie in Abbildung 9 gezeigt. LT und LR Risse breiten sich entgegen den bzw. senkrecht zur Längsachse der Zellen aus, alle anderen entlang den bzw. parallel zur Längsachse der Zellen [10]. Wenn im Folgenden von entgegen den bzw. entlang der Zellen gesprochen wird, ist immer senkrecht bzw. parallel zur Längsachse der Zellen gemeint.

Im Koordinatensystem einer einzelnen Zelle (s. Abschnitt 2.7.1) könnten nach dem gleichen Prinzip auch verschiedene Rissklassen auf der hierarchischen Ebene der Zellwandstruktur definiert werden: $\hat{r}\hat{l}, \hat{t}\hat{l}, \hat{t}\hat{r}^-, \hat{t}\hat{r}^+, \hat{r}\hat{t}, \hat{l}\hat{r}^-, \hat{l}\hat{r}^+, \hat{l}\hat{t}$. Diese Nomenklatur ist aber nicht üblich.

2.7.3 Risspositionen innerhalb der Zellstruktur

Statt der Rissorientierung und -ausbreitungsrichtung werden auf den hierarchischen Ebenen der Zellstruktur und Zellwandstruktur in der Literatur drei verschiedene Bruchtypen unterschieden, welche die Rissposition innerhalb der Zellstruktur angeben. Man kann verschiedene Bezeichnungen dafür finden, aber in dieser Arbeit werden die folgenden drei verwendet: „Intercell“ (IC), „Intrawall“ (IW) und „Transwall“ (TW) Bruch (s. Abb. 11). Sie stehen für einen Bruch zwischen den Zellen in der CML, innerhalb der Zellwand und quer durch die Zellwand [41]. In der Nomenklatur im vorherigen Abschnitt umfassen die ersten beiden Brucharten $\hat{r}\hat{l}$ - und $\hat{r}\hat{t}$ - Risse und der letzte Bruch $\hat{t}\hat{l}$ -, $\hat{t}\hat{r}$ -, $\hat{l}\hat{r}$ - und $\hat{l}\hat{t}$ -Risse.

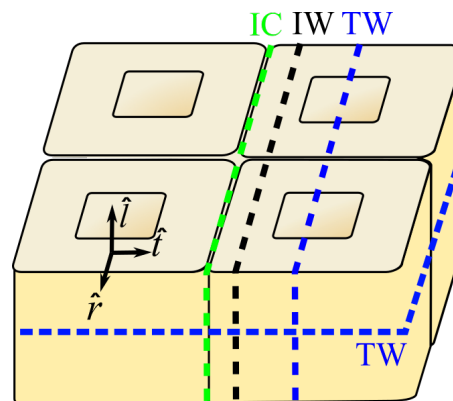


Abbildung 11: Vier Zellen mit Koordinatensystem bezogen auf eine einzelne Zelle. Auf den hierarchischen Ebenen der Zellstruktur und Zellwandstruktur werden der „Intercell“ (IC) Bruch zwischen den Zellen, der „Intrawall“ (IW) Bruch innerhalb der Zellwand und „Transwall“ (TW) Bruch quer durch die Zellwand unterschieden.

2.8 Holzmodifizierung

Holz wird modifiziert, um seine Eigenschaften zu verbessern [21]. Da es ein natürliches Material ist, kann es z.B. von Pilzen zersetzt werden. Dementsprechend ist eines der Hauptziele der Holzmodifizierung, das Holz resistenter gegen Pilze und dadurch dauerhafter zu machen. Da Pilze zum Abbau des Holzes Sauerstoff und Feuchtigkeit brauchen, ist ein wichtiges Ziel, die Zellwand weniger hygroskopisch zu machen. Dadurch kann gleichzeitig auch die Dimensionsstabilität verbessert werden. Es gibt verschiedene Verfahren, die darauf abzielen, das Sorptionsverhalten zu beeinflussen, d.h. die Wasseraufnahme bzw. -abgabe und somit die Gleichgewichtsfeuchte des Holzes. Da das Sorptionsverhalten über die Hydroxyl-Gruppen der Hemicellulosen, amorphen Cellulose und Lignine in den Zellwänden bestimmt ist, beeinträchtigen die meisten Verfahren die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und diesen Gruppen entweder durch eine Verringerung der Hydroxylgruppenanzahl oder ihrer Zugänglichkeit. Das einfachste Verfahren ist die Behandlung von Holz mit hydrophoben Stoffen. Sie füllen die Lumen und hindern damit das Wasser daran, in die Zellwand einzudringen und die Hydroxyl-Gruppen zu erreichen. Polarere bzw. hydrophilere Stoffe lagern sich an die Zellwand an und haben dadurch eine ähnliche Wirkung. Wenn diese Stoffe nur wenige Nanometer groß sind, können sie auch in die Zellwand eindringen und mit den Hydroxylgruppen z.B. Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. In diesem Fall blockieren sie die Hydroxylgruppen für das Wasser. Das passiert bei der chemischen Holzmodifizierung, bei der die Hydroxylgruppen chemisch verändert werden, d.h. sie

reagieren mit den in die Zellwand eingebrachten Chemikalien. Einige Chemikalien fungieren dabei als Vernetzer und/oder können in der Zellwand polymerisieren und das Holz so im gequollenen Zustand fixieren. Abhängig von der Chemikalie entstehen Ester-, Ether-, Urethan-, Acetal- und Siloxanbindungen. Wichtige, industrielle Modifizierungen sind z.B. die Acetylierung von Holz mit Essigsäureanhydrid (Accoya-Holz), die Furfurylierung mit Furfurylalkohol (Kebony-Holz) und die DMDHEU-Modifizierung (Belmadur-Holz) [42, 43].

Auf die in dieser Arbeit verwendete thermische und DMDHEU-Holzmodifizierungen wird im Kapitel „Stand der Forschung“ in Abschnitt 3.5 noch näher eingegangen.

3 Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird dargestellt, wie die Forschungsfragen dieser Arbeit an aktuelle Forschungsergebnisse anknüpfen. In Abschnitt 3.2 werden Veröffentlichungen vorgestellt, in denen eine Schwachstelle innerhalb der Zellwand ausgemacht wurde. Danach werden Studien präsentiert, in denen bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen auf verschiedenen, hierarchischen Strukturebenen von Holz und zum Vergleich außerdem selbige in anderen, harten, biologischen Materialien beobachtet wurden (s. Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2). Bei allen Untersuchungen ist zu beachten, dass Holz hygroskopisch ist. Deshalb werden in Abschnitt 3.4 aktuelle Erkenntnisse zum Einfluss der Holzfeuchte auf die Bruchzähigkeit dargestellt. Die präsentierten Veröffentlichungen bzw. Studien werfen die Hauptforschungsfrage nach der strukturellen Ursache von der Schwachstelle und von möglichen, bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen auf der Strukturebene der Zellwand auf. Da die Zellwandstruktur selbst noch Gegenstand aktueller Forschung ist, werden im ersten Abschnitt 3.1 zunächst die derzeit diskutierten Modelle der Zellwandstruktur beschrieben. Außerdem wird ein Literaturüberblick zur thermischen und DMDHEU-Holzmodifizierung gegeben und die Messergebnisse der Bruchposition und Bruchzähigkeit von thermisch und DMDHEU-modifiziertem Holz aus Veröffentlichungen angegeben, auf denen die zweite Forschungsfrage nach den strukturellen Gründen für das geänderte Bruchverhalten von thermisch und DMDHEU-modifiziertem im Vergleich zu unmodifiziertem Holz basiert (Abschnitt 3.5). Ganz zum Schluss werden noch die bisher verwendeten Methoden zur Untersuchung des Bruchverhaltens von Holz beschrieben (s. Abschnitt 3.6).

3.1 Zellwandstruktur

Über die genaue Anordnung der Mikrofibrillen innerhalb der Zellschichten von Holzzellwänden (s. Abb. 12) gibt es neue Untersuchungsergebnisse, die das etablierte Zellwandstrukturmodell (s. Abschnitt 2.5.1 und Abb. 7) in Frage stellen [44]. Daher werden derzeit verschiedene Modelle für die Zellwandstruktur diskutiert [45]. In dem Modell von Cave et al. und Mark et al. besteht die S1 Schicht aus einer linksgängigen und einer rechtsgängigen Mikrofibrillenhelix [46, 47]. Dieses Modell befindet sich in den meisten Lehrbüchern [29, 30]. Donaldson et al. beobachteten 2005, dass der MFA nicht nur von Baumart zu Baumart, von Baum zu Baum, entlang der Stammachse, vom Mark zur Rinde und entlang einer Zelllängsachse [48], sondern auch innerhalb der S2 Schicht einer Zelle um bis zu 15° und besonders stark in der Nähe der S1 Schicht variiert

[49, 50, 35, 48]. Deshalb haben Abe et al. später Übergangsschichten zwischen der S1 und S2 Schicht sowie S2 und S3 Schicht postuliert, bei denen sich der MFA so ändert, dass sich ein stufenweiser Wechsel des MFAs von der einen zur anderen Schicht ergibt [51, 52]. 2014 haben Reza et al. bei Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) eine Mikrofibrillenorientierung radial zur Zellwand beobachtet und ein Modell der Zellwandstruktur mit einer radialen Orientierung der Mikrofibrillen erstellt (s. [44]). In den vorherigen Modellen war immer angenommen worden, dass der MFA nur eine tangential Komponente θ_t und keine radiale Komponente θ_r hat.

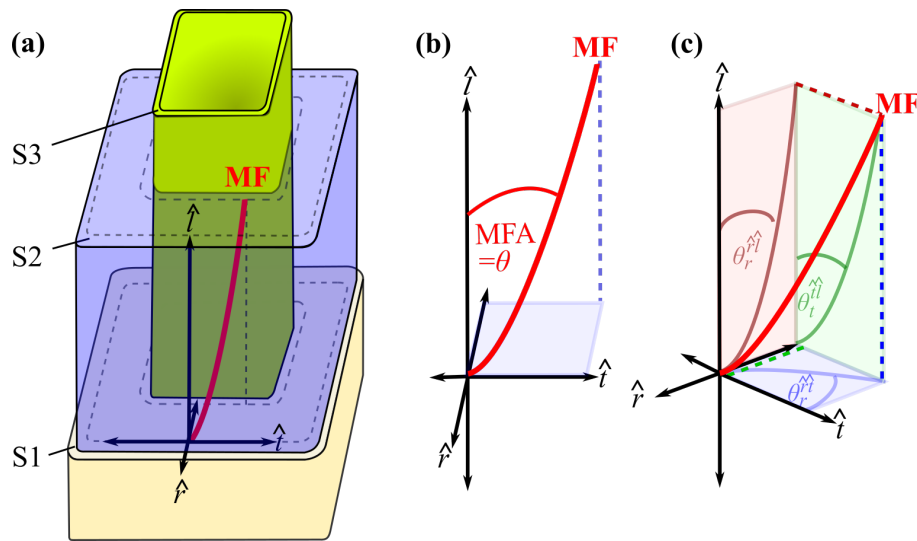


Abbildung 12: Grafische Darstellung einer Mikrofibrille (MF) mit tangentialem und radialem Anteil: MF in der S2 Schicht einer Zelle (a), MFA im Koordinatensystem einer Zelle (b) und radialer Anteil θ_r sowie tangentialer Anteil θ_t des MFAs (c); $\theta_r^{\hat{r}\hat{t}}$ bzw. $\theta_t^{\hat{r}\hat{t}}$ ist der auf die $\hat{r}\hat{l}$ -Ebene bzw. die $\hat{r}\hat{t}$ -Ebene projizierte MFA und $\theta_t^{\hat{t}\hat{l}}$ der auf die $\hat{t}\hat{l}$ -Ebene projizierte MFA.

Zur Aufklärung der Struktur wurden in dieser Arbeit TEM-Bilder von der Zellwand erstellt.

3.2 Schwachstellen der Zellstruktur & Zellwandstruktur

Wo die Zellstruktur bevorzugt bricht und wo damit ihre Schwachstelle ist, hängt stark von der Holzart ab, da sich die Holzarten in der Zellstruktur sehr stark unterscheiden (s. Abschnitt 3.2.1). Dagegen wurde in der Zellwand- statt Zellstruktur in verschiedenen Holzarten immer die gleiche Schwachstelle beobachtet. Es ist die Grenzfläche zwischen der S1 und der S2 Zellwandschicht (s. Abschnitt 3.2.2).

3.2.1 Zellstruktur

Drei typische Bruchpositionen innerhalb der Zellstruktur wurden bereits in Abschnitt 2.7.3 genannt. In diesem Abschnitt wird beschrieben, in welcher Holzart nach aktuellem Stand der Forschung welche Bruchposition bevorzugt auftritt und warum.

Ashby et al. haben einen Zusammenhang zwischen der relativen Dichte von Holz und der Bruchposition festgestellt [10]. Die relative Dichte $\rho_{\text{rel.}}$ ist als Verhältnis zwischen der Holzdichte ρ_{Holz} und der Dichte ρ_{Zellwand} der Zellwand definiert:

$$\rho_{\text{rel.}} = \frac{\rho_{\text{Holz}}}{\rho_{\text{Zellwand}}} \quad (9)$$

Holz mit einer relativen Dichte größer als 0.2 zeigt demnach bevorzugt IC- bzw. IW-Bruch, während in Holz mit einer geringeren relativen Dichte TW-Bruch häufiger vorkommt. Ashby et al. haben dafür folgenden Erklärungsansatz: Da TW-Bruch den Bruch der Mikrofibrillen erfordert, kostet TW-Bruch mehr Energie als IC- bzw. IW-Bruch, wenn die gleiche Bruchfläche entsteht. TW-Bruch führt allerdings aufgrund der Lumen effektiv zu einer kleineren Bruchoberfläche als IC- bzw. IW-Bruch. Daher ist ab einer bestimmten Zellwanddicke im Verhältnis zur Zellgröße, d.h. ab einer bestimmten relativen Dichte, TW-Bruch gegenüber IC- bzw. IW-Bruch energetisch günstiger.

Aus der Studie von Ashby et al. folgt, dass in Frühholz, welches aufgrund seiner geringeren Zellwanddicke eine geringere relative Dichte als Spätholz hat, vermehrt TW-Bruch stattfinden sollte. Dies wurde in späteren Studien bestätigt, in denen TW-Bruch tatsächlich mehr im Frühholz, während IW-Bruch mehr im Spätholz beobachtet wurde [53, 41, 54, 39, 55].

In dieser Arbeit wurde IW-Bruch und teilweise IC-Bruch untersucht und Kiefer-Spätholz wurde verwendet, weil darin nach Ashby et al. IW- bzw. IC-Bruch häufiger auftritt als TW-Bruch.

3.2.2 Zellwandstruktur

In zahlreichen Studien wurde beobachtet, dass IW-Bruch überwiegend an der S1/S2 Grenzfläche stattfindet [56, 53, 41]. Erklärt wurde das zunächst mit einem unterschiedlichen MFA in den beiden Schichten sowie mit einem hohen Ligningehalt im Verbund aus der CML und S1 Schicht und einem geringen Ligningehalt in der S2 Schicht. Mark et al. berechneten später, dass bei einer Zugbelastung Scherkräfte in den Zellschichten wirken und die Schubfestigkeit in der S1 Schicht zuerst überschritten ist [57]. Schniewind et al. gaben etwa zur gleichen Zeit als Begründung für den IW-Bruch an der S1/S2

Grenzfläche an, dass die Mikrofibrillen der S1 Schicht abknicken (engl. buckling) [47]. Hemmer et al. unterstützten dagegen wieder die Theorie von Mark et al. und erklärten, dass die Scherkräfte aufgrund der unterschiedlichen MFA in beiden Schichten in entgegengesetzte Richtungen wirken [58]. Die Erklärung von Zimmermann et al. war, dass die Zellen und Zellschichten sich bei Zugbelastung einschnüren und die Schichten dadurch separiert werden [59]. Donaldson et al. kamen schließlich wieder auf die Rolle des Ligningehalts zurück und vermuteten, dass eine geringere Konzentration Lignine an der S1/S2 Grenzfläche für den bevorzugt an dieser Grenzfläche stattfindenden IW-Bruch verantwortlich sein könnte [60]. Gindl et al. haben Normallärchenholz und Drucklärchenholz einer Schubbelastung in der *RL*-Ebene ausgesetzt und festgestellt, dass IW-Bruch im Normalholz, während IC-Bruch in Druckholz dominiert [39]. Da sich Druck- und Normalholz im MFA in der S2 Schicht und in der Ligninverteilung innerhalb der Zellwand unterscheiden (s. Abschnitt 2.5.3), könnten diese beiden Parameter demnach entscheidend für den IW-Bruch an der S1/S2 Grenzfläche im Normalholz sein. Um die strukturelle Ursache für die S1/S2 Grenzfläche als Schwachstelle der Zellwand zu verstehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit der IW-Bruch an der S1/S2 Grenzfläche in-situ im REM untersucht und dabei analog zu Gindl et al. auch Normalholz mit Druckholz verglichen. In wenigen Versuchen wurde der IW-Bruch auch in der S2 Schicht getestet.

3.3 Bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen

Dieser Abschnitt zeigt auf, welche Strukturen auf den verschiedenen hierarchischen Ebenen nach derzeitigem Stand der Forschung zu welchen bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen in Holz und anderen harten, biologischen Materialien führen.

3.3.1 Hierarchische Holzstruktur

Es sind bereits viele verschiedene Mechanismen auf unterschiedlichen hierarchischen Strukturebenen bekannt, welche zu der guten Bruchzähigkeit von Holz beitragen [31, 32, 61, 62, 63, 47, 12, 64, 40, 55, 65, 66, 67]. Diese ist entgegen den Zellen (*LR*, *LT*) noch 10x größer als entlang der Zellen (*RL*, *TL*, *TR*, *RT*) [10], weshalb nach diesen beiden Richtungen unterschieden wird.

Auf der Ebene der Jahresringe haben in-situ REM-Studien von Thuvander et al. gezeigt, dass *TR* Risse an den Jahresringen aufgehalten werden (engl. crack arresting), da Früh- und Spätholz eine unterschiedliche Steifigkeit aufweisen. Nach dem Aufhalten

des Risses wurde außerdem die Bildung eines Sekundärrisses beobachtet [68]. In Übereinstimmung damit wurde auch schon vielfach diskutiert, dass sich bei Rissen entlang der sowie entgegen den Zellen eine plastische Zone vor der Risspitze ausbildet, in der Mikrorisse entstehen (engl. microcracking) [64, 28, 55]. Die Entstehung der Mikrorisse wurde durch akustische Messungen nachgewiesen [66].

Auf der hierarchischen Ebene der Zellstruktur existieren aufgrund der vergleichbaren Struktur zahlreiche Mechanismen, welche typischerweise in Faserverbundwerkstoffen auftreten (s. Abschnitt 2.4). So wurden Rissüberbrückungen (engl. fiber bridging) durch mehrere Zellen sowohl bei Rissausbreitung entlang der als auch entgegen den Zellen beobachtet [69, 70, 71, 64, 67, 28, 72, 40]. Des Weiteren wurden Bruchoberflächen nach Zugversuchen entlang der Zellen ex-situ im REM untersucht, d.h. der Riss ist entgegen den Zellen gewachsen. Dabei wurden herausgerissene Zellen (engl. fiber pull outs) entdeckt [73, 74]. Auch sehr häufig untersucht wurde der Einfluss der Holzstrahlen, die im Gegensatz zu dem größten Teil der Zellen nicht in longitudinale Richtung verlaufen, sondern in radiale (R). Sie haben je nach Rissorientierung und -ausbreitungsrichtung entweder einen positiven Einfluss auf die Bruchzähigkeit oder einen negativen [75, 65, 55]. In der RT Rissgeometrie überbrücken sie Risse, dagegen breiten sich Risse in TR Rissgeometrie bevorzugt entlang der Grenzfläche zwischen den Holzstrahlen und den übrigen Zellen aus. Im ersten Fall wird somit die Bruchzähigkeit durch die Holzstrahlen erhöht und im zweiten verringert. Harzkanäle in Nadelholz können Risse entlang der Zellen ablenken (engl. crack deflection) oder zum Abrunden (engl. crack tip blunting) einer Risspitze führen, wenn der Riss sich quer durch die Harzkanalzellwand ausbreitet [10]. Der analoge Mechanismus kann bei Gefäßen im Laubholz auftreten [76].

Der Beitrag von hierarchischen Ebenen kleinerer Längenskalen auf die hohe makroskopische Bruchzähigkeit von Holz wurde bisher noch fast gar nicht untersucht. Der einzige bisher bekannte Mechanismus auf der Zellwandstrukturebene ist das plastische Abknicken der Zellwand (engl. plastic buckling), wenn eine Zugspannung entlang der Zellen wirkt. Dabei bilden sich viele Risse zwischen den Mikrofibrillen der S2 Schicht, was mit einem enormen Energieaufwand verbunden ist. Deshalb wird angenommen, dass die hohe Bruchzähigkeit von Holz hauptsächlich auf das plastische Abknicken der Zellwand als einer der wirkungsvollsten bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen zurückzuführen ist, obwohl er auf einer so kleinen hierarchischen Strukturebene auftritt [7].

Zusammengefasst führen die Strukturen auf den verschiedenen, hierarchischen Ebenen

durch folgende Mechanismen zu der hohen Bruchzähigkeit:

- auf der Jahresringstrukturebene: das Aufhalten des Risses an den Grenzflächen zwischen Früh- und Spätholz und das Ausbilden von Sekundärrissen bzw. Mikrorissen entlang der Zellen
- auf der Zellstrukturebene: Rissüberbrückungen bei Rissausbreitung entlang der sowie entgegen den Zellen, das Ablenken oder die Abrundung des Risses entlang der Zellen und das Herausziehen von Zellen bei Rissausbreitung entgegen den Zellen
- auf der Zellwandstrukturebene: das Abknicken der Zellwand bei Belastung entlang der Zellen und Rissausbreitung entgegen den Zellen

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich TL Risse entlang der Zellen auf der hierarchischen Ebene der Zellwandstruktur untersucht. Diese Rissausbreitungsrichtung ist in der Praxis auch relevanter als die entgegen den Zellen, weil es die weniger bruchzähe ist, entlang der Holz bevorzugt bricht. Für beide Richtungen sollte überprüft werden, ob ähnliche bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen wie auf der hierarchischen Ebene der Zellstruktur stattfinden, da sowohl die Zellstruktur als auch die Zellwandstruktur eine Faserverbundstruktur ist.

3.3.2 Hierarchische Struktur anderer harter, biologischer Materialien

Harte, biologische Materialien wie z.B. Knochen, die Perlmutternschicht von Muscheln und auch Zähne sind ähnlich wie Holz aufgrund ihrer hierarchischen Struktur bruchzäh. Auf den verschiedenen Strukturebenen sind viele bekannte bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen aktiv [31, 16, 63], welche im Theorie-Kapitel dieser Arbeit schon erläutert wurden (s. Abschnitt 2.4). Bei Knochen erhöhen bspw. die folgenden Mechanismen auf der Mikrometerskala die Bruchzähigkeit maßgeblich: Ablösen von Fibrillen, Mikrorissbildung, Rissablenkung und Rissüberbrückungen. Die Perlmutternschicht von Muscheln hat eine „Ziegel-Mörtel-Struktur“, bei der die „Ziegel“ feste und steife Fasern sind und der „Mörtel“ das wenig steife und feste Matrixmaterial. Ihr dominanter bruchzähigkeitssteigernder Mechanismus ist das limitierte Abgleiten der „Ziegel“ gegeneinander, welches dann auf verschiedenen Längenskalen auch die bekannten bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen beinhaltet. Bei all diesen Mechanismen sind schwache Grenzflächen von zentraler Bedeutung [77, 62, 63]. In Zähnen wird das besonders deutlich, da dort oberflächliche Risse entlang schwacher Grenzflächen in eine dreidimensionale

Struktur aus sich kreuzenden Stäbchen (engl. rods) gelenkt werden, wo sie dann abgelenkt und überbrückt werden. Auf diese Weise wird weiteres Risswachstum verhindert. Diese Struktur wirkt also als eine Art „Rissfalle“ (engl. crack trapping), welche einen plötzlichen, starken Anstieg in der R -Kurve verursacht.

3.4 Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Holzfeuchte

Da sich die Gleichgewichtsfeuchte von Holz in Abhängigkeit von der bei seiner Nutzung typischerweise schwankenden Luftfeuchtigkeit oder auch durch einige Holzmodifizierungen ändert und sie die mechanischen Eigenschaften beeinflusst, wird an dieser Stelle der aktuelle Forschungsstand zum Einfluss der Holzfeuchte auf die Bruchzähigkeit erläutert.

Ganz allgemein nehmen das Elastizitätsmodul und die Festigkeit im Bereich von darrtrocken bis zum Fasersättigungspunkt ab, wenn die Holzfeuchte zunimmt [12]. Die Bruchzähigkeit nimmt dagegen von 0 % Holzfeuchte bis zu einer bestimmten Holzfeuchte zu [55, 78, 79, 80, 67, 81]. Bei einer weiteren Erhöhung der Holzfeuchte blieb die Bruchzähigkeit bei einigen Untersuchungen in der Literatur konstant und bei anderen nahm sie ab. Die Untersuchungen lieferten auch unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich der Holzfeuchte, bei der die Bruchzähigkeit maximal wird. Sie liegt zwischen 6 und 12 %.

Die Festigkeit verhält sich bei den meisten Materialien gegenläufig zu der Bruchzähigkeit. Holz folgt diesem Trend in dem Bereich von 0 % Holzfeuchte bis zu der Holzfeuchte, bei welcher die maximale Bruchzähigkeit erreicht wird. Mindess et al. begründen die Zunahme der Bruchzähigkeit bei steigender Holzfeuchte in diesem Bereich mit einer Zunahme der Viskoelastizität [81]. Es wird aber auch diskutiert, dass die Bruchzähigkeit von trockenem Holz im Vergleich zu feuchterem Holz geringer ist, weil durch das Schwinden des Holzes beim Trocknen Risse entstanden sind [80]. Die Abnahme der Bruchzähigkeit bei zunehmender Holzfeuchte über die Holzfeuchte hinaus, bei der die Bruchzähigkeit maximal ist, wird im Zusammenhang mit einer Änderung der Kristallinität diskutiert [11].

Um den Einfluss der Holzfeuchte auf die experimentellen Ergebnisse bzw. die bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen in der Zellwand diskutieren zu können, wurden die in-situ REM-Experimente in dieser Arbeit auch in Wasserdampfatosphäre durchgeführt.

3.4.1 Einfluss der Holzfeuchte auf die Kristallinität

Zabler et al. haben gemessen, dass sich die monokline Einheitszelle in den kristallinen Bereichen der Cellulose beim Trocken von Holz verändert. Die Länge des Basisvektors a wird um ca. 0.6 % größer, die von b bleibt gleich und die von c wird um ca. 0.2 % kleiner. Der monokline Winkel nimmt von 98 ° auf 97 ° ab [82]. In Übereinstimmung damit haben Agarwal et al. eine Verkleinerung von a , eine höhere Kristallinität und eine größere Kristallitgröße bei einer höheren Holzfeuchte bestimmt [83].

In dieser Arbeit wurden sowohl die Basisvektoren a und c als auch die Kristallinität und Länge und Breite der kristallinen Bereiche der Cellulose bei 0 % und 9 % Holzfeuchte bestimmt, um den Einfluss einer geänderten Holzfeuchte durch eine geänderte Kristallinität auf die Bruchzähigkeit diskutieren zu können.

3.5 Holzmodifizierung

In diesem Abschnitt wird erläutert, welche Änderungen der molekularen Struktur durch die thermische sowie DMDHEU-Holzmodifizierung nach derzeitigem Stand der Forschung auftreten und wie die Holzeigenschaften – vor allem die Bruchzähigkeit von Holz – sich dadurch ändern [42, 43, 24, 84, 22].

3.5.1 Thermische Holzmodifizierung

Bei der thermischen Holzmodifizierung wird das Holz auf eine Temperatur zwischen 160 und 240 °C über mehrere Stunden und mehrere Verfahrensschritte erhitzt. Je nach Verfahrensart wird dies in einem offenen oder geschlossenen System entweder im Vakuum oder mit oder ohne eine Wasserdampfatmosfera oder auch in einer Inertgasatmosfera durchgeführt oder das Holz wird in Öl getränkt. Für diese Arbeit wurde die thermische Modifizierung von Dr. Maximilian Wentzel aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Holger Militz (Georg-August-Universität Göttingen, Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte) in einem offenen System bei einer Temperatur von 220 °C in Wasserdampfatmosfera durchgeführt. Der Modifizierungsprozess wird noch etwas genauer in Abschnitt 4.3.2 beschrieben bzw. wird detailliert in Veröffentlichungen von Dr. Maximilian Wentzel erläutert [85, 86].

Wirkung durch molekulare Strukturänderungen

Die thermische Modifizierung hat Auswirkungen auf alle drei Hauptbestandteile der molekularen Struktur von Holz [87, 84, 24], welche aber von dem Modifizierungsprozess und von der Holzart beeinflusst werden. Im Allgemeinen führt sie zu einer Zersetzung der Hemicellulosen u.a. durch Deacetylierungen und Dehydratisierungen. Dadurch entstehen Essigsäure, Ameisensäure und andere organische Säuren. Die Säuren katalysieren hydrolytische Spaltungen der Holzpolymerketten (s. Abb. 13) und verringern somit den Polymerisationsgrad der Hemicellulosen, aber auch den der amorphen Cellulose. Dieser wird auch durch Oxidationsreaktionen verringert.

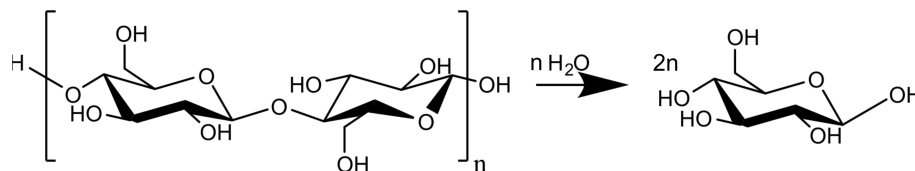


Abbildung 13: Hydrolytische Spaltung am Beispiel von Cellulose.

Die Hydrolyse tritt besonders in Wasserdampfatmosfera auf bzw. die Oxidationsreaktionen durch die Anwesenheit von Sauerstoff. Die Verwendung von Inertgas bzw. Ölen soll beide Reaktionen grundsätzlich verhindern, da diese sehr stark dazu beitragen, dass Masseverluste in Folge der leicht flüchtigen Abbauprodukte wie Formaldehyd, Furfural und anderen Aldehydverbindungen auftreten und der Anteil der Hemicellulosen in thermisch modifiziertem Holz geringer als in naturbelassenem ist. Da als Reaktionsprodukt u.a. der Dehydratisierung Wasser entsteht, kann die Hydrolyse aber selbst bei einer Inertgasatmosphäre ablaufen. Der Verlust von den hydrophilen Hemicellulosen kann allerdings auch erwünscht sein, da das Holz dadurch weniger Wasser aufnehmen kann bzw. die Gleichgewichtsfeuchte sinkt und weil die Hemicellulosen dann nicht mehr als Nahrungsquelle für Pilze zur Verfügung stehen, wodurch insgesamt die Resistenz gegen Pilze steigt. Neben den bereits genannten Reaktionen verändern auch Radikalreaktionen die Holzpolymerbestandteile chemisch so, dass Pilze sie nicht mehr als Nahrung erkennen können und das Holz nicht mehr befallen. Freie Radikale als Antioxidationsmittel können ebenfalls den Pilzbefall hemmen.

Der Effekt der thermischen Holzmodifizierung auf die Cellulose ist die Zunahme ihrer Kristallinität, wobei Uneinigkeit darüber besteht, ob dies nur eine Folge des Abbaus der amorphen Bereiche ist oder die kristallinen Bereiche der Cellulose wachsen. Da die kristallinen Bereiche für Wasser nicht zugänglich sind, trägt auch die Zunahme der

Kristallinität zu der verringerten Gleichgewichtsfeuchte und dadurch höheren Resistenz gegen Pilze von thermisch modifiziertem Holz im Vergleich zu naturbelassenem bei. Außerdem gibt es durch die so genannte „hornification“ irreversible, also für Wasser nicht mehr zugängliche Hydroxylgruppen in thermisch modifiziertem Holz.

Auch die Lignine werden durch die thermische Modifizierung chemisch verändert. Es brechen die β -O-4 Bindungen, wodurch reaktive Ligninfragmente entstehen, die sich durch Polykondensationsreaktionen wieder neu vernetzen können. Man spricht dabei von „Selbstvernetzung“ und geht davon aus, dass der Vernetzungsgrad der Lignine in thermisch modifiziertem Holz höher als in naturbelassenem ist. Dadurch gibt es weniger Hydroxylgruppen. In Folge dessen sinkt ebenfalls die Gleichgewichtsfeuchte des Holzes und es ist resistenter gegen Pilzbefall. Die Verringerung der Gleichgewichtsfeuchte sorgt auch dafür, dass thermisch modifiziertes Holz dimensionsstabiler als unmodifiziertes Holz ist.

Neben der chemischen Änderungen der molekularen Struktur kann die Wasseraufnahme auch physikalisch durch das Füllen der Nanoporen mit Abbauprodukten gehemmt sein.

Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften & Bruchzähigkeit

Die thermische Holzmodifizierung hat einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften [24]. Die Zugfestigkeit nimmt ab, während die Druckfestigkeit zunimmt und in Folge dessen nimmt die Biegefestigkeit nur leicht ab. Als Grund für die verringerte Zugfestigkeit werden die Depolymerisation durch Hydrolyse, der Abbau von amorpher Cellulose und Hemicellulosen und die damit verbundene Abnahme der Dichte genannt, während die Erhöhung der Druckfestigkeit auf die Selbstvernetzung der Lignine und auf die Zunahme der Kristallinität der Cellulose zurückgeführt wird. Außerdem nimmt das Elastizitätsmodul mit zunehmender Modifizierungsstärke (Dauer und Temperatur) erst zu und dann ab. Boonstra et al. begründen die Zunahme unter anderem mit einer größeren Kristallinität von thermisch modifiziertem Holz im Vergleich zu unmodifiziertem Holz und die Abnahme mit dem Verlust der Hemicellulosen als Bindeglied zwischen den Cellulose-Mikrofibrillen und der Lignin-Matrix [24]. Die in Folge der thermischen Modifizierung verringerte Gleichgewichtsfeuchte hat eine positive Wirkung auf die Festigkeit und das Elastizitätsmodul und kompensiert die Verluste der Festigkeit und des Elastizitätsmoduls vermutlich zum Teil.

Auch die Bruchzähigkeit wird durch die thermische Modifizierung stark beeinflusst [88]. Majano-Majano et al. haben die Bruchzähigkeit vom thermisch modifiziertem Buchenholz und nicht modifiziertem Buchenholz im Mode I und in *RL* und *TL* Rissgeometrie

bestimmt und das Ergebnis war, dass die thermische Modifizierung die Bruchzähigkeit abhängig vom Modifizierungsprozess und der Holzart um 20 bis 80 % verringert. Sie schreiben das einer verringerten plastischen Duktilität zu. Außerdem haben sie gemessen, dass mit abnehmender Holzfeuchte auch die Bruchzähigkeit abnimmt, wenn diese als Energiefreisetzungsrates G definiert wird. Die verringerte Gleichgewichtsfeuchte von thermisch modifiziertem Holz im Vergleich zu unmodifiziertem Holz hat nach den Ergebnissen von Majano-Majano et al. aber nur einen geringen Einfluss auf die Bruchzähigkeit [27]. Auch Murata et al. haben für die TL Rissgeometrie eine Abnahme der Bruchzähigkeit durch die thermische Modifizierung um bis zu 40 % gemessen und vermuten eine Beeinträchtigung von bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen wie dem Faserbrückenmechanismus [89]. Auch andere Gruppen haben die Messergebnisse von Majano-Majano et al. und Murata et al. bestätigt [90, 91]. Pfriem et al. haben einen Wechsel der Bruchposition von IW- bzw. IC-Bruch zu TW-Bruch entlang der Zellen durch die thermische Modifizierung beobachtet [92].

Die TL Risse, für welche die Bruchzähigkeit von Majano-Majano et al. und Murata et al. gemessen wurde, sind genau die Risse, welche in dieser Arbeit hauptsächlich untersucht wurden.

3.5.2 Chemische Holzmodifizierung mit DMDHEU

Für die chemische Holzmodifizierung mit 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy-ethyleneurea (DMDHEU) wird das DMDHEU mit einem Katalysator in einer wässrigen Lösung mittels Vakuum in das Holz eingebracht und anschließend getrocknet und bei einer Temperatur von über 100°C polymerisiert [22]. Als Katalysatoren werden Lewis-Säuren verwendet. Die in dieser Arbeit untersuchten DMDHEU-modifizierten Proben wurden von Bernhard Tapken aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Carsten Mai (Georg-August-Universität Göttingen, Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte) hergestellt und als Katalysator wurde $MgCl_2$ benutzt (s. Abschnitt 4.3.2).

Wirkung durch molekulare Strukturänderungen

Es ist bisher noch unklar, ob DMDHEU die Holzpolymere vernetzt, indem die Hydroxylgruppen des DMDHEUs mit den Hydroxylgruppen der Holzpolymere zu Etherbindungen reagieren (s. Abb. 14) oder sich zwischen diesen nur Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [22]. Im letztgenannten Fall wären die Hydroxylgruppen für Wasser blockiert und im erstgenannten Fall wären sie nicht mehr vorhanden. Obwohl DMD-

HEU noch zusätzliche Hydroxylgruppen aufweist, wurde eine geringere Gleichgewichtsfeuchte bei DMDHEU-modifiziertem Holz im Vergleich zu unmodifiziertem Holz gemessen. Wie bei thermisch behandeltem Holz wird außerdem auch angenommen, dass die DMDHEU-Modifizierung die Holzpolymere chemisch so verändert, dass Pilze sie nicht mehr als Nahrung identifizieren können.

	Thermische Modifizierung	DMDHEU Modifizierung mit MgCl ₂
Hemicellulosen	<ul style="list-style-type: none"> • Deacetylierung • Dehydratisierung • Depolymerisation • Oxidations- und Radikalreaktionen • Zersetzung → Masseverlust 	<ul style="list-style-type: none"> • Depolymerisation
Cellulose	<ul style="list-style-type: none"> • Depolymerisation des amorphen Anteils • Zunahme der Kristallinität • „Hornification“ → weniger zugängliche Hydroxylgruppen 	<ul style="list-style-type: none"> • Vernetzung über die Hydroxylgruppen von den Hemicellulosen der Matrix und der Cellulose der Mikrofibrillen durch polymerisiertes DMDHEU
Lignine	<ul style="list-style-type: none"> • Brechen von β-O-4 Bindungen • Vernetzung durch Polykondensation → weniger Hydroxylgruppen • Radikalreaktionen 	

Tabelle 2: Änderung der molekularen Struktur von Holz durch die Holzmodifizierungen.

Ein physikalischer statt chemischer Grund für die verringerte Gleichgewichtsfeuchte und erhöhte Pilzresistenz könnte sein, dass es in DMDHEU-modifiziertem Holz durch die Füllung der Zellwand mit DMDHEU mehr Poren in der Zellwand mit einem kleineren Durchmesser als in naturbelassenem Holz gibt, d.h. der Weg für das Wasser und den Pilz in die Zellwand durch DMDHEU physikalisch blockiert ist [93].

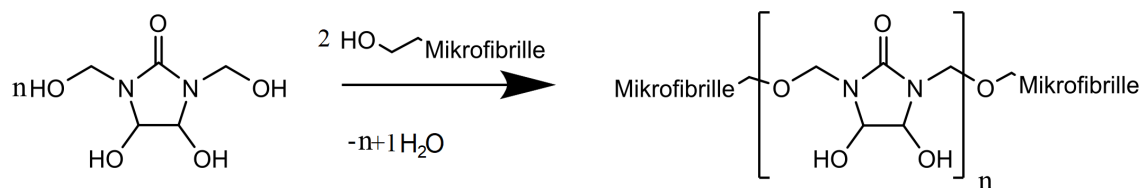


Abbildung 14: Vernetzungsreaktion von DMDHEU mit den Zellwandpolymeren: Gezeigt ist die Entstehung einer Etherbindung zwischen DMDHEU und den chemischen Zellwandbestandteilen, es könnten sich aber auch Wasserstoffbrückenbindungen statt kovalenter Bindungen zwischen beiden ausbilden. Die Polymerisation von DMDHEU könnte über die dargestellte Reaktion erfolgen, in der Literatur wird aber überwiegend eine andere Polymerisationsreaktion angegeben (s. [22]).

Ein weiterer Effekt führt zu einer verbesserten Dimensionsstabilität [22]: Durch die Polymerisation von DMDHEU in der Zellwand quillt diese auf und wird im gequollenen

Zustand fixiert, so dass das Holz im Vergleich zu unmodifiziertem Holz bei Änderungen der Umgebungsluftfeuchtigkeit nur noch sehr wenig quillt und schwindet.

Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften & Bruchzähigkeit

Ähnlich wie bei der thermischen Modifizierung nimmt auch bei der DMDHEU-Modifizierung die Zugfestigkeit ab, während die Druckfestigkeit zunimmt, wodurch die Biegefestigkeit leicht abnimmt und auch das Elastizitätsmodul verhält sich ähnlich wie bei der thermischen Modifizierung [22]. Die Schlagbiegefestigkeit als dynamische, mechanische Eigenschaft nimmt um ca. 80% stark ab [94, 22]. Als Ursache für die drastische Verschlechterung der dynamischen Eigenschaften wird eine geringere plastische Verformbarkeit genannt [22]. Als Gründe für die Änderungen der Festigkeitseigenschaften und des Elastizitätsmoduls werden die Vernetzung durch DMDHEU, die hydrolytischen Spaltungen von den Hemicellulosen sowie der amorphen Cellulose und bei hohen Modifizierungstemperaturen auch die anderen, im vorherigen Abschnitt beschriebenen Strukturveränderungen angegeben, die bei thermischer Modifizierung auftreten (s. Abb. 14 und 13) [22, 26, 25, 95]. Dass DMDHEU die Poren der Zellwände füllt, soll einen positiven Einfluss auf die Festigkeit haben [95].

Die Änderung der Bruchzähigkeit durch die DMDHEU-Modifizierung wurde bisher noch kaum untersucht. Es gibt nur eine Veröffentlichung, in der die Bruchzähigkeit durch die DMDHEU-Modifizierung nahezu unverändert geblieben ist bzw. sich geringfügig um ca. 3 % verbessert [96]. Im Gegensatz dazu ist eine Versprödung und für Rissausbreitung senkrecht zu den Zellen eine Abnahme der Bruchschlagarbeit um bis zu 80 % gemessen worden [22, 94], welches die für den Bruch durch einen Schlag aufzubringende Energie pro Probenquerschnitt ist. Des Weiteren wurde eine Änderung der Bruchposition (s. Abschnitt 2.7.3) festgestellt [25]. In unmodifizierten Kieferproben wurde nach einem Zugversuch entlang der Zellen IC- bzw. IW- und TW-Bruch und in DMDHEU-modifizierten vermehrt TW-Bruch beobachtet. Dies wurde damit erklärt, dass die Polymerketten in der S2 Schicht durch hydrolytische Spaltungen eine größere Schwachstelle als die Lignine in der CML darstellen.

In dieser Arbeit wurde der Zusammenhang zwischen den Änderungen der Bruchzähigkeit sowie Bruchposition und der molekularen Struktur durch die thermische und DMDHEU-Holzmodifizierung anhand der Änderung der bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen in der Zellwand untersucht.

	Thermische Modifizierung ↑	DMDHEU Modifizierung ↑ mit MgCl ₂
Gleichgewichtsfeuchte	↓	↓
Resistenz gegen Pilze	↑	↑
Dimensionsstabilität	↑	↑
Zugfestigkeit (parallel zu den Zellen)	↓	↓
Druckfestigkeit (parallel zu den Zellen)	↑	↑
Biegefestigkeit (senkrecht zu den Zellen)	↓	↓
E-Modul (parallel zu den Zellen)	↑↓	↑↓
Bruchschlagarbeit (senkrecht zu den Zellen)	↓	↓
Bruchzähigkeit (parallel zu den Zellen)	↓	⇒

Tabelle 3: Abhängigkeit der Holzeigenschaften von der Stärke der Holzmodifizierung (z.B. Temperatur, Dauer, WPG, Konzentration von MgCl₂). Der eine Pfeil ist grau, weil er nur auf einer Studie aus der Literatur beruht und bei dieser außerdem kein Vergleich zwischen verschiedenen Modifizierungsstärken gemacht wurde [96].

3.6 Aktuelle, experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt werden aktuelle, experimentelle Methoden zur Abbildung der Zellwandstruktur und zur Untersuchung des Bruchverhaltens von Holz vorgestellt, die mit den experimentellen Methoden in dieser Arbeit vergleichbar sind.

3.6.1 Methoden zur Untersuchung der Zellwandstruktur

Die Zellwandstruktur wurde schon vielfach mit einem TEM untersucht [44, 49, 97, 98, 99]. Die TEM-Proben wurden dabei mit einem Ultramikrotom präpariert. Dafür wurden sie vorher in Epoxidharz oder Spurr-Harz eingebettet und anschließend gefärbt. Neben dem TEM wurde auch vielfach ein Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope (AFM)) zur Untersuchung der Zellwandstruktur genutzt [45]. Um eine

besonders glatte Probenoberfläche dafür zu bekommen, werden die Proben ebenfalls standardmäßig eingebettet und danach mit einem Mikrotom die Probenoberfläche abgetragen. Es gibt aber auch schon einige AFM-Untersuchungen mit uneingebetteten Proben [100, 101].

In dieser Arbeit wurde die Zellwandstruktur nahe der S1/S2 Grenzfläche mit dem TEM untersucht. Zur Probenpräparation wurde nicht nur ein Ultramikrotom, sondern auch ein Ionenstrahlmikroskop (engl. Focused Ion Beam Microscope (FIB)) genutzt, welches bisher noch nicht zur Präparation von TEM-Proben aus Holz verwendet wurde. Zum Vergleich wurden AFM-Bilder von einer uneingebetteten Probe von Salimeh Saleh herangezogen.

3.6.2 Methoden zur Untersuchung des Bruchverhaltens

Das Bruchverhalten von Holz wurde im Modus I, II und III sowie in einem Mix aus diesen Modi, außerdem in Zug-, Druck-, Biege- und Scherbelastung, auch für fast alle acht möglichen Rissgeometrien und in dynamischen (Schlagbruch) wie statischen Bruchversuchen untersucht [64, 12, 30]. Es wurden ex-situ im REM und TEM Bruchoberflächen nach Standard-Bruchtests untersucht, die im Buch von Smith et al. [12] aufgeführt sind [39, 41, 59, 53, 56]. Mit diesen Tests wurde auch die Bruchzähigkeit gemessen. Teilweise wurden aber auch Brüche mit Hammer und Meißel herbeigeführt [60]. Es wurden auch einige in-situ REM-Bruchversuche im Mode I in einer DCB-Testgeometrie (engl. Double Cantilever Beam) [68, 28, 55, 67] und einer Dreipunktbiegeversuch-Testgeometrie [10] durchgeführt. Dabei wurde auch die Kraft gegenüber der Spitzenverschiebung oder der Rissaufweitung (engl. crack mouth opening displacement) und aus dem Integral der Kurve die Bruchzähigkeit bestimmt. Die Proben waren dabei mehrere Zentimeter hoch, breit und tief und in-situ beobachtet wurde das Risswachstum in der Zellstruktur. Teilweise wurden auch Bruchversuche an Furnierproben (engl. veneer) mit Millimeterausmaßen durchgeführt [54, 25]. Alternativ zum REM wurden z.B. auch in-situ Konfokalmikroskop Bruchversuche vorgenommen [102].

In dieser Arbeit wurden in-situ REM-Bruchversuche im Mode I in einer DCB-Testgeometrie durchgeführt. Im Gegensatz zu allen bisherigen Studien waren die Proben aber nur wenige Mikrometer hoch, breit und tief und die Rissausbreitung wurde auf der hierarchischen Ebene der Zellwand und nicht auf der Ebene der Zellen beobachtet.

4 Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel beschreibt die in dieser Arbeit benutzten Geräten (s. Abschnitt 4.1), das verwendete Holz (s. Abschnitt 4.2), die Probenpräparation (s. Abschnitt 4.3), die Vorcharakterisierung der Proben (s. Abschnitt 4.4), den Versuchsaufbau (s. Abschnitt 4.5) und die Durchführung der in-situ Bruchversuche (s. Abschnitt 4.6).

4.1 Verwendete Geräte

Für diese Arbeit wurde zur Probenpräparation ein Schlittenmikrotom und ein FIB, für die Vorcharakterisierung der Proben ein TEM, die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)) und ein Röntgendiffraktometer (engl. X-Ray Diffractometer (XRD)) und für die in-situ Versuche sowohl ein TEM als auch ein REM verwendet. Die Funktionsweise dieser Geräte bzw. Methoden wird in diesem Abschnitt kurz erklärt.

4.1.1 Schlittenmikrotom

Es wurde ein Sartorius 31A30 Schlittenmikrotom für den ersten Probenpräparationsschritt (s. Abschnitt 4.3.1) benutzt. Ein Schlittenmikrotom hat einen beweglichen Schlitten, an dem ein keilförmiges Stahlmesser befestigt ist. Je nach Bedarf gibt es auch plankonkave und hobelförmige Messer. Die Probe ist fest eingespannt, während das Messer unter einem bestimmten Kippwinkel (Inklinationswinkel) sowie Deklinationswinkel an der Probe entlang bewegt wird. Der Deklinationswinkel ist der Winkel zwischen Messer und Probe. Die Schnittdicke wird über die Höhenverstellbarkeit des Messers geregelt und liegt im Mikrometerbereich.

4.1.2 FIB

Für die Präparation einer präzisen Probengeometrie im Mikro- bis Nanometerbereich (s. Abschnitt 4.3.4 und Abb. 16) wurde ein FEI Nova 600 NanoLab FIB verwendet. Das Gerät ist eine Kombination aus einem FIB und einem REM. Letzteres wird im Abschnitt 4.1.6 genauer beschrieben. Der Elektronenstrahl des REMs und der Ionenstrahl des FIBs sind 52° zueinander verkippt. Wenn die Probe in der euzentrischen Höhe ist, kann dieselbe Probenstelle mit dem REM und dem FIB abgebildet werden. Für die Probenpräparation wird eine Fläche definiert, die vom Ionenstrahl abgerastert wird. Wenn die Ionen auf die Probe treffen, treten inelastische Wechselwirkungen

auf. Es werden Sekundärelektronen, welche zur Bildgebung genutzt werden, aus den Probenatomen herausgelöst, aber auch die Probenatome selbst. Auf diese Weise können nanometerdünne Lamellen mit einer Breite und Höhe im Mikrometerbereich aus einer makroskopischen Probe präpariert werden. Abhängig vom jeweiligen Präparationsschritt wird die Stromstärke im Bereich zwischen 1 pA und 20 nA mit Hilfe von Blenden variiert. Die Beschleunigungsspannung ist typischerweise 30 kV. Je kleiner die Blende gewählt wird, desto weniger Ionen treffen pro Zeiteinheit auf die Probe, d.h. desto feiner ist der Ionenstrahl und desto präziser, aber auch zeitintensiver ist der Präparationsschritt. Das REM wird zur Kontrolle der einzelnen Präparationsschritte eingesetzt.

4.1.3 TEM

Für diese Arbeit wurden hauptsächlich das Philips TEM CM12 zur Vorcharakterisierung der Proben (s. Abschnitt 4.4.1) und für einige, wenige in-situ TEM-Bruchversuche auch das Philips CM120 (s. Abschnitt 4.5.1) genutzt. Ein TEM hat im Idealfall ein Auflösungsvermögen von einigen Ångström. Der Aufbau ist vergleichbar mit einem Lichtmikroskop. Es besteht grundlegend aus einer Elektronenquelle, verschiedenen Linsen sowie Blenden und schließlich einem Fluoreszenzschirm bzw. einer CCD Kamera. Der gesamte Aufbau befindet sich im Hochvakuum bzw. Ultrahochvakuum. Die Elektronenquelle erzeugt möglichst monochromatische Elektronen mit einer Energie von 80 oder 120 keV. Das Kondensorenliniensystem und die Kondensorblende sorgen für einen kohärenten Elektronenstrahl, der die Probe durchstrahlt und dabei gebeugt wird. Die Objektivlinse bildet die Probe ab und die Projektorlinse vergrößert die Abbildung. Durch Variation der Brennweite der Zwischenlinse, die sich zwischen Objektiv- und Projektorlinse befindet, wird je nach Betriebsmodus entweder die Probe oder das Beugungsbild auf dem Fluoreszenzschirm bzw. der CCD Kamera abgebildet. Mit Hilfe der Objektivblende auf Höhe des ersten Zwischenbeugungsbildes können alle Beugungsreflexe ausgeblendet und nur der Nullstrahl zur Abbildung verwendet werden. Auf diese Weise wird ein Hellfeldbild von der Probe erstellt. Ein Dunkelfeldbild wird erzeugt, wenn einzelne Beugungsreflexe zur Abbildung genutzt werden. Mit Hilfe der „Selected Area Diffraction“ Blende auf Höhe des ersten Zwischenbildes kann ein bestimmter Probenbereich ausgewählt werden und von diesem ein Feinbereichsbeugungsbild erzeugt werden. Alternativ kann bei der Feinstrahlbeugung ein Probenbereich durch Fokussierung des Elektronenstrahls ausgewählt werden. Die Beugungsbilder ermöglichen die Untersuchung der Kristallgitter von kristallinen Proben.

4.1.4 EDX

Zur Probencharakterisierung wurde EDX eingesetzt (s. Abschnitt 4.4.2), welches in das NOVA NANOSEM 650 REM der Firma FEI (s. Abschnitt 4.1.6) integriert ist. Damit kann bestimmt werden, wie groß der Anteil welcher Elemente in welchem Bereich einer Probe ist. Dazu werden Elektronen mit passender Energie (meist zwischen 5 und 20 eV) auf einen Probenbereich gestrahlt, welche dann Elektronen aus der Hülle (z.B. K , L oder M -Schale) der Probenatome heraus schlagen. Ein Elektron einer höheren Schale nimmt den Platz des herausgeschlagenen Elektrons ein und gibt dabei ein Photon einer bestimmten Energie ab, die charakteristisch für das jeweilige Element ist. Dies ermöglicht die Bestimmung der Elementenanteile in einer Probe. Typischerweise wird die K_{α} -Linie eines Elements verwendet, welche der Energiedifferenz zwischen seiner L - und K -Schale entspricht. Diese Methode ist nur sensitiv für Elemente, die schwerer sind als Beryllium. Die Ortsauflösung liegt bei schwereren Elementen bei bestenfalls 200 nm und bei leichteren bei einigen Mikrometern.

4.1.5 XRD

Im Rahmen der Bachelorarbeit von Hilmar Clemens Scharf wurde das Bruker AXS D8 Advance Röntgendiffraktometer mit einer Kupferquelle zur Bestimmung der Kristallinität der Holzproben verwendet (s. Abschnitt 4.4.3) [103]. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung treffen Elektronen, die durch ein elektrisches Feld stark beschleunigt wurden, auf z.B. Kupfer. Dadurch entsteht Röntgenstrahlung, welche dann unter verschiedenen Winkeln auf die Probe gelenkt wird. Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung wird in Abhängigkeit vom Beugungswinkel gemessen und in einem so genannten Röntgenspektrum grafisch dargestellt. Mit dem Röntgenspektrum kann die Kristallstruktur eines Materials bestimmt werden

4.1.6 REM

Das NOVA NANOSEM 650 REM der Firma FEI wurde abgesehen von den schon genannten EDX-Messungen hauptsächlich für die in-situ REM-Bruchversuche (s. Abb. 18 im Abschnitt 4.5.2) genutzt. Es handelt sich nicht um ein „Environmental Scanning Electron Microscope“, es können aber trotzdem Experimente in Wasserdampf bis zu einem Maximaldruck von 2 mbar durchgeführt werden.

Ganz allgemein werden in einem REM Elektronen in einer Elektronenquelle beschleunigt und anschließend mit Hilfe von Linsen zu einem Elektronenstrahl fokussiert (s.

Abb. 15). Die Beschleunigungsspannung beträgt zwischen 3 kV und 30 kV. Mit Hilfe von Spulen wird der Elektronenstrahl so abgelenkt, dass die Probe abgerastert wird. Dabei übertragen die Primärelektronen des Elektronenstrahls durch Stoßprozesse so viel Energie auf die Elektronen der Probenatome, dass diese als Sekundärelektronen aus der Atomhülle austreten. Die Sekundärelektronen werden von einem Everhart-Thornley-Detektor detektiert. Abhängig von der Topografie werden von einer bestimmten Probenstelle viele oder wenige Sekundärelektronen detektiert. Die Anzahl der detektierten Sekundärelektronen bestimmt die Helligkeit dieser Probenstelle auf dem Bildschirm. Auf diese Weise kann die Topografie der Probe abgebildet werden und ein Auflösungsvermögen von einigen Nanometern erreicht werden. Es gibt auch noch weitere Betriebsmodi, die je nach Zielsetzung besser geeignet sein können.

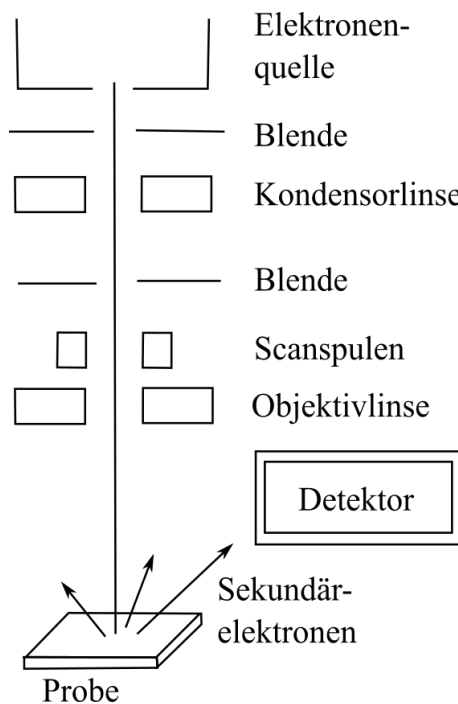


Abbildung 15: Aufbau eines REMs.

4.2 Probenmaterial

Die Holzstruktur wurde bereits ausführlich im Theorie-Kapitel im Abschnitt 2.5 beschrieben.

Als Probenmaterial wurde Spätholz von Kiefernholz (*pinus sylvestris*) ausgewählt, da darin nach Ashby et al. aufgrund seiner relativen Dichte ($\rho_{\text{Holz}}/\rho_{\text{Zellwand}}=0.35$) bevorzugt der untersuchte IW- bzw. IC-Bruch stattfindet [10]. Mit dem gleichen Argument wurde Spät- statt Frühholz gewählt (s. Abschnitt 3.2). Die Kiefer ist außerdem eine

sehr häufige Baumart in Deutschland und Kiefernholz ein guter Repräsentant der Nadelhölzer. Weil Nadelhölzer zu 90-95 Gew.-% aus Tracheiden bestehen, wurden diese als Zelltyp ausgesucht.

Des Weiteren wurde Splintholz statt Kernholz benutzt, weil es das weniger dauerhafte Holz ist und somit für die Forschung im Bereich Holzmodifizierung üblicherweise genutzt wird.

Nur das verwendete Druckholz war Fichtenholz statt Kiefernholz, welches aber auch ein Nadelholz ist, eine vergleichbare relative Dichte von ca. 0.31 hat und folglich auch bevorzugt IW- bzw. IC-Bruch zeigen sollte.

4.3 Probenpräparation

4.3.1 Mikrotom-Präparation

Als Rohmaterial wurden Prüfkörper, die einige Zentimeter breit, hoch und tief waren, aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Militz verwendet, welche bei Normalbedingungen gelagert wurden. Es wurde ein keilförmiges Stahlmesser verwendet, um 60-100 μm dicke Mikrotomschnitte aller drei Schnittrichtungen zu präparieren, wobei für die am häufigsten untersuchten *TL* Risse tangentielle Schnitte benötigt wurden (s. Abb. 16). Dafür wurde ein Inklinationswinkel von einigen Grad sowie ein Deklinationswinkel von ca. 120° eingestellt und eine Schnittdicke von 60-80 μm ausgewählt. Die Schnittfläche wurde vor dem Schnitt mit Hilfe eines Pinsels leicht angefeuchtet. Während des Schneidevorgangs wurde der Pinsel dann dazu benutzt, ein Aufrollen des Schnittes zu verhindern. Die fertigen Schnitte wurden auf einen Objektträger gelegt und schrittweise mit Ethanol-Wasser-Mischungen im Verhältnis 30:70, 50:50, 70:30 und 99:1 gewaschen. Abschließend wurden die fertigen Schnitte auf einer Heizplatte für etwa 15 min bei 60° getrocknet. Damit sich die Schnitte beim Trocknen nicht aufrollen, wurden sie während des Trocknungsvorgangs mit Gewichten beschwert.

4.3.2 Modifizierung

Die thermische Modifizierung wurde von Dr. Maximilian Wentzel aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Militz mit 60-100 μm dicken tangentialen, radialen Mikrotomschnitten und -querschnitten (ca. 1-2 cm x 1-2 cm breit und lang) in einem offenen System bei 220°C und in Wasserdampfatmosfera durchgeführt. Bei dem Prozess wird zunächst die Temperatur um 12°C pro Stunde bis 100°C erhöht. Danach erfolgt die Trocknung des Holzes, wobei die Temperatur schrittweise um 2°C pro Stunde bis

130°C erhöht wird. Anschließend erfolgt wieder eine Temperaturerhöhung um 12°C pro Stunde bis die Modifizierungstemperatur von 220°C erreicht ist. Diese wird dann für 3 Stunden beibehalten. Der Abkühlungsprozess erfolgt mit einer Rate von -20°C pro Stunde bis herunter zu einer Temperatur von 65°C. Weitere Details bspw. zum Aufbau des Systems können in Veröffentlichungen von Dr. Maximilian Wentzel nachgelesen werden [85, 86].

60-100 µm dicke, tangentiale sowie radiale Holzchnitte und Holzquerschnitte (ca. 1-2 cm x 1-2 cm breit und lang) wurden von Bernhard Tapken aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Carsten Mai mit DMDHEU modifiziert. Das Holz wurde mit einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 22 Gew.-% DMDHEU und 5 Gew.-% MgCl₂ als Katalysator imprägniert. Danach wurde es bei ca. 120°C ausgehärtet. Der „Weight Percent Gain“ (WPG) (die prozentuale Massenzunahme) nach dem Auswaschen war 18.3 %. Die einzelnen Modifizierungsschritte (Imprägnierung, Trocknung und Aushärtung) sind detailliert in einer Publikation von Xie et al. beschrieben [25].

4.3.3 Färbung mit KMnO₄, Probenausrichtung und C-Beschichtung

Die Mikrotomschnitte wurden mit einer Rasierklinge auf 2 mm Länge und 1-1.5 mm Breite zugeschnitten, danach für etwa 30 min in eine 1%-ige KMnO₄-Lösung getaucht und im Anschluss mit destilliertem Wasser mehrmals gewaschen. Getrocknet wurden sie auf einer ca. 100°C heißen Heizplatte für einige Minuten. Schließlich wurden sie mit Silberleitlack auf ein halbkreisförmiges Kupferblech geklebt, das die typischen Ausmaße eines FIB-Lift-Out-TEM-Grids hat. Dabei ist auf die richtige Orientierung der Probe zu achten. Für einen Bruchversuch mit *TL* Rissgeometrie wurden die Zelllängsachsen des tangentialen Mikrotomschnitts senkrecht zur Kupferblechkante und für eine *LT* Rissgeometrie parallel dazu ausgerichtet. Für eine *RT* bzw. *TR* Rissgeometrie wurde ein Holzquerschnitt so aufgeklebt, dass die Grenzfläche zwischen Früh- und Spätholz senkrecht bzw. parallel zu der Kupferblechkante ausgerichtet war. Damit keine Aufladungseffekte im REM oder TEM auftreten, wurden die Proben abschließend noch mit einem Balzers union CED 010 Kohlenstoffbedampfer mit einer 10-20 nm dicken, amorphen Kohlenstoffschicht beschichtet.

4.3.4 FIB-Präparation

Mit dem FIB wurde aus zwei benachbarten Tracheid-Zellwänden eine Probe mit einer DCB-Geometrie (engl. double cantilever beam geometry) präpariert (s. Abb. 16). Dazu

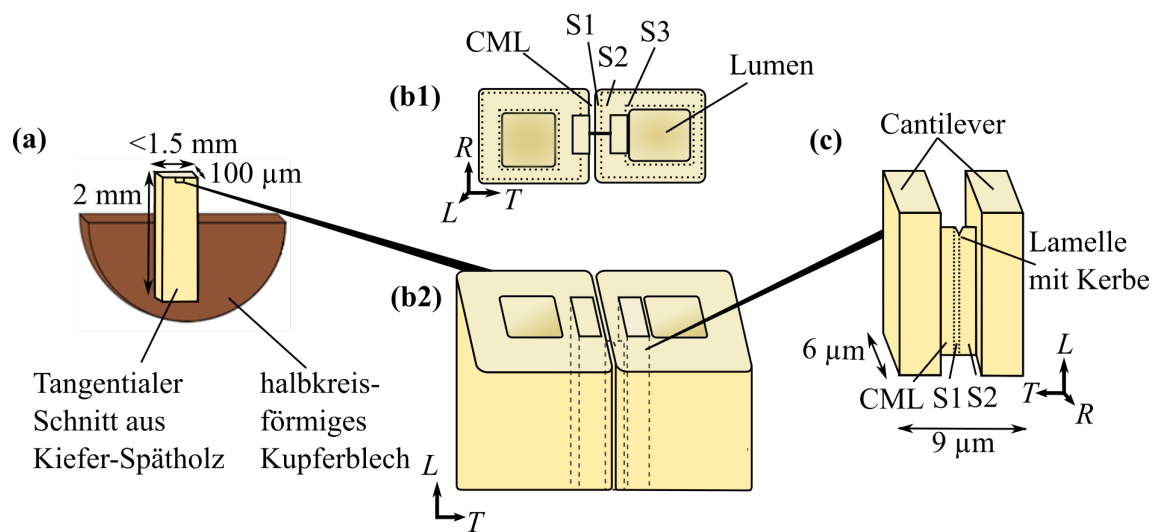


Abbildung 16: Probenpräparation: Ein mit KMnO_4 gefärbter Mikrotomschnitt (z.B. Tangentialschnitt) wurde auf ein halbkreisförmiges Kupferblech geklebt und mit Kohlenstoff beschichtet (a). Aus zwei benachbarten Tracheid-Zellwänden wurde mit dem FIB eine Probe mit einer DCB-Geometrie so präpariert, dass die gewünschte Zellwand-schicht oder die S1/S2 Grenzfläche mittig in der Probe an der Kerbe lag; Darstellung der Probenposition innerhalb der benachbarten Zellwände im Querschnitt (b1) und im zum Betrachter verkippten Tangentialschnitt (b2); DCB-Probengeometrie (c).

wurde zunächst eine 12 μm lange, 1.5 μm breite und 1 μm hohe Platinschicht auf dem relevanten Probenbereich erzeugt. Danach wurde ein 9 μm langer, 6 μm breiter und 20-25 μm hoher Block mit einer Stromstärke von 20 nA freigestellt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die gewünschte Zellschicht oder Grenzfläche mittig im Block liegt. Im Anschluss wurde in der Mitte des Blockes eine 3 μm lange und 80-200 nm breite bzw. dicke Lamelle mit Stromstärken von 1 nA - 10 pA präpariert. Es blieb links und rechts von der Lamelle jeweils ein 3 μm langer und 6 μm breiter „Cantilever“ stehen. Nach einer Vorcharakterisierung im TEM (s. Abschnitt 4.4.1) wurde die Probe um 90° verkippt noch einmal ins FIB eingebaut und der obere Bereich der Lamelle entfernt, der zuvor im TEM zur Bildgebung genutzt wurde. Auf diese Weise wurden Schädigungen durch die TEM-Vorcharakterisierung vermieden und die „Cantilever“ rechts und links von der Lamelle waren danach etwa 1.5 μm höher als die Lamelle. Außerdem wurde die Lamelle mit einer Kerbe versehen, für deren Erstellung eine Stromstärke von 10 pA gewählt wurde.

4.4 Vorcharakterisierung der Proben

4.4.1 TEM

Alle Proben wurden im TEM vorcharakterisiert, um die Position der Zellschichten in der Lamelle sowie die Mikrofibrillenordnung in den Schichten zu bestimmen und letztendlich den Weg des Risses in der Zellwand nachvollziehen zu können. Dies ist möglich durch die Färbung der Proben mit KMnO_4 -Lösung. KMnO_4 reagiert mit den Hydroxylgruppen der Lignine zu einer Aldehydgruppe bzw. Carboxylgruppe und MnO_2 . KMnO_4 ist ein starkes Oxidationsmittel, das die Lignine oxidiert und dabei selbst reduziert wird. Es reagiert selektiv mit den Hydroxylgruppen der Lignine und nicht mit denen der Cellulose oder Hemicellulosen. MnO_2 ist wasserunlöslich und verbleibt deshalb auch nach dem Waschvorgang mit destilliertem Wasser in der Probe. Das Element Mn hat im Gegensatz zu den Elementen, aus denen Holz aufgebaut ist, eine hohe Ordnungszahl, so dass es nach der Rutherford'schen Streuformel vergleichsweise dunkel im TEM erscheint und der Amplitudenkontrast somit erhöht wird. Demzufolge sind Bereiche mit einem hohen Ligningehalt dunkel im TEM. Dies ermöglicht, die hell erscheinenden Cellulosefibrillen abzubilden und die Zellwandschichten zu unterscheiden, da sie einen unterschiedlichen Lignin-Anteil haben. Die CML enthält am meisten Lignine und erscheint deshalb dunkel im TEM.

KMnO_4 hat gegenüber anderen Verbindungen aus schwereren Elementen den Vorteil, dass es sehr reaktiv ist. Außerdem ist sein Reaktionsprodukt wasserunlöslich und verbleibt dadurch am Reaktionsort. Des Weiteren ist ein wichtiges Kriterium, dass das färbende Molekül sehr klein und polar sein muss, um in die Zellwand zu gelangen [21]. Ein wichtiger Grund für die Verwendung von KMnO_4 als Färbemittel ist zudem die Annahme, dass KMnO_4 selektiv mit den Hydroxylgruppen der Lignine und nicht mit denen der Cellulose und der Hemicellulosen reagiert. Der Grund dafür könnte sein, dass es sich dabei um phenolische Hydroxylgruppen handelt, welche reaktiver sind als die aliphatischen Hydroxylgruppen der Hemicellulosen und der Cellulose [104].

4.4.2 EDX

An einer DMDHEU-modifizierten und mit KMnO_4 gefärbten Probe wurden im REM EDX-Messungen an der CML und der S2 Schicht durchgeführt. Bei der Probe handelt es sich um eine für die in-situ REM-Bruchversuche hergestellte Probe, die wie in Abschnitt 4.3 beschrieben präpariert wurde. Allerdings wurde nicht am mit dem FIB erstellten Teil der Probe gemessen, weil er zu dünn dafür ist, sondern an zwei längs

mittig durchgeschnittenen Zellen des tangentialen Mikrotomschnitts.

4.4.3 XRD

Im Rahmen der Bachelorarbeit von Hilmar Clemens Scharf [103] wurden mit quaderförmigen Proben mit einer Kantenlänge von $a = b = c = 1$ cm XRD-Messungen in Reflexion durchgeführt. Bei den Seitenflächen der Proben handelte es sich um radiale, tangentielle und longitudinale Schnittflächen. Aus den XRD-Spektren (s. Abb. 28 im Abschnitt 5.1.5) von jeweils drei naturbelassenen Kiefer-Proben bei einer Holzfeuchte von 0-1 % und 8-9 % wurden ihre Kristallinität x_{CR} , die Kristallebenenabstände d_{200} sowie d_{004} und die Länge D_{004} sowie die Breite D_{200} der kristallinen Bereiche der Cellulose-Mikrofibrillen bestimmt. Die Indizes sind jeweils die Miller'schen Indizes, welche die Kristallebenen angeben (s. Abb. 29).

4.5 Versuchsaufbauten

Mit der DCB-Probengeometrie, welche mit dem FIB erstellt wurde (s. Abb. 16 im Abschnitt 4.3.4), wurde der Bruchmodus I bei einer verschiebungskontrollierten Belastung (engl. displacement-controlled) realisiert (s. Abschnitt 2.1), indem eine keilförmige Spitze mit einem Öffnungswinkel von 120° mit einer konstanten Verschiebungsrate gegen die „Cantilever“ der Probe bewegt wurde. Dadurch wurden diese auseinander gedrückt, so dass ein Riss an der Kerbe in der Lamelle initiiert und bei einer konstanten Rissöffnungsrate ausgebreitet wurde. Da die Lamelle sehr dünn ist, liegt ein ebener Spannungszustand statt ein ebener Dehnungszustand vor. Der Vorteil dieses Versuchsaufbaus ist, dass die Triebkraft mit zunehmender Risslänge konstant bleibt bzw. sogar leicht sinkt [105]. Dadurch kann semi-stabiles Risswachstum in ein stabiles Risswachstum umgewandelt werden.

4.5.1 Versuchsaufbau im TEM

Mit einem TEM-STM-Halter von der Firma Nanofactory wurde der Versuchsaufbau im TEM realisiert, welcher in der Form von Dr. Andreas Kelling in seiner Doktorarbeit entwickelt wurde (s. Abb. 17) [106, 107]. Dafür wurde eine keilförmige Wolframspitze mit einem Winkel von 120° mit Hilfe einer Drahtkonstruktion auf die Piezokugel des TEM-STM-Halters geklemmt (s. Abb. 17). Aufgrund des inversen Piezoeffekts konnte so eine kontinuierliche Bewegung der Spitze über eine Distanz von maximal $2 \mu\text{m}$ im Feintrieb ausgeführt werden. Dabei war das Auflösungsvermögen für die Bewegung in

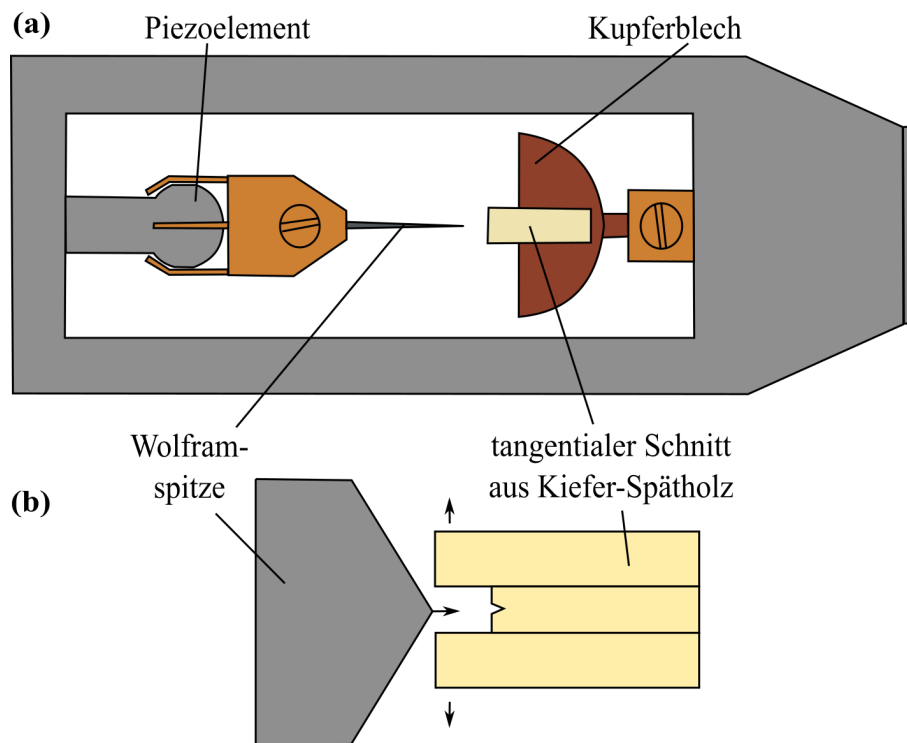


Abbildung 17: In-situ TEM-Aufbau: TEM-STM-Halter (a) und vergrößerte Darstellung der Spitze und Probe (b).

Richtung Probe 0.025 \AA , für die anderen beiden Richtungen lag es etwa bei 0.2 \AA . Für große Distanzen bis zu 2 mm wurde der Grobtrieb genutzt, bei dem nach dem Stick-Slip Prinzip die Vorwärtsbewegung vergleichsweise langsam und die Rückwärtsbewegung so schnell ausgeführt wird, dass die Spitze aufgrund der Trägheit nicht komplett zurückgezogen wird. Wird dieser Vorgang mehrmals wiederholt, kann die Spitze über größere Distanzen als nur mit Hilfe des inversen Piezoeffekts bewegt werden. Um die Probe in den TEM-STM-Halter einbauen zu können, wurde sie an einen Draht geklebt, der in eine kleine Öffnung im TEM-STM-Halter eingeführt und mit Hilfe einer Schraube fixiert wurde.

4.5.2 Versuchsaufbau im REM

Der verwendete in-situ REM-Aufbau in Abbildung 18 wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Dr. Bahne Kapelle gebaut [108]. Mit Hilfe von drei Piezoelementen konnte die Höhe einer keilförmigen Siliciumspitze variiert werden und die Probe in den anderen beiden Raumdimensionen bewegt werden. Die Probe hatte die gleichen Maße wie im TEM. Das im vorherigen Abschnitt beschriebene Stick-Slip-Prinzip ermöglichte im Grobtrieb eine Bewegung von bis zu 5 \mu m in alle drei Richtungen. Für kleine Distanzen

und eine kontinuierliche Bewegung wurde der inverse Piezoeffekt genutzt. Die Spitze mit einem integrierten Kraftsensor der Firma Femtotools hatte am Apex einen Durchmesser von $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten in-situ Bruchversuche wurde mit Hilfe des FIBs eine $15\ \mu\text{m}$ hohe, $15\ \mu\text{m}$ lange und $50\ \mu\text{m}$ breite keilförmig Spitze mit einem Winkel von 120° präpariert. Der Kraftsensor konnte Kräfte bis zu $10000\ \mu\text{N}$ messen und hatte dabei eine Auflösung von $0.5\ \mu\text{N}$.

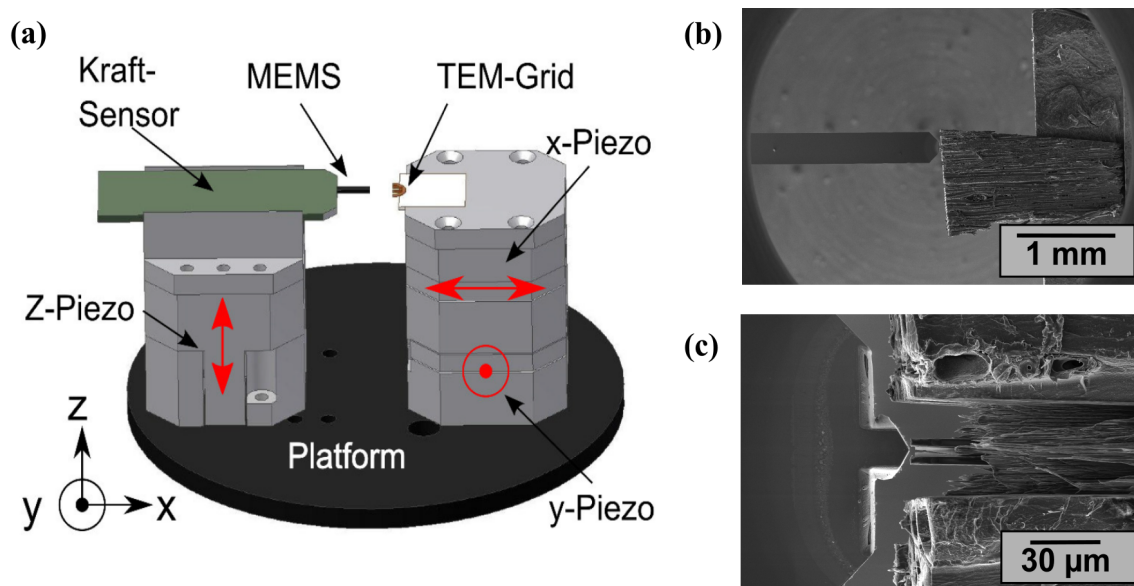


Abbildung 18: In-situ REM-Aufbau: schematische Darstellung (MEMS ist ein Akronym für mikro-elektro-mechanisches System); entnommen aus [108] (a), REM-Bilder der Spitze und Probe bei verschiedenen Vergrößerungen (b,c)

4.6 Durchführung der in-situ Bruchversuche

4.6.1 TEM

Beim Einbau der Probe und Spitze in den TEM-STM Halter (s. Abschnitt 4.5.1) musste auf eine parallele Ausrichtung der beiden zueinander geachtet werden. Ggf. wurde die Spitze rotiert und die Probe anders auf dem halbkreisförmigen Kupferblech positioniert. Des Weiteren wurden Probe und Spitze schon beim Einbau in etwa auf die gleiche Höhe gebracht und einander angenähert, da die Verfahrenswege mit Hilfe des Piezoelements begrenzt waren. Nachdem der TEM-STM-Halter ins TEM eingeschleust worden war, wurden die Spitze und die Probe auf die euzentrische Höhe gebracht und die Spitze der Probe angenähert. Nach dem Annähern musste die Höhe der Spitze erneut angepasst werden, da sie sich durch die Bewegung geändert hatte. Die Spitze wurde so weit wie möglich mit dem Grobtrieb angenähert, um möglichst den komplet-

ten Verfahrensweg des Feintriebs für den in-situ Bruchversuch nutzen zu können. Danach wurden die Spitze und die Probe mit Hilfe des Feintriebs in Kontakt gebracht und eine Videoaufnahme gestartet. Dann wurde die Spitze mit dem Feintrieb kontinuierlich in Richtung Probe gefahren. Die Bewegung der Spitze wurde zwischendurch gestoppt, um Bilder aufzunehmen.

4.6.2 REM

Bei den in-situ REM-Bruchversuchen konnten anders als bei den in-situ TEM-Bruchversuchen auch quantitative Ergebnisse durch die Messung der auf die keilförmige Spitze wirkenden Kraft als Triebkraft für das Risswachstum generiert werden. Allerdings muss bedacht werden, dass der gemessene Wert auch von Reibungseffekten zwischen der Spitze und den „Cantilevern“ der Probe und der plastischen Verformung der „Cantilever“ bestimmt wird.

Zu Beginn des Experiments wurde zunächst die Probe an die Spitze bis auf einen Abstand von etwa 1 μm angenähert. Nachdem beide danach mit Hilfe des Fokus auf die gleiche Höhe gebracht worden waren, wurde die Probe der Spitze mit dem Feintrieb so weit angenähert, bis der Kraftsensor eine Kraft gemessen hat, d.h. Kontakt zwischen Probe und Spitze bestand. Nun wurde eine Videoaufzeichnung gestartet und die Probe kontinuierlich mit dem Feintrieb in Richtung Spitze bewegt. Es wurde darauf geachtet, dass die Probe und Spitze parallel zueinander ausgerichtet waren, da ansonsten keine kontrollierten Bedingungen gegeben gewesen wären. Es bestand die Möglichkeit, die Rissausbreitung anzuhalten und Bilder aufzunehmen, wenn die Bewegung der Probe gestoppt wurde.

5 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden in Abschnitt 5.1 die Ergebnisse der Vorcharakterisierung der Proben präsentiert und danach in den Abschnitten 5.2 und 5.3 die Ergebnisse der in-situ TEM- und REM-Bruchversuche.

5.1 Vorcharakterisierung der Proben

Zur Vorcharakterisierung der Proben wurde das TEM genutzt, um die Position der Zellwandschichten in den Proben zu bestimmen, aber auch zur Aufklärung der Mikrofibrillen-Matrix-Struktur der Zellwand (s. Abschnitt 5.1.1). Dabei fiel auf, dass sich die „Cantilever“ der Probe links und rechts von der Lamelle unter dem Elektronenstrahl verformen und sich Blasen in der Probe bilden. Aus diesem Grund konnten keine Methoden verwendet werden, die wie z.B. STEM eine sehr hohe Strahlendosis erfordern, und es wurde außerdem immer darauf geachtet, dass die „Cantilever“ der Probe nicht im Bild sind, sondern nur der Bereich der Lamelle direkt unter der Platinschutzschicht, der nach der TEM-Vorcharakterisierung und vor dem in-situ REM-Bruchversuch mit Hilfe des FIBs entfernt wurde.

Die Vorcharakterisierung der Proben im TEM war nur durch die Färbung der Proben mit KMnO_4 -Lösung möglich. In ungefärbten Proben oder Proben, die mit einer nicht unmittelbar vor der Färbung frisch angesetzten KMnO_4 -Lösung gefärbt wurden, war die Zellwandstruktur nicht sichtbar. Ein Nebeneffekt der Färbung war die Entstehung von schwarzen Punkten in den TEM-Bildern (s. Abb. 19), bei denen es sich vermutlich um einen Überschuss an MnO_2 oder anderen Manganverbindungen als Reaktionsprodukte handelt.

Zusätzlich zur TEM-Vorcharakterisierung wurde die Verteilung der DMDHEU-Modifizierung innerhalb der Zellwand in DMDHEU-modifizierten, mit KMnO_4 gefärbten Proben mit Hilfe von EDX bestimmt (s. Abschnitt 5.1.4). Darüber hinaus wurden die naturbelassenen Proben mit XRD bei verschiedenen Holzfeuchten untersucht (s. Abschnitt 5.1.5), um den Einfluss der Holzfeuchte auf die Kristallinität zu messen.

5.1.1 TEM - Naturbelassenes Holz

Die einzelnen Zellschichten in den Proben konnten durch Unterschiede in ihrer Heligkeit abhängig vom Ligningehalt und in ihrer radialen Komponente θ_r des MFAs identifiziert werden. In den $\hat{r}\hat{l}$ -Proben unterscheiden sich die Schichten in dem auf die

$\hat{r}\hat{l}$ -Ebene projizierten Winkel $\theta_r^{\hat{r}\hat{l}}$ des MFAs. Hierbei meint \hat{r} radial zur Zellwand und nicht radial R zu den Jahresringen (s. Abschnitt 2.7.1).

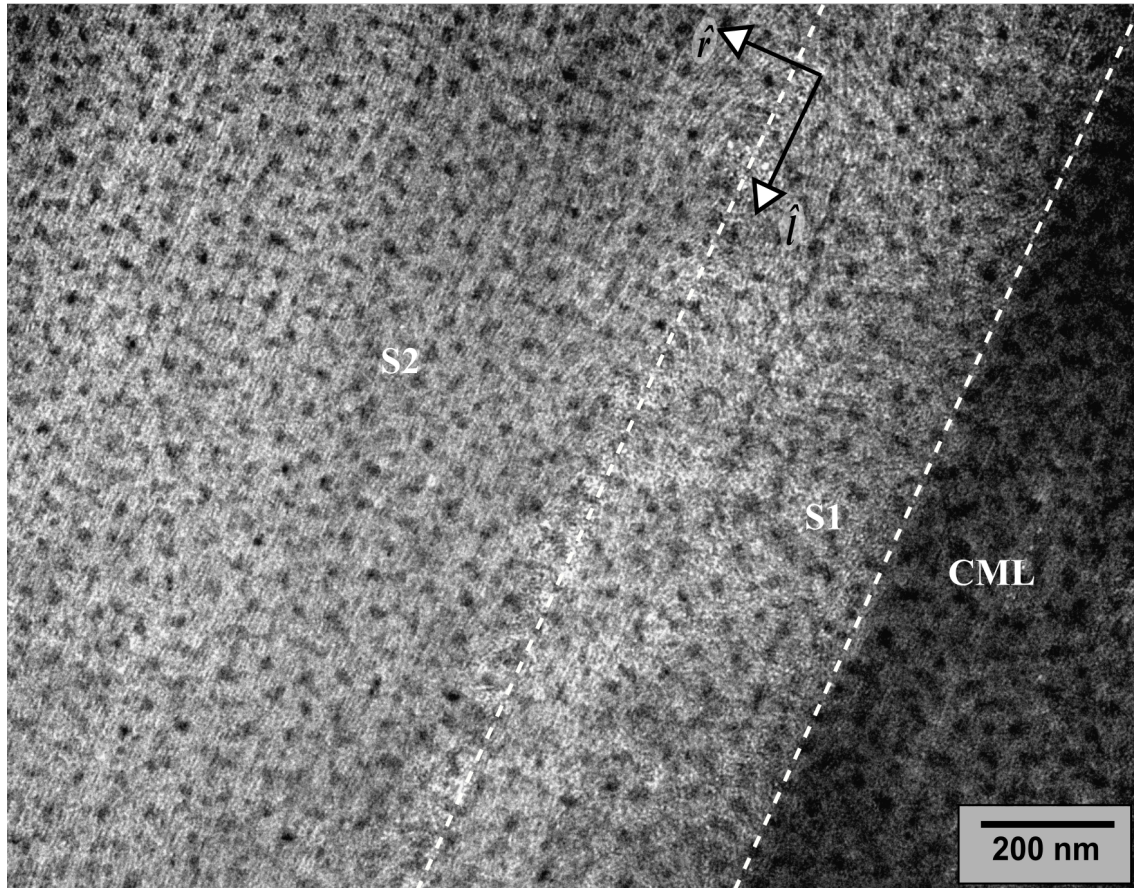


Abbildung 19: TEM-Bild einer mit KMnO_4 gefärbten $\hat{r}\hat{l}$ -Lamelle aus naturbelassenem Holz: Das TEM-Bild zeigt die S2, die S1 Schicht und die CML, die sich in der Helligkeit unterscheiden. Die Grenzflächen sind als gestrichelte, weiße Linien markiert.

Das TEM-Bild in Abbildung 19 zeigt die S2 und S1 Schicht sowie die CML. Da die CML einen deutlich größeren Ligningehalt als die anderen beiden Schichten hat, sieht sie deutlich dunkler aus. Da aktuelle Modelle der Zellwandstruktur sich von älteren vor allem im Übergang von der S1 Schicht zur S2 Schicht unterscheiden (s. Abschnitt 3.1), wurde die Struktur in der Nähe der S1/S2 Grenzfläche weiter analysiert. Das Ziel dabei war vor allem, die Struktur aufzuklären, um dann den Zusammenhang zwischen den Bruchmechanismen, die in den in-situ Bruchversuchen beobachtet wurden, und der Struktur an der S1/S2 Grenzfläche diskutieren zu können. Dazu wurden neben den $\hat{r}\hat{l}$ -Lamellen auch $\hat{r}\hat{t}$ -Lamellen untersucht, welche auch mit dem FIB präpariert wurden. Zum Vergleich wurden außerdem Ultramikrotomschnitte genutzt. Sie wurden von Dr. Karsten Thiel vom Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewand-

te Materialforschung aus dem selben Kiefernholzstück angefertigt, welches auch für die FIB-Proben genutzt wurde. Dazu musste es allerdings in Spurr-Harz eingebettet werden. Dies ist eine zusätzliche Änderung des Naturholzes, welche für die Probenpräparation mit dem FIB nicht notwendig ist.

In den TEM-Bildern der $\hat{r}\hat{l}$ -Lamellen ist erkennbar, dass $\theta_r^{\hat{r}\hat{l}}$ sowohl in der S1 als auch in der S2 Schicht immer größer wird, je geringer der Abstand zur S1/S2 Grenzfläche in radialer Richtung ist (s. Abb. 20 a). Für Abstände größer als 500 nm ist er $5\pm 5^\circ$ in der S2 Schicht und steigt in Richtung Grenzschicht an, bis er an der Grenzschicht bei nahezu 90° ist. In der S1 Schicht sinkt er bis zu einem Minimum von $60\pm 20^\circ$ bei maximalem Abstand zur Grenzfläche.

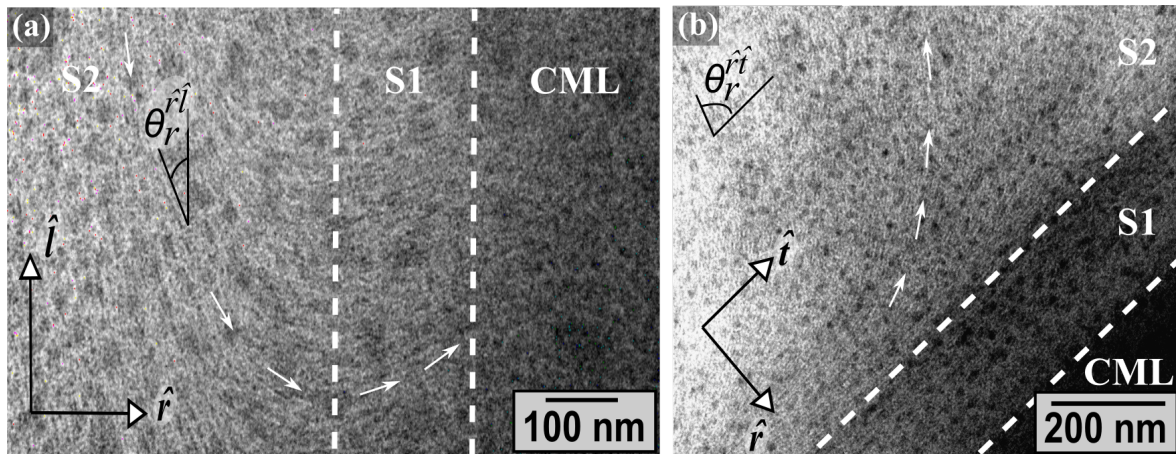


Abbildung 20: TEM-Bild einer unmodifizierten, mit KMnO_4 -gefärbten $\hat{r}\hat{l}$ -Lamelle (a) und $\hat{r}\hat{t}$ -Lamelle (b) [109]: Gezeigt sind die S2 Schicht, die S1 Schicht und die CML. Die Grenzflächen sind als gestrichelte, weiße Linien markiert. Die Winkel $\theta_r^{\hat{r}\hat{l}}$ und $\theta_r^{\hat{r}\hat{t}}$ ändern sich mit dem Abstand zur S1/S2 Grenzfläche.

In einer $\hat{r}\hat{t}$ -Lamelle ist die radiale Komponente des MFAs ebenfalls zu sehen (s. Abb. 20 b). Die $\hat{r}\hat{t}$ -Ultramikrotomschnitte zeigen die gleiche Mikrofibrillenstruktur an der S1/S2 Grenzfläche, aber etwas deutlicher (s. Abb. 21). Der auf die $\hat{r}\hat{t}$ -Ebene projizierte Winkel $\theta_r^{\hat{r}\hat{t}}$ des MFAs ändert sich wie auch $\theta_r^{\hat{r}\hat{l}}$ in Abhängigkeit von der Distanz zur Grenzfläche, allerdings nimmt er mit abnehmendem Abstand zur S1/S2 Grenzfläche ab. In der S2 Schicht ist er 500 nm entfernt von der S1/S2 Grenzfläche nahezu 90° groß und nimmt in Richtung Grenzschicht ab. An der Grenzschicht ist er dann nahezu 0° groß. In der S1 Schicht ist $\theta_r^{\hat{r}\hat{t}}$ etwa 0° groß und ändert sich mit dem Abstand zur Grenzfläche nicht oder nur um ein paar Grad.

Sehr vereinzelt wurden auch „s-förmige“ und „wirbelartige“ Mikrofibrillenstrukturen an der S1/S2 Grenzfläche beobachtet (s. Abb. 22).

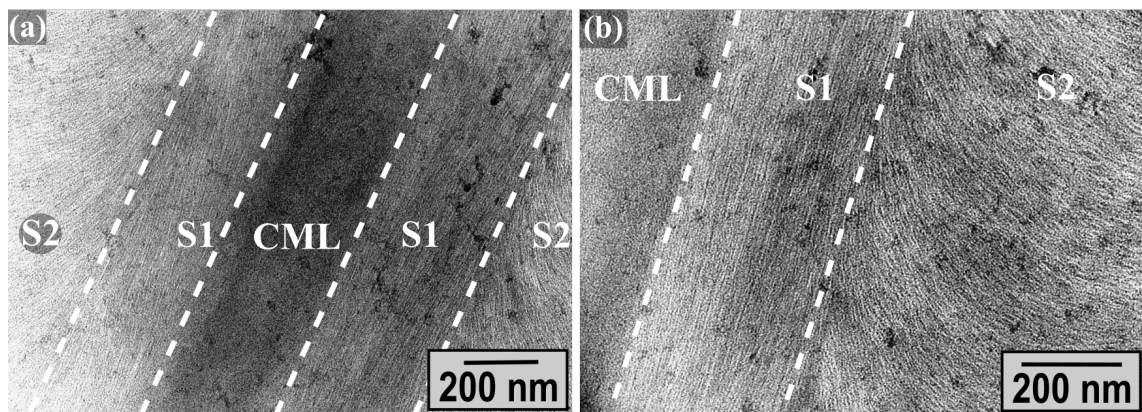


Abbildung 21: TEM-Bilder eines in Spurr-Harz eingebetteten, mit KMnO_4 -gefärbten Ultramikrotom-Querschnitts ($\hat{r}\hat{t}$ -Lamelle): Gezeigt sind die S2 Schicht, die S1 Schicht, die CML und die S1 sowie S2 Schicht der benachbarten Zelle (a) und die CML, die S1 und die S2 Schicht (b); Die Grenzflächen sind als gestrichelte, weiße Linien markiert.

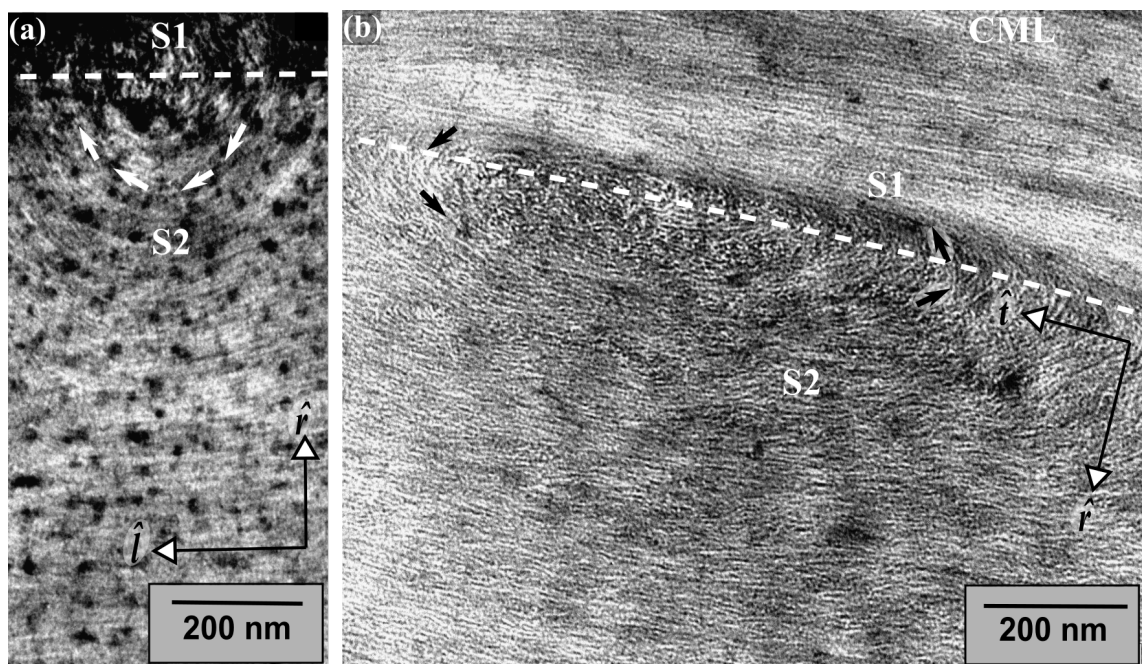


Abbildung 22: TEM-Bilder von „wirbelartigen“ Mikrofibrillenstrukturen an der S1/S2 Grenzfläche in einer mit KMnO_4 -gefärbten $\hat{r}\hat{t}$ -Lamelle (a) und in einem in Spurr-Harz eingebetteten, mit KMnO_4 -gefärbten Ultramikrotom-Querschnitt ($\hat{r}\hat{t}$ -Lamelle) (b). Die S1/S2 Grenzfläche ist als gestrichelte, weiße Linie markiert.

Neben dem TEM wurde ein AFM zur Strukturaufklärung verwendet. Salimeh Saleh (Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik) hat die AFM-Bilder erstellt, welche die TEM-Ergebnisse bestätigen. Das AFM, der verwendete Modus und die Ergebnisse sind im Anhang beschrieben (s. Abschnitt 9.2.1).

5.1.2 TEM - Modifiziertes Holz

In den thermisch modifizierten Proben sind die Zellschichten sowie die radiale Komponente θ_r des MFAs auch erkennbar. Allerdings erscheint die Mikrofibrillenstruktur im Vergleich zu den unmodifizierten Proben etwas diffuser (s. Abb. 23).

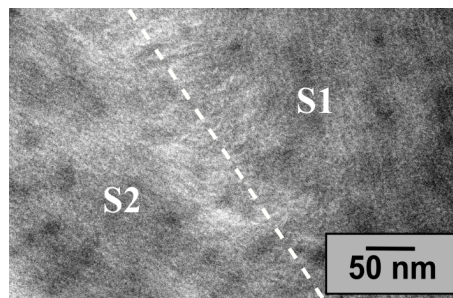


Abbildung 23: TEM-Bild einer mit KMnO_4 gefärbten $\hat{r}l$ -Lamelle aus thermisch behandeltem Holz: Gezeigt ist die Grenzfläche zwischen der S2 und der S1 Zellschicht. Die S1/S2 Grenzfläche ist als gestrichelte, weiße Linie markiert.

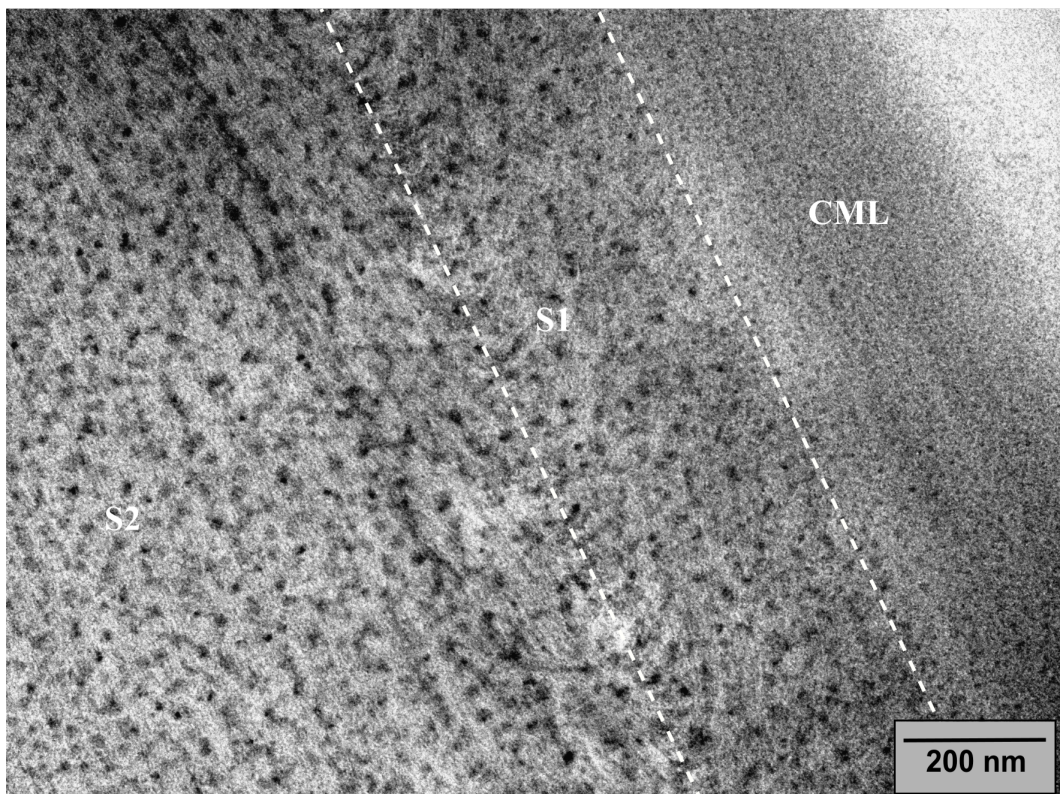


Abbildung 24: TEM-Bild einer mit KMnO_4 gefärbten $\hat{r}l$ -Lamelle aus DMDHEU-modifiziertem Holz: Gezeigt sind die S2, die S1 Schicht und die CML. Die Grenzflächen sind als gestrichelte, weiße Linien markiert. Die CML ist im Gegensatz zu der CML in naturbelassenem Holz heller als die S1 und S2 Schicht.

Die DMDHEU-modifizierten Proben zeigen die gleiche Mikrofibrillenstruktur wie die unmodifizierten Proben, aber die CML erscheint im Gegensatz zu der CML in den unmodifizierten Proben heller als die S1 und S2 Schicht (s. Abb. 24). Sie sieht so aus wie die ungefärbten Proben.

5.1.3 TEM - Druckholz

Bei der FIB-Präparation waren die Unterschiede zwischen Druckholz und Normalholz bereits erkennbar (s. Abb. 25). Die Zellen im Druckholz waren etwas runder, es gab Interzellularräume zwischen den Zellen sowie radiale Risse in der S2 Schicht und die S3 Schicht fehlte.

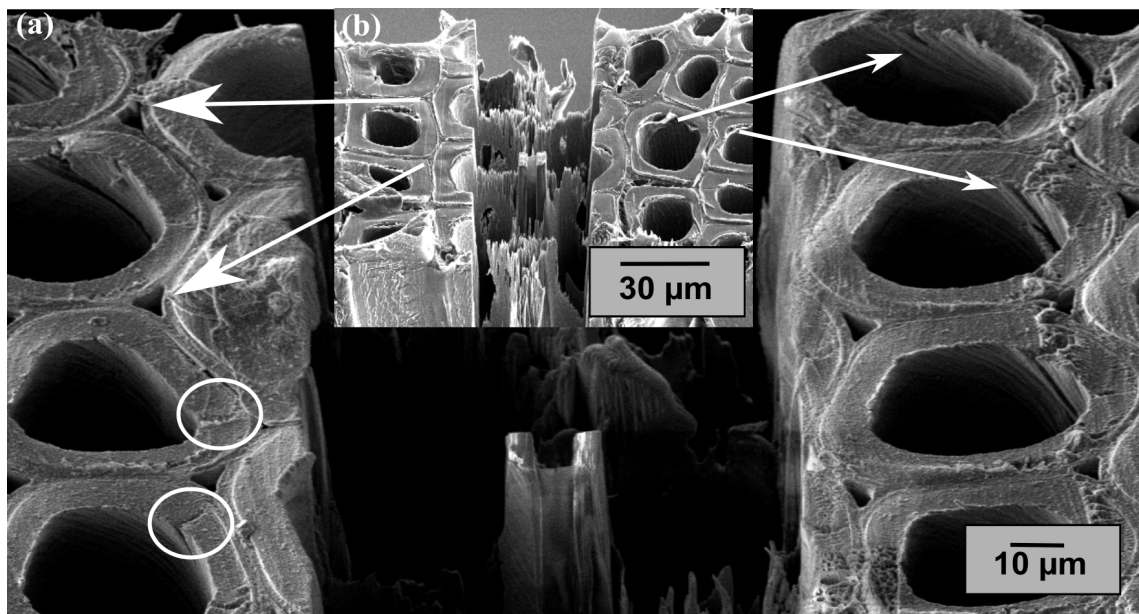


Abbildung 25: REM-Bild einer zum Betrachter verkippten Querschnittsfläche von Druck- (a) im Vergleich zu Normalholz (b), welche eine Probe nach der FIB-Präparation zeigt: Im Druckholz gibt es im Gegensatz zum Normalholz radiale Risse (eingekreist) und Interzellularräume (Pfeile mit großer Pfeilspitze). Außerdem fehlt die S3 Schicht, wodurch der größere MFA der S2 Schicht im Druckholz im Vergleich zum Normalholz sichtbar wird (Pfeile mit kleiner Pfeilspitze).

Die Helligkeitsunterschiede im TEM (s. Abb. 26) deuten auf einen etwa gleich großen Ligningehalt in der CML und S2 Schicht nahe der S1 Schicht hin.

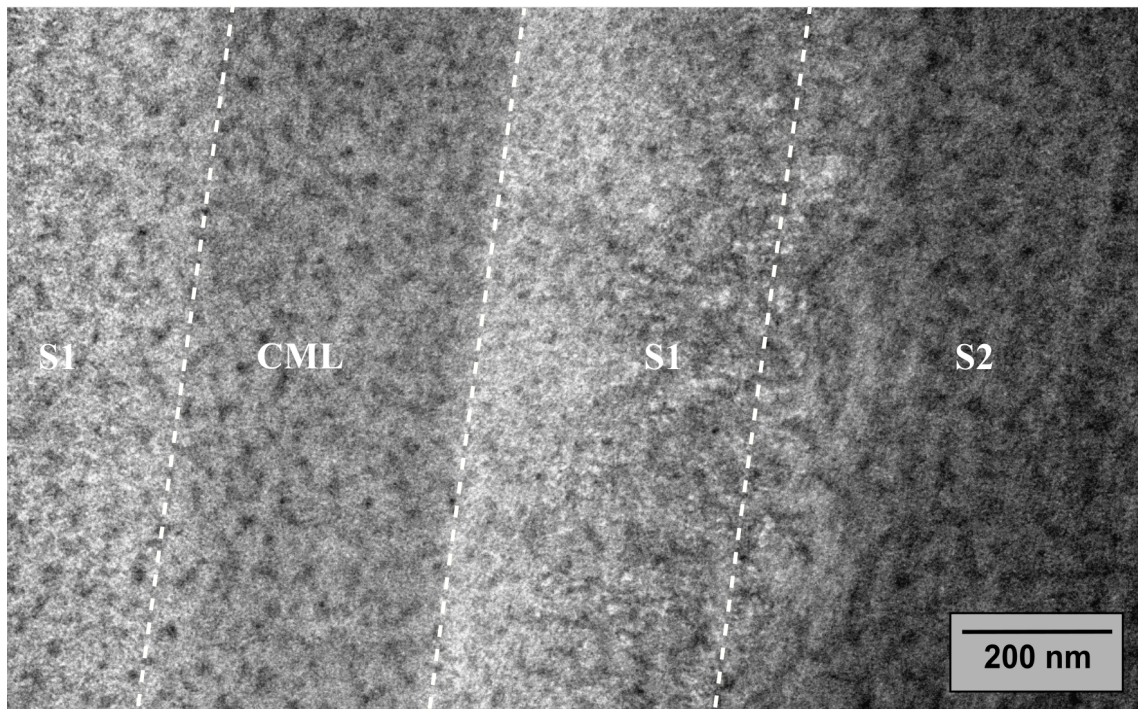


Abbildung 26: TEM-Bild einer mit KMnO_4 gefärbten $\hat{r}^{\hat{l}}$ -Lamelle aus Druckholz: Gezeigt sind die S1 Schicht einer Zelle, die CML und die S1 sowie S2 Schicht der benachbarten Zelle. Die Grenzflächen sind als gestrichelte, weiße Linien markiert. Die CML und S2 Schicht sind anders als in Normalholz etwa gleich dunkel.

In der anderen Probe war die Bestimmung der Ligninverteilung nicht möglich, da die Lamelle nicht 100%ig gleichmäßig gedünnt werden konnte, so dass die ligninbedingten Helligkeitsunterschiede von den Helligkeitsunterschieden aufgrund der unterschiedlichen Probendicken innerhalb der Lamelle überdeckt werden (s. Abb. 27).

Die Mikrofibrillen-Matrix-Struktur an der S1/S2 Grenzfläche sah im Druckholz aus wie Normalholz (s. Abb. 27). Der einzige Unterschied war, dass in der einen Probe der Bereich um die Grenzfläche größer war, in dem sich die radiale Komponente $\theta_r^{\hat{l}}$ des MFAs geändert hat. Sie hat sich bei dem Druckholz bis zu einem Abstand von etwa 0.8-1 μm zur Grenzfläche noch geändert, während sie sich bei Normalholz ab etwa 500 nm Distanz zur Grenzfläche schon nicht mehr geändert hat (s. Abb. 20). Darüber hinaus war $\theta_r^{\hat{l}}$ in der S2 Schicht im Abstand von mehr als 1 μm zur Grenzfläche mit etwa $20 \pm 5^\circ$ größer im Druckholz als im Normalholz, in welchem $\theta_r^{\hat{l}}$ in der S2 Schicht $5 \pm 5^\circ$ beträgt (s. Abschnitt 5.1.1). Bei diesem Vergleich muss allerdings bedacht werden, dass das Normalholz Kiefernholz war und das Druckholz Fichtenholz.

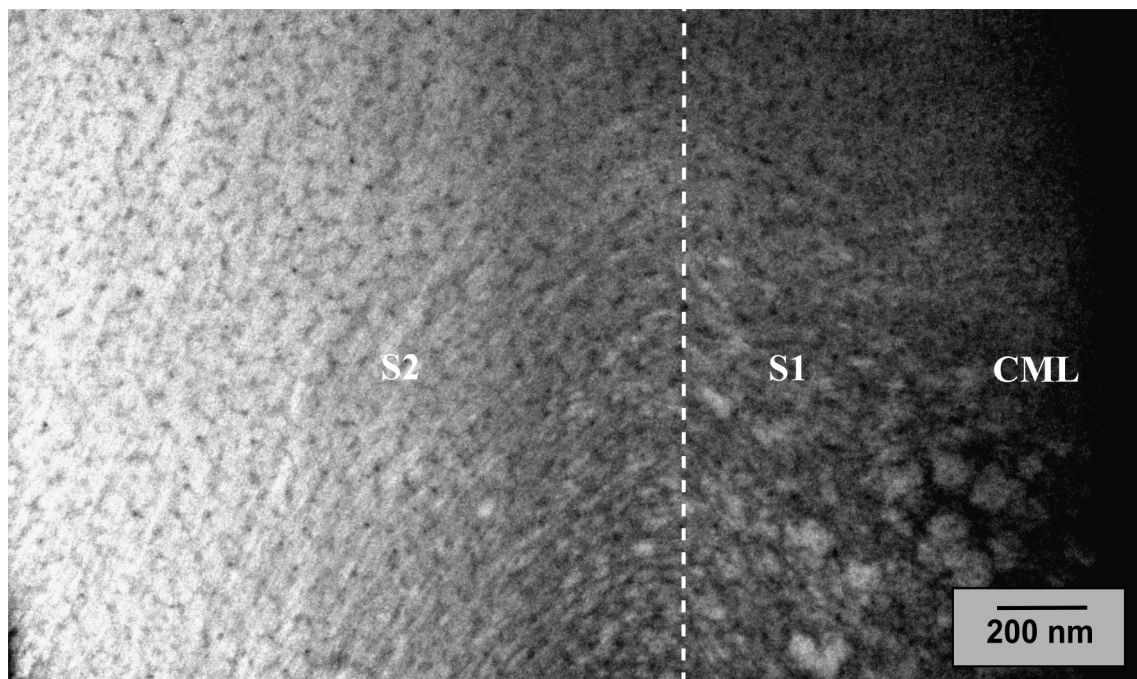


Abbildung 27: TEM-Bild einer mit KMnO_4 gefärbten $\hat{r}l$ -Lamelle aus Druckholz: Gezeigt sind die S2 Schicht, die S1 Schicht und die CML. Die S1/S2 Grenzfläche ist als gestrichelte, weiße Linie markiert. Der Helligkeitsunterschied v.l.n.r. ist eine Folge der Zunahme der Dicke der Lamelle von v.l.n.r..

5.1.4 EDX - DMDHEU-modifiziertes Holz

In Abschnitt 5.1.2 wurde beschrieben, dass in DMDHEU-modifiziertem, gefärbtem Holz die CML im TEM heller aussieht als die Zellwandschichten, während es in naturbelassenem Holz genau umgekehrt ist. Dies deutet darauf hin, dass in DMDHEU-modifiziertem Holz von der Färbung weniger MnO_2 in der CML vorhanden ist als in den Zellwandschichten. Um das zu überprüfen und Probendickeneffekte durch die FIB-Probenpräparation als Ursache für die Kontrastunterschiede auszuschließen, wurde eine Elementaranalyse mittels EDX im REM durchgeführt. Dazu wurde ein Röntgenspektrum von der CML und der S2 Schicht in einer DMDHEU-modifizierten und mit KMnO_4 gefärbten Probe aufgenommen. Die Elementaranalyse ergab, dass mehr Mn-Atome und O-Atome in der S2 Schicht als in der CML enthalten waren, d.h. mehr MnO_2 (s. Tab. 4). Die K-Atome sind die restlichen K^+ -Ionen von der Färbung mit KMnO_4 , die beim Spülen der Probe mit Wasser nach der Färbung nicht herausgelöst wurden.

	C	O	K	Mn
CML	88.03	7.92	1.42	2.63
S2 Schicht	80.37	12.97	0.61	6.05

Tabelle 4: Prozentualer Anteil der C-,O-,K- und Mn-Atome in der CML und S2 Schicht einer längs halbierten Zelle eines mit DMDHEU-modifizierten, mit KMnO_4 gefärbten und etwa 100 μm dicken $\hat{r}\hat{l}$ -Mikrotomschnitts.

5.1.5 XRD - naturbelassenes Holz bei verschiedenen Holzfeuchten

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse (s. Tab. 5) stammen aus der Bachelorarbeit von Hilmar Clemens Scharf [103]. Ein XRD-Spektrum einer Probe mit 8-9% Holzfeuchte ist exemplarisch für alle drei Schnittflächen in Abbildung 28 gezeigt.

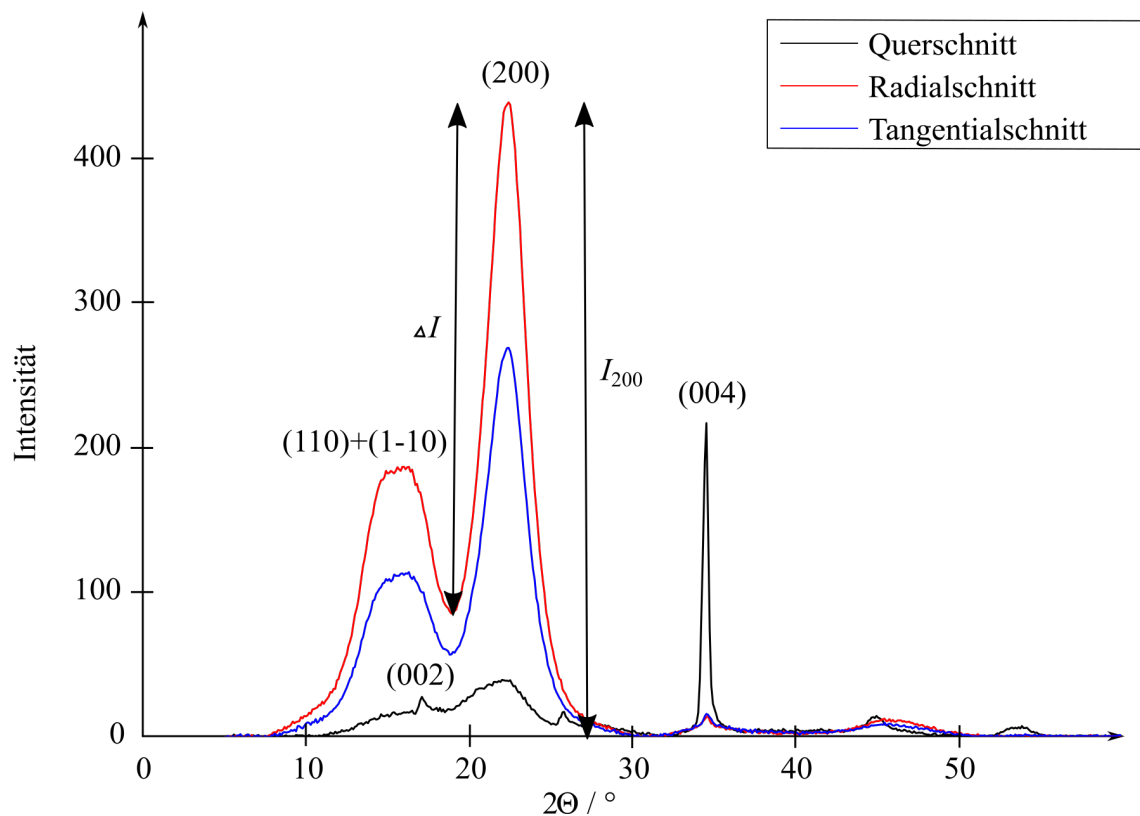


Abbildung 28: Röntgenspektrum von der Querschnitts-, Radial-, Tangentialfläche von Kiefernholz bei 8-9 % Holzfeuchte.

Weil die (200) Kristallebenen der meisten Kristallite durch den kleinen MFA in der weitaus dicksten Zellwandschicht (S2) bei der Radial- sowie Tangentialfläche bzw. der Querschnittsfläche nahezu parallel bzw. senkrecht zum Röntgenstrahl orientiert sind (s. Abb. 29), ist im XRD-Spektrum der 200-Peak bei der Radial- sowie Tangentialfläche vorhanden bzw. bei der Querschnittsfläche kaum vorhanden. Umgekehrt sind die

(004) Kristallebenen bei der Radial- sowie Tangentialfläche bzw. der Querschnittsfläche senkrecht bzw. parallel zum Röntgenstrahl orientiert und deshalb ist der 004-Peak bei der Radial- und Tangentialfläche kaum vorhanden und bei der Querschnittsfläche wiederum vorhanden.

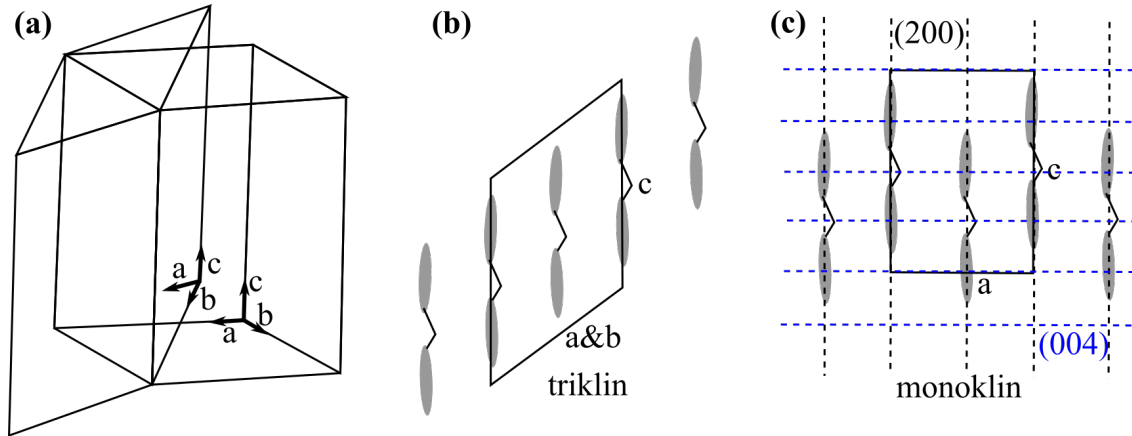


Abbildung 29: Triklone Kristallstruktur I_α und monokline I_β von Cellulose: triklone und monokline Einheitszelle (a); fünf Cellobioseinheiten aus jeweils zwei β -1,4-glycosidisch verknüpften Glucosemolekülen mit der triklinen (b) und monoklinen (c) Einheitszelle; $a_{I_\alpha} = 0.674$ nm, $b_{I_\alpha} = 0.593$ nm, $c_{I_\alpha} = 1.036$ nm, $\alpha_{I_\alpha} = 117^\circ$, $\beta_{I_\alpha} = 113^\circ$, $\gamma_{I_\alpha} = 81^\circ$ und $a_{I_\beta} = 0.801$ nm, $b_{I_\beta} = 0.817$ nm, $c_{I_\beta} = 1.036$ nm, $\alpha_{I_\beta} = \beta_{I_\beta} = 90^\circ$, $\gamma_{I_\beta} = 97.3^\circ$ [36]. In Holz kommt überwiegend die monokline Kristallstruktur I_β vor. Darum wurde für die Auswertung angenommen, dass diese Kristallstruktur in den Proben vorlag.

Für die Bestimmung der Kristallinität wurde die Methode nach Segal genutzt [110]. Dabei wird die Intensität des kristallinen Anteils im Röntgenspektrum mit der Summe der Intensitäten des kristallinen und amorphen Anteils ins Verhältnis gesetzt. Es wird angenommen, dass die Differenz ΔI zwischen der Intensität I_{200} des 200-Peaks und der Intensität des Minimums zwischen dem 200- und 110-Peak der Intensität des kristallinen Anteils entspricht (s. Abb. 28). Folglich ist die Kristallinität x_{CR} das Verhältnis zwischen ΔI und der Intensität I_{200} :

$$x_{CR} = \frac{\Delta I}{I_{200}} \quad (10)$$

Die Abstände d_{hkl} der Ebenen des 200- und des 004-Peaks (s. Abb. 29) wurden jeweils anhand des Winkels θ im Röntgenspektrum mit der Bragg-Gleichung bestimmt:

$$d_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{2 \cdot \sin\theta} \quad (11)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und k die Ordnung der Peaks bzw.

Maxima, bei denen konstruktive Interferenz auftritt.

Die Breite D_{200} und die Länge D_{004} der kristallinen Bereiche wurde mit der Scherrer-Gleichung ermittelt [111]:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\cos\theta \cdot \sqrt{FWHM^2 - b^2}} \quad (12)$$

K ist die Scherrer-Konstante, $FWHM$ (engl. full width at half-maximum) die Breite des 200- und des 004-Peaks bei der halben Peak-Höhe und b die Zunahme der Peakbreite durch die experimentellen Bedingungen.

	darrtrocken	9 % Feuchte
Kristallinität [%]	76.9 ± 1.2	80.4 ± 0.5
Kristallitbreite [nm]	3.23 ± 0.01	3.29 ± 0.05
Kristallitlänge [nm]	22.1 ± 2.4	20.9 ± 0.9
(200) Kristallebenenabstand [Å]	4.005 ± 0.008	3.972 ± 0.003
(004) Kristallebenenabstand [Å]	2.5958 ± 0.0012	2.5975 ± 0.0010

Tabelle 5: Kristallinität, Kristallitbreite bzw. -länge (bezogen auf den 200-Peak bzw. den 004-Peak und die Radialfläche bzw. die Querschnittsfläche) und Kristallebenenabstände von nahezu darrtrockenen (0-2% Holzfeuchte) Kieferproben und Kieferproben mit etwa 9 % Holzfeuchte. Der Abstand der (200) bzw. (004) Ebenen entspricht der halben bzw. einem Viertel der Länge des Basisvektors a bzw. c .

Die Kristallinität von Proben mit etwa 9 % Holzfeuchte war etwas höher als von annähernd darrtrockenen Proben (Holzfeuchte zwischen 0 und 2 %). Außerdem sind die kristallinen Bereiche bei einer Holzfeuchte von etwa 9 % etwas, aber nicht signifikant breiter und kürzer als im darrtrockenen Zustand. Des Weiteren wurden die Längen der Basisvektoren der Einheitszelle aus den Kristallebenenabständen d_{200} und d_{004} bestimmt (s. Abb. 29). Der Basisvektor a bzw. c war in darrtrockenen Holzproben größer bzw. kleiner als in Holzproben mit einer Holzfeuchte von 9 %. Beim Basisvektor c war das Ergebnis allerdings nicht signifikant.

5.2 In-situ TEM-Bruchversuche

Es wurden nur wenige in-situ TEM-Bruchversuche durchgeführt, da die Probe dabei sehr stark geschädigt wurde, so dass besonders durch die Verformung der „Cantilever“ der Probe ein kontrollierter Bruchversuch fast unmöglich war. Außerdem war die Mikrofibrillenstruktur bei den meisten Proben nur im oberen, dünnsten Bereich der Lamelle und nur bei Vergrößerungen sichtbar, die ungeeignet für die Beobachtung des Risswachstums waren.

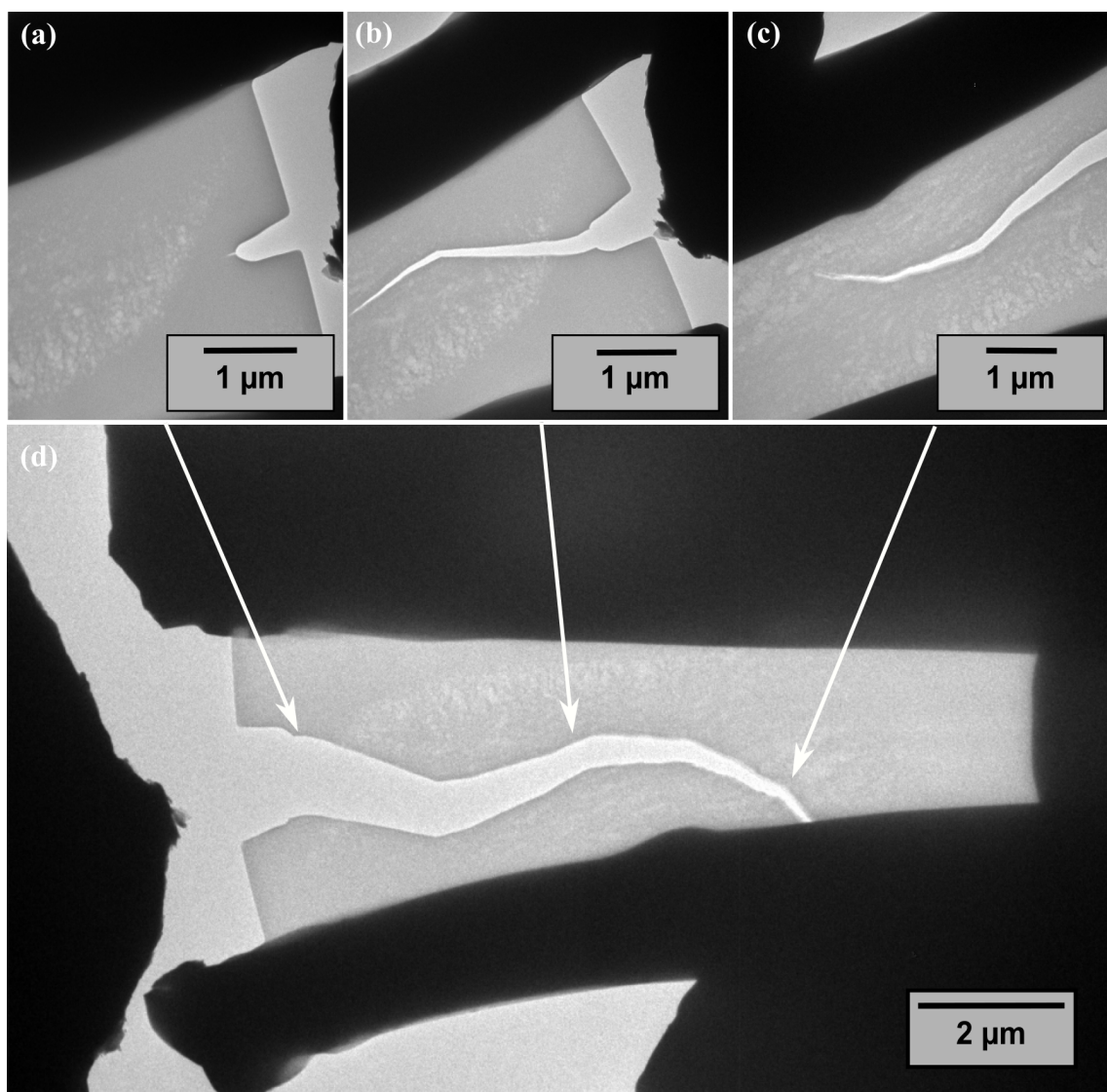


Abbildung 30: In-situ TEM-Bruchversuch an der S1/S2 Grenzfläche: Zunächst hat sich ein kleiner Riss an der Kerbe gebildet (a), danach fand sprunghaftes Risswachstum statt, welches regelmäßig für wenige Sekunden stoppte (b und c) und wieder startete. Nach dem Versuch blieb ein wellenförmiger Rissverlauf in der Probe zurück (d).

Ein in-situ TEM-Bruchversuch an der S1/S2 Grenzfläche mit TL bzw. $\hat{r}\hat{l}$ Rissgeometrie war erfolgreich (s. Abb. 30). Es hat sich zunächst ein kleiner Riss an der Präparationskerbe gebildet (s. Abb. 30 a). Danach fand Risswachstum über einige Mikrometer in weniger als 0.3 s (während der Aufnahmezeit eines Bildes innerhalb des Videos) statt. Dann stoppte es für einige Sekunden. Risswachstum und Risswachstumsstopps fanden abwechselnd in der gleichen Art und Weise immer wieder statt. Nach jedem Stopp fand ein Wechsel der Ausbreitungsrichtung statt. Nach dem Versuch blieb ein wellenförmiger Riss in der Probe zurück (s. Abb. 30 d).

5.3 In-situ REM-Bruchversuche

Die Bruchversuche wurden zuerst in naturbelassenem Holz durchgeführt. Die Rissausbildung war dabei entlang der Zellen (s. Abschnitt 5.3.1), wurde aber auch entgegen den Zellen getestet (s. Abschnitt 5.3.2). Um außerdem zu verstehen, wie das Bruchverhalten und die Schwachstelle der Zellwand vom Winkel $\theta_r^{\hat{r}\hat{l}}$ und vom Ligningehalt abhängen, wurden die Bruchversuche danach mit Druckholz durchgeführt (s. Abschnitt 5.3.3), welches einen größeren Winkel $\theta_r^{\hat{r}\hat{l}}$ in der S2 Schicht sowie eine unterschiedliche Ligninverteilung in der Zellwand aufweist als Normalholz (s. Abschnitt 5.1.3). Darüber hinaus wurden in naturbelassenem Normalholz noch Versuche mit Wasserdampfatmosfera durchgeführt (s. Abschnitt 5.3.4), um den Einfluss der Holzfeuchte zu ermitteln. Letztlich wurde thermisch modifiziertes bzw. DMDHEU-modifiziertes Holz getestet, um die Wirkung der Holzmodifizierungen zu ergründen (s. Abschnitt 5.3.5 und 5.3.6). Am Ende dieses Abschnittes 5.3 sind alle Ergebnisse der in-situ REM-Bruchversuche noch einmal in Tabelle 6 zusammengefasst.

Die in-situ REM-Bruchversuche wurden jeweils in der CML, der S2 Schicht und an der S1/S2 Grenzfläche durchgeführt und die Ergebnisse sind dementsprechend sortiert. Die Rissgeometrie ist dabei immer TL bzw. $\hat{r}\hat{l}$, wenn nicht explizit eine andere genannt wird.

5.3.1 Naturbelassenes Holz

CML

In der CML hat sich der Riss über die gesamte Probenlänge schneller ausgebreitet als die Aufnahme eines Bildes innerhalb des Videos gedauert hat, d.h. der Riss ist in weniger als 0.2 s um etwa 10 μm gewachsen (s. Anhang Abb. 48). Die gemessene Kraft ist bis kurz vor dem Risswachstum auf ca. 2200 μN angestiegen und zeitgleich mit dem

Risswachstum auf 1300 μN stark gesunken.

S2 Schicht

In der S2 Schicht wurde ein sprödes Bruchverhalten beobachtet, bei dem der Riss sich über die komplette Lamellenlänge von ca. 9 μm in weniger als 1 s ausgebreitet hat. Die gemessene Kraft fiel gleichzeitig sprunghaft von etwa 1200 μN auf etwa 800 μN ab (s. Abb. 31).

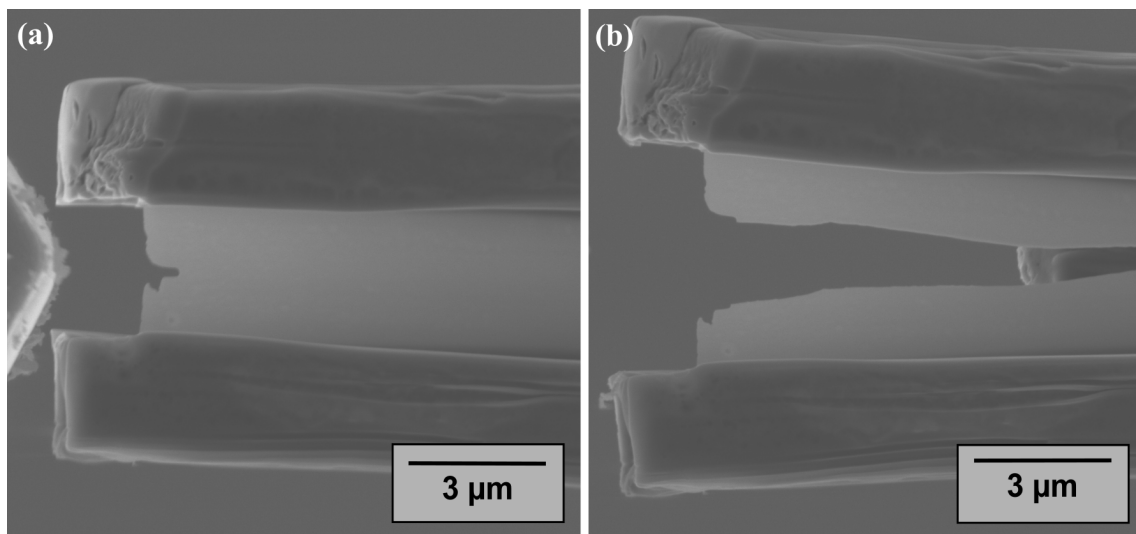


Abbildung 31: In-situ Bruchversuch innerhalb der S2 Schicht: REM-Bild von der Probe unmittelbar vor (a) und nach dem Versuch (b).

S1/S2 Grenzfläche

Wie im TEM wurde an der S1/S2 Grenzfläche auch im REM sprunghaftes Risswachstum um einige Mikrometer in weniger als 0.5 Sekunden im Wechsel mit Risswachstumsstopps für mehrere Sekunden bis Minuten beobachtet. Während der Wachstumsstopps hat sich der Riss minimal etwa einige hundert Nanometer weit bewegt. Nach jedem Ausbreitungsstopp hat sich die Ausbreitungsrichtung geändert (s. Abb. 32 a-c). Am Ende der Versuche ist ein wellenförmiger Riss in der Lamelle zurückgeblieben (s. Abb. 32 d). In Abbildung 33 ist die gemessene Kraft gegenüber der Risslänge aufgetragen. Die Kraft stieg während der Risswachstumsstopps an und fiel zeitgleich mit der sprunghaften Zunahme der Risslänge stark ab.

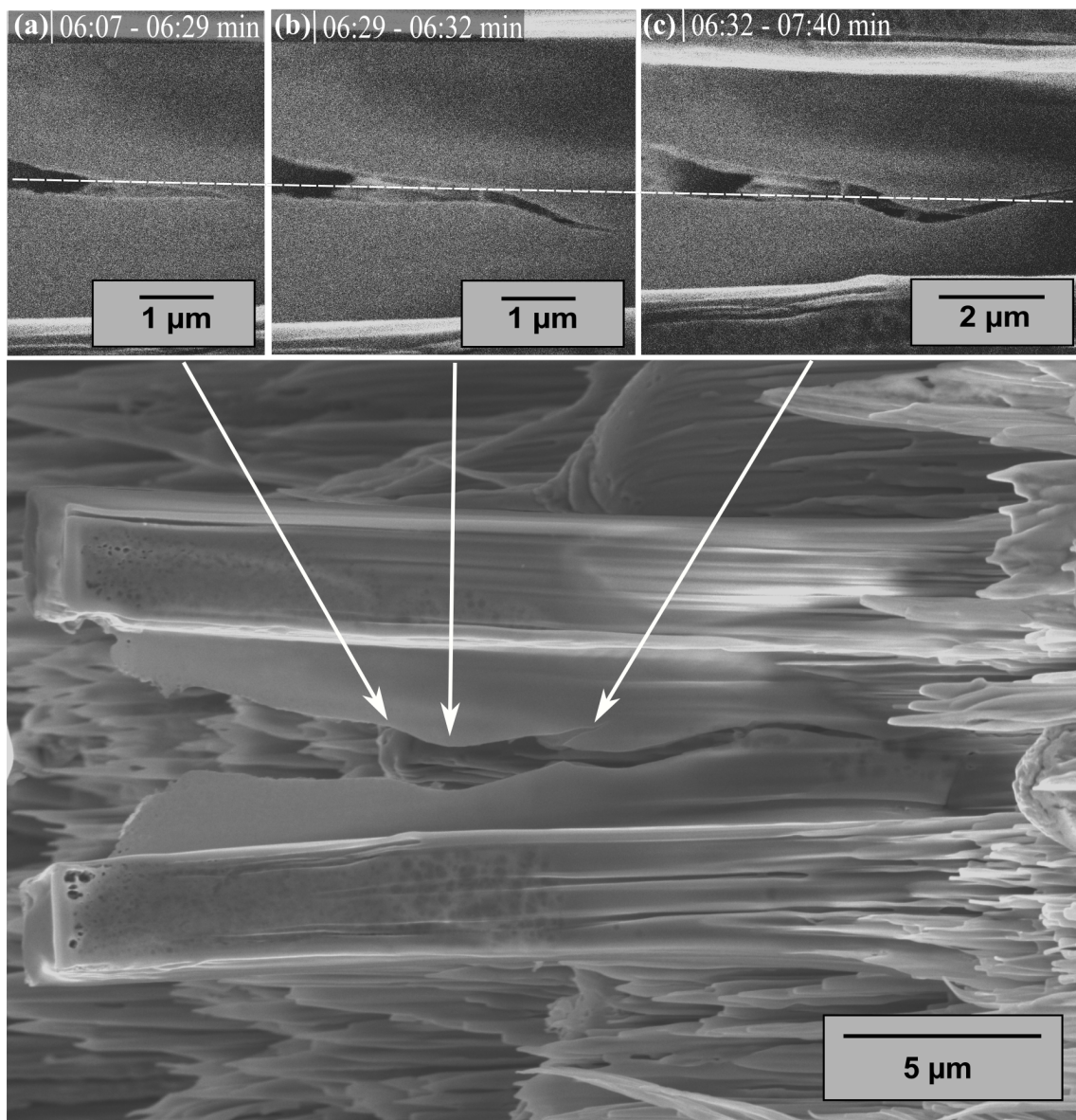


Abbildung 32: In-situ REM-Bruchversuch an der S1/S2 Grenzfläche (als weiße, gestrichelte Linie markiert) [109]: Das Risswachstum fand in weniger als 0,5 s statt und stoppte regelmäßig jeweils für den oben links angegebenen Zeitraum (a)-(c). Nach jedem Stopp hat sich die Ausbreitungsrichtung des Risses geändert, so dass ein wellenförmiger Rissverlauf an der S1/S2 Grenzfläche entstanden ist (d). Des Weiteren ist ein kleiner, oberflächlicher Riss zu erkennen, welche aber vermutlich nur ein Artefakt der Probenpräparation mit dem FIB ist.

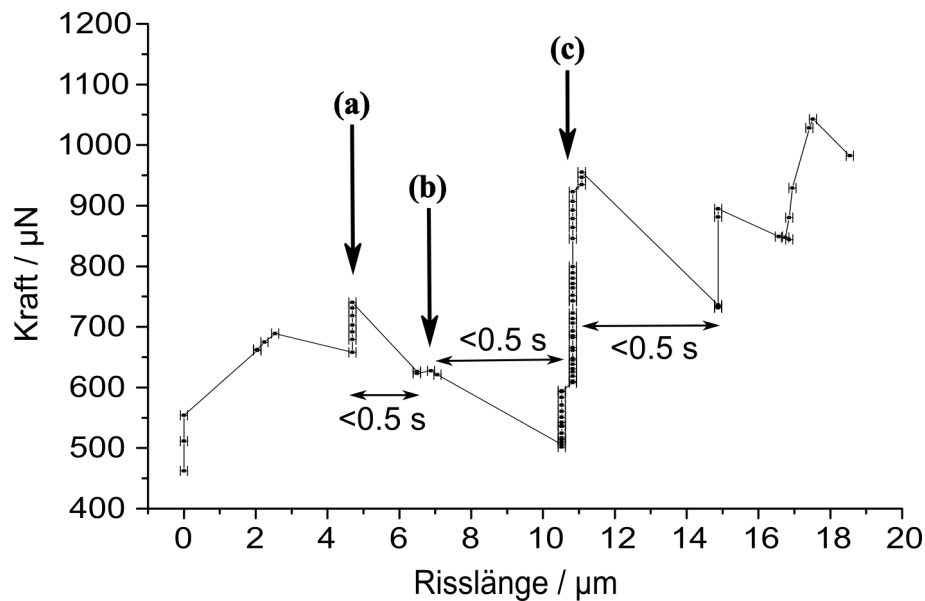


Abbildung 33: Abhängigkeit der gemessenen Triebkraft von der Risslänge[109]: Die Pfeile markieren die Risslängen der Risswachstumsstopps (a)-(c), die in Abbildung 32 gezeigt sind.

Darüber hinaus wurden zwei verschiedene Arten von Rissüberbrückungen beobachtet. Bei der ersten Art wurde immer nur eine Brücke an einem Ort beobachtet, die einen Durchmesser von 25-50 nm hatte (s. Abb. 34 a). Da dies in etwa dem Durchmesser von Mikrofibrillenaggregaten entspricht, wird diese Brückenart im Folgenden Mikrofibrillenbrücke genannt. Eine Mikrofibrillenbrücke ist entweder während des sprunghaften Risswachstums entstanden oder während eines Risswachstumsstopps. Im letztgenannten Fall ist die Brücke immer nach dem gleichen Mechanismus entstanden (s. Abb. 35). Vor dem Primärriss hat sich ein Sekundärriss gebildet, der sich in eine andere Richtung ausgebreitet hat als der Primärriss. Zwischen Primärriss und Sekundärriss ist dadurch die Mikrofibrillenbrücke zurückgeblieben. Wurde der Riss immer weiter aufgeweitet, ist sie nach einiger Zeit gerissen. Neben dem beschriebenen Mechanismus zeigt Abbildung 35 (sowie auch schon in abgeschwächter Form Abbildung 34 d) oberflächliche Risse in der Probe, was auf eine spröde Oberflächenschicht hindeutet. Es liegt die Vermutung nahe, dass diese Risse nur Artefakte der Probenpräparation mit dem FIB sind, welche aber klar vom eigentlichen Riss zu unterscheiden sind. Denn eine bekannte Probenbeschädigung des FIBs ist die Amorphisierung von nanometerdicken Probenoberflächen.

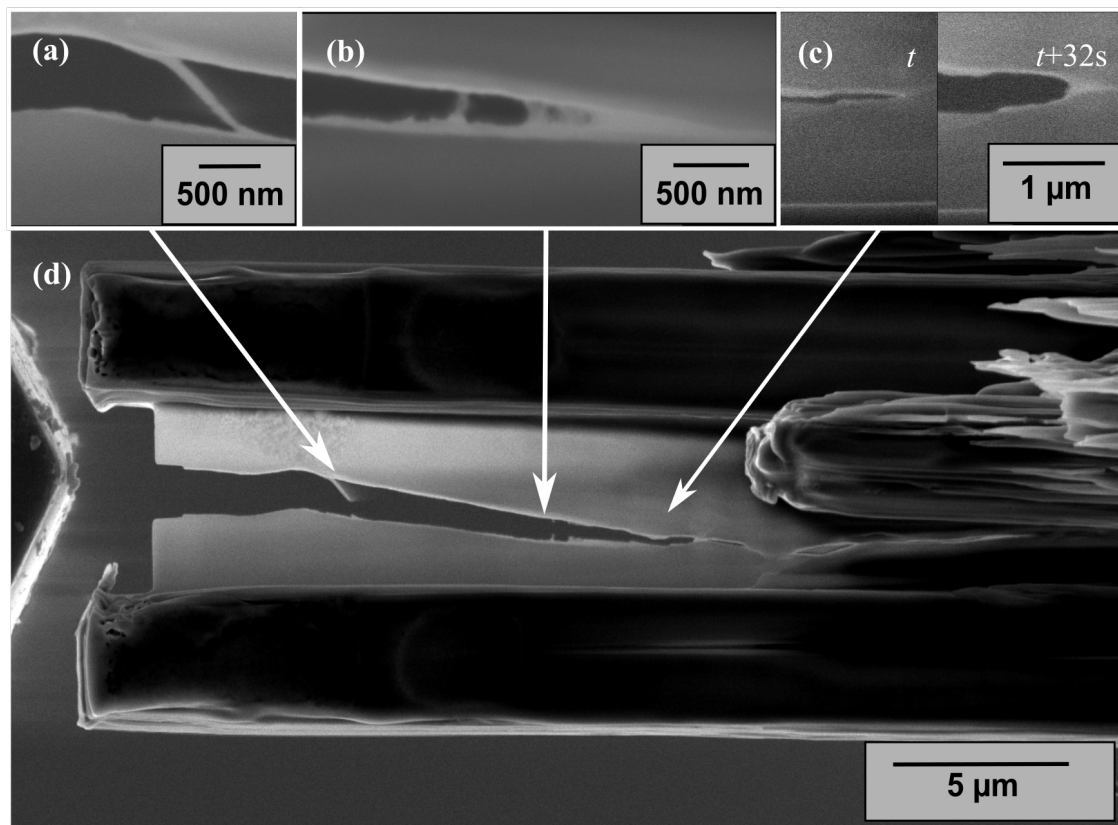


Abbildung 34: Beobachtete Bruchmechanismen: Mikrofibrillenbrücke (a), Rissüberbrückungen (b), Rissspitzenabrundung während eines Rissausbreitungsstopps (c) und Probe nach dem Bruchversuch (d).

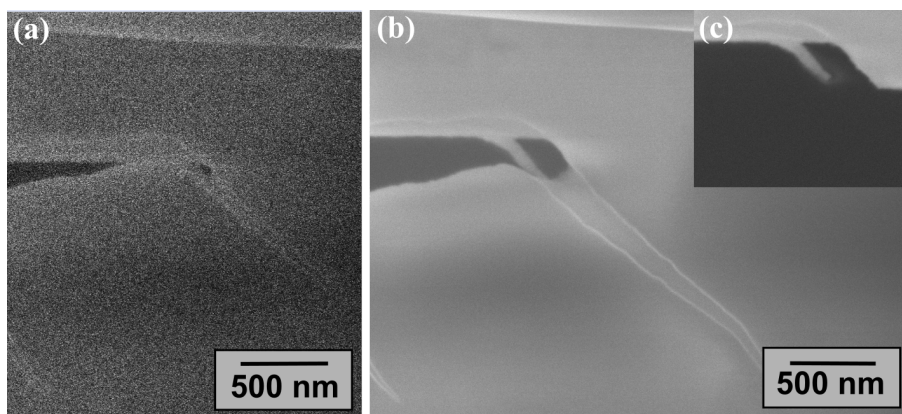


Abbildung 35: Entstehungsmechanismus einer Mikrofibrillenbrücke: Vor dem Primärriss bildet sich ein Sekundärriss (a), der sich in eine andere Richtung ausbreitet als der Primärriss, so dass zwischen Primär- und Sekundärriss eine Brücke stehen bleibt (b). Nach dem Versuch bleibt an der Risskante eine Mikrofibrille zurück (c). Des Weiteren sind oberflächliche Risse zu erkennen, welche aber vermutlich nur ein Artefakt der Probenpräparation mit dem FIB sind. Das Bild (a) hat nicht so eine hohe Qualität wie das Bild (b), da es aus einem Video extrahiert wurde.

Bei der zweiten Brückenart handelt es sich um mehrere Brücken an einem Ort, die senkrecht zum Riss angeordnet waren und einen unterschiedlichen Durchmesser hatten (s. Abb. 34 b). Sie sind nur bei Rissausbreitungsstopps entstanden. Während der Riss sich immer mehr aufgeweitet hat, wurde der Durchmesser dieser Brücken immer kleiner, bis sie schließlich alle gleichzeitig gerissen sind. Wenn das passiert ist, ist der Riss weiter gewachsen.

Außerdem wurde bei Ausbreitungsstopps eine Abrundung der Rissspitze beobachtet (s. Abb. 34 c). Unmittelbar nachdem das Risswachstum gestoppt hatte, war der Rissspitzenradius noch sehr klein, wurde aber mit der Zeit immer größer. Nach einiger Zeit ist an der abgerundeten Rissspitze wieder sprunghaft ein Riss mit einem kleinen Spitzenradius gewachsen.

5.3.2 Naturbelassenes Holz - Variation der Rissausbreitungsrichtung

Entlang der Zellen TL, RL, RT, TR

Bei den bisher vorgestellten Ergebnissen handelte es sich um eine TL Rissgeometrie, d.h. der Riss breitet sich wie auch bei den RL, TR, RT Rissgeometrien entlang der Zellen aus. Die Ausbreitungsrichtung ist die Longitudinalrichtung (L, \hat{l}). Die Flächennormale der Rissoberfläche verläuft tangential (T) zu den Jahresringen, aber radial (\hat{r}) zur Zellwand (s. Abschnitt 2.7.2). Auf der Ebene der Zellstruktur gibt es eindeutige Unterschiede zwischen TL und RL , z.B. aufgrund der radial verlaufenden Holzstrahlen. Auf der Ebene einer Zelle unterscheiden sie sich nicht, wenn die Zelle rotationssymmetrisch um die Zelllängsachse ist. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass sich die Ergebnisse der TL Rissgeometrie auf die Ergebnisse der RL Rissgeometrie übertragen lassen.

Für die RT und TR Rissgeometrie wurden auch Proben hergestellt. Auf der Zellebene wäre es in beiden Fällen eine $\hat{r}\hat{t}$ Rissgeometrie gewesen. Es konnte allerdings nicht ein einziger Bruchversuch erfolgreich durchgeführt werden, da die Lamellen entweder schon während der FIB-Präparation oder beim Bruchversuch an der CML abgebrochen sind. Dies ist teilweise auch bei LT Rissgeometrie passiert, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Darüber hinaus war die Präparation der Lamellen mit RT und TR Rissgeometrie auch deshalb schwieriger als die von Lamellen mit TL Rissgeometrie, weil zwei zufällig längs aufgeschnittene, benachbarte Zellwände gefunden werden mussten, unter denen außerdem nicht der Lumen einer Nachbarzelle liegen durfte.

Wird das Koordinatensystem einer Zelle statt das makroskopische betrachtet, wurden

die Bruchversuche exemplarisch für alle Risse entlang der Mikrofibrillen ($\hat{t}\hat{l}$, $\hat{r}\hat{l}$, $\hat{r}\hat{t}$, $\hat{t}\hat{r}$) in der $\hat{r}\hat{l}$ Rissgeometrie durchgeführt.

Entgegen den Zellen LR , LT

Die LR (bzw. $\hat{l}\hat{r}$) Rissgeometrie wurde nicht getestet, dafür aber die LT (bzw. $\hat{l}\hat{t}$), bei der sich der Riss in Tangentialrichtung (T , \hat{t}) ausbreitet, d.h. senkrecht zu den Zellen und nahezu senkrecht zu den Mikrofibrillen der S2 Schicht. Die Versuche haben eine Ablenkung des Risses in Richtung der Mikrofibrillen gezeigt (s. Abb. 36).

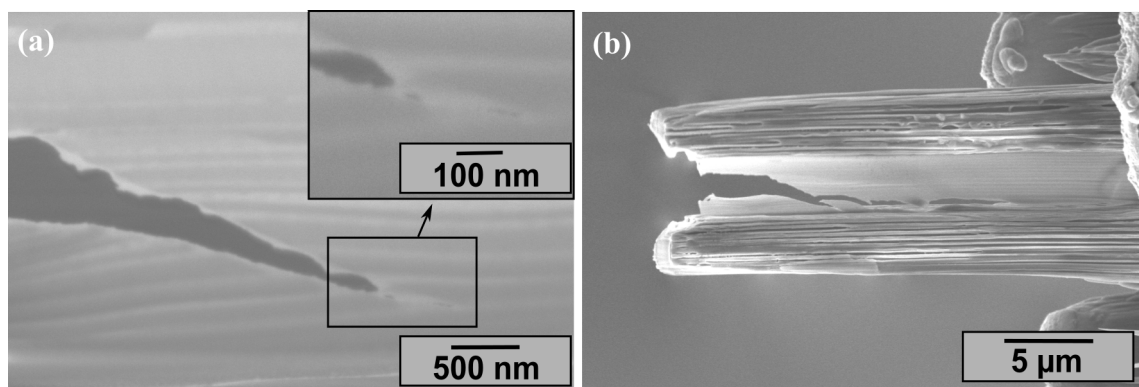


Abbildung 36: In-situ REM-Bruchversuch mit LT Rissgeometrie: Vor dem Primärriss sind Sekundärrisse entstanden (a). Der Rissverlauf nach dem Versuch war nicht gerade und die Risskante nicht glatt (b). Die gradlinigen, waagerechten Kontraste in der Lamelle sind ein Artefakt durch die FIB-Probenpräparation (engl. curtaining effect).

20-200 nm vor dem Primärriss haben sich ein kleiner Sekundärriss und z.T. ein kleiner Tertiärriss gebildet (s. Abb. 36 a), welche sich erst abgerundet und anschließend mit dem Primärriss vereint haben. Danach ist wieder ein neuer Sekundärriss entstanden. Der Vorgang hat sich mehrere Male wiederholt. Bei einer Probe hat sich ein Sekundärriss auch einige Mikrometer weit weg vom Primärriss gebildet und ausgebreitet. Die Rissverläufe nach den Bruchversuchen zeigen, dass der Riss jeweils stark abgelenkt wurde (s. Abb. 36 b). Die Risskanten waren nicht glatt wie bei der TL Rissgeometrie, sondern es standen teilweise Mikrofibrillen heraus. Die Triebkraft stieg während des beschriebenen Bruchmechanismus kontinuierlich bis auf etwa 2500 μN an.

In der LT Rissgeometrie wurde auch die CML getestet, die ein sprödes Bruchverhalten mit glatter Risskante gezeigt hat (s. Anhang Abb. 49). Zum Zeitpunkt des Risses fiel sie sprunghaft von ca. 3300 μN auf etwa 1700 μN ab.

5.3.3 Druckholz

An der S1/S2 Grenzfläche von Druckholz fanden auch wiederholt Rissausbreitungsstopps gefolgt von Änderungen der Ausbreitungsrichtung statt, allerdings hat sich der Riss bis zum Ausbreitungsstopp über eine längere Strecke ausgebreitet als in naturbelassenem Holz. Bis zum ersten Stopp hat er sich schon fast über die ganze Probe ausgebreitet. Die Triebkraft dabei konnte für eine Probe bestimmt werden und hat sich zeitgleich mit der sprunghaften Rissausbreitung von ca. 1300 μN auf 300 μN verringert. Insgesamt waren die „Wellenlänge“ und „Amplitude“ des resultierenden, wellenförmigen Rissverlaufs deutlich größer als bei naturbelassenem Holz (s. Anhang Abb. 50). In der S2 Schicht und CML von Druckholz wurden keine Bruchversuche durchgeführt.

5.3.4 Naturbelassenes Holz - Variation der Holzfeuchte

Da die Bruchversuche im Rahmen dieser Arbeit im Hochvakuum (ca. bei 10^{-5} mbar) stattgefunden haben, war das Holz während der Versuche vermutlich darrtrocken. Dementsprechend war die Holzfeuchte der Proben während des Experiments weit weg von der Holzfeuchte, die Holz bei seiner Verwendung hat. Außerdem schwankt die Holzfeuchte während der Verwendung des Holzes auch relativ stark zwischen 10 und 20 %. Weil die Holzfeuchte bekanntermaßen einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Holz hat, wurden daher auch Versuche in Wasserdampfatmosfera bei einem Druck von 0.8 mbar durchgeführt, d.h. Experimente mit Proben, deren Holzfeuchte größer Null war. Leider konnte dabei die Triebkraft nicht gemessen werden.

S2 Schicht

Der Riss hat sich in Wasserdampfatmosfera teilweise kontinuierlich, d.h. weniger sprunghaft ausgebreitet als ohne Wasserdampf im Hochvakuum. Der Rissverlauf war gerade entlang der Mikrofibrillen (s. Abb. 37 a).

S1/S2 Grenzfläche

In Wasserdampfatmosfera wurden genauso wie bei den Experimenten ohne Wasserdampf Rissausbreitungsstopps mit darauf folgenden Wechseln der Ausbreitungsrichtung beobachtet, so dass sich auch ein wellenförmiger Rissverlauf ergeben hat (s. Abb. 37 b). Allerdings fand die Rissausbreitung kontinuierlicher statt als im Hochvakuum.

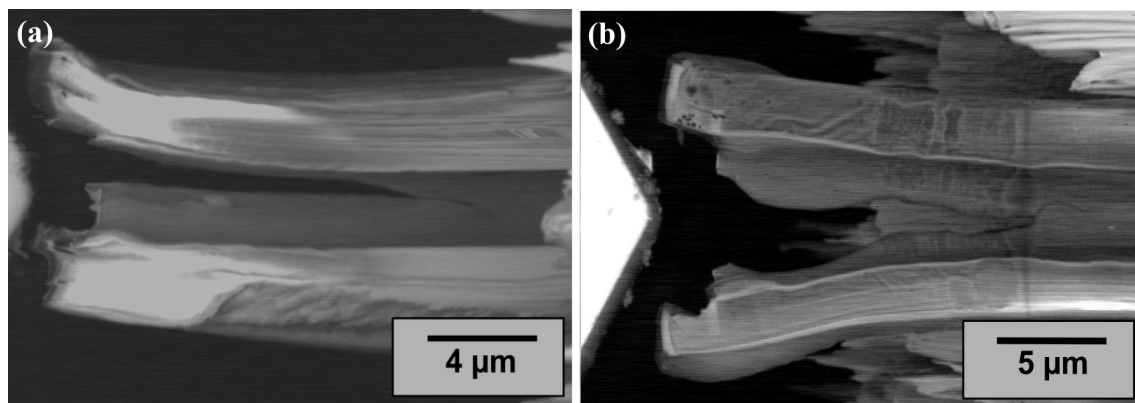


Abbildung 37: Gerader Rissverlauf in der S2 Schicht (a) und wellenförmiger Rissverlauf an der S1/S2 Grenzfläche (b) nach den in-situ REM-Bruchversuchen bei 0.8 mbar Wasserdampfdruck. Die Bildqualität ist schlechter als bei den Bruchversuchen im Hochvakuum, da die Elektronen an den Wassermolekülen gestreut werden.

5.3.5 Thermisch modifiziertes Holz

Im Gegensatz zu naturbelassenem Holz wurde bei thermisch behandeltem Holz ein sprödes Rissverhalten mit einem gradlinigen Rissverlauf an der S1/S2 Grenzfläche beobachtet (s. Abb. 38 a). Beim Bruch ist die Triebkraft von ungefähr 1600 μN auf ca. 400 μN abgefallen. Die S2 Schicht und CML wurden nicht getestet.

5.3.6 DMDHEU-modifiziertes Holz

S1/S2 Grenzfläche

In den DMDHEU-modifizierten Proben ist der gleiche Bruchmechanismus wie in den naturbelassenen Proben an der S1/S2 Grenzfläche (s. Abschnitt 5.3.1) auch mit Mikrofibrillenbrücken und der anderen Art der Rissüberbrückung sowie der Abrundung der Risspitze aufgetreten (s. Anhang Abb. 51). Außerdem hat die Triebkraft sich mit der Risslänge in der gleichen Weise geändert und auch die absoluten Werte waren in etwa so groß wie in Abbildung 33 in Abschnitt 5.3.1. Letztlich ist nahe der S1/S2 Grenzfläche immer der gleiche, wellenförmige Rissverlauf entstanden wie in den naturbelassenen Proben.

CML & S2 Schicht

Bei dem Bruchversuch sowohl in der CML als auch in der S2 Schicht von DMDHEU-modifiziertem Holz ist der Riss jeweils nicht an der Kerbe entstanden (s. Anhang Abb. 52 bzw. s. Abb. 38 b).

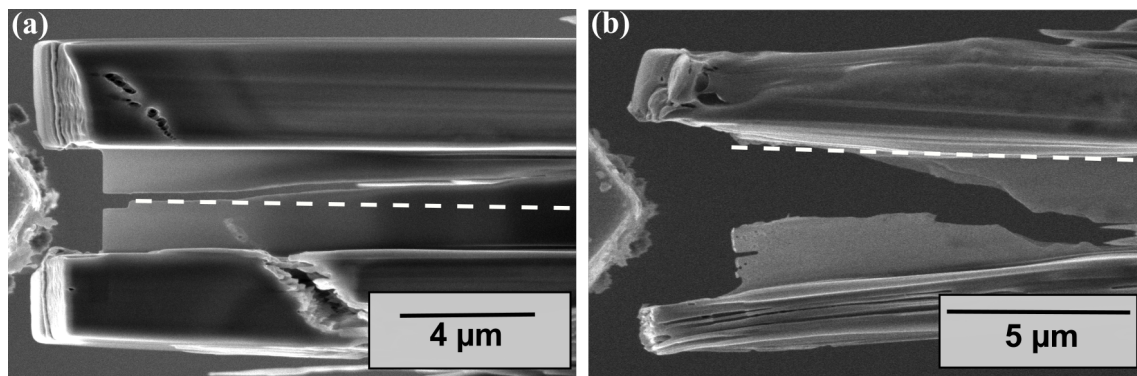


Abbildung 38: REM-Bilder der Rissverläufe nach dem Versuch: Geradliniger Rissverlauf an der S1/S2 Grenzfläche von thermisch modifiziertem Holz (a) und zackiger Rissverlauf in der S2 Schicht von DMDHEU-modifiziertem Holz (b). Die S1/S2 Grenzfläche ist jeweils als gestrichelte, weiße Linie markiert.

Zuerst ist eine Start-Stopp-Rissausbreitung mit wellenförmigem Rissverlauf und herausstehenden Mikrofibrillen an der Risskante aufgetreten und später ein sprödes Rissverhalten in der CML um ca. 10 μm bzw. in der S2 Schicht um ca. 5 μm mit einem zackigem Rissverlauf (s. Abb. 38 b), bei dem die Triebkraft von ca. 400 μN auf etwa 100 μN bzw. von ca. 800 μN auf etwa 500 μN abgefallen ist. Bei einer Rissverzweigung in der CML und bei einer besonders starken Änderung der Ausbreitungsrichtung in der S2 Schicht hat auch ein minutenlanges bzw. sekundenlanges Rissausbreitungsstopp stattgefunden. Der Riss hat sich dabei jeweils um weniger als 1 μm bewegt und die Triebkraft ist in der CML von 300 μN auf 500 μN bzw. in der S2 Schicht von 400 μN auf 600 μN angestiegen. Vermutlich hat sich der Riss nicht nur in der CML bzw. S2 Schicht bewegt, sondern zuerst sehr wahrscheinlich entlang der benachbarten S1/S2 Grenzfläche. Bei den Versuchen lag die S1/S2 Grenzfläche vermutlich noch ganz am Rand mit in der Lamelle (s. Abb. 38 b).

	Naturbelassenes Holz	<i>LT</i> statt <i>TL</i> Rissgeometrie	Druck- statt Normalholz	mit statt ohne Wasserdampf	thermisch modifiziertes Holz	DMDHEU modifiziertes Holz
CML	sprödes Verhalten, geradliniger Rissverlauf (1+2)	sprödes Verhalten, geradliniger Rissverlauf (1)				sprödes Verhalten, zackiger Rissverlauf (1+1)
S2		viele unterschiedliche, bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen (2)		sprödes Verhalten, teilweise kontinuierliche Ausbreitung, geradliniger Rissverlauf (1)		
S1/S2	Stopp-Start-Ausbreitung, wellenförmiger Rissverlauf (4)		Stopp-Start-Ausbreitung, größere „Amplitude“ & „Wellenlänge“ des wellenförmigen Rissverlaufs als bei Normalholz (3)	Stopp-Start-Ausbreitung, teilweise kontinuierliche Ausbreitung, wellenförmiger Rissverlauf (2)	sprödes Verhalten, geradliniger Rissverlauf (1)	Stopp-Start-Ausbreitung, Riss wurde teilweise weg von der S1/S2 gelenkt (5)

Tabelle 6: Zusammenfassung der in-situ TEM- und REM-Bruchversuchsergebnisse: Vergleich der *TL* Bruchmechanismen in naturbelassenem Normalholz mit dem Bruchmechanismus in naturbelassenem Holz mit *LT* Rissgeometrie, in Druckholz sowie mit Wasserdampfatmosferae und in thermisch behandeltem Holz sowie DMDHEU-modifiziertem Holz. Die Zahlen in Klammern geben die Anzahl der erfolgreichen in-situ REM-Bruchversuche an.

6 Diskussion

In diesem Kapitel wird zunächst die Zellwandstruktur anhand der TEM-Ergebnisse und mit Hilfe von Literaturergebnissen diskutiert und mit AFM-Messergebnissen von Salimeh Saleh verglichen, welche sie im Rahmen ihrer Doktorarbeit gemacht hat (s. Abschnitt 6.1). Danach wird in den Abschnitten 6.2 und 6.3 die Struktur der Zellwand als strukturelle Ursache für ihre Schwachstelle und für die bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen diskutiert, welche bei den Bruchversuchen in der Zellwand beobachtet wurden. Dabei werden die Rissausbreitungsrichtungen entlang der bzw. entgegen den Zellen unterschieden. Für diese Diskussion werden dann auch die Ergebnisse der Versuche im Druckholz und in Wasserdampfatmosfera herangezogen (s. Abschnitt 6.4 und 6.5). Anschließend wird der Einfluss der experimentellen Bedingungen auf die Ergebnisse abgeschätzt, wofür z.T. auch wieder die Ergebnisse der Experimente in Wasserdampfatmosfera genutzt werden (s. Abschnitt 6.6). Abschließend wird diskutiert, wie die thermische und DMDHEU-Holzmodifizierung die Bruchmechanismen und folglich die Bruchzähigkeit der Holzzellwände beeinflussen (s. Abschnitt 6.7).

6.1 Zellwandstruktur: MFA in der S1 und S2 Schicht

Die Ergebnisse der TEM-Strukturanalyse zeigen deutlich einen Anteil des MFAs radial \hat{r} zur Zellwand, der sich in der Nähe der S1/S2 Grenzfläche mit dem Abstand zu dieser ändert (s. Abb. 39). Auch TEM-Bilder in der Literatur zeigen dies eindeutig [44, 49, 97, 98, 99, 112]. Trotzdem gibt es bisher kein anerkanntes Modell der Zellwandstruktur mit einer radialen Komponente des MFAs, stattdessen wird in akzeptierten Modellen ausschließlich eine tangentielle Komponente des MFAs angenommen (s. Abschnitt 3.1). Das einzige Modell mit einem radialen Anteil des MFAs von Reza et al. ist umstritten [44]. Laut Salmén et al. steht das Zellwachstum im Widerspruch zu diesem Modell [45]. Dieser Widerspruch würde sich auflösen, wenn die radiale Komponente durch eine Art “Faltung” der S1 Schicht aufgrund von internen Spannungen beim Wachstumsprozess entstehen würde ¹. Um diese Hypothese zu überprüfen oder den Widerspruch anderweitig aufzulösen, braucht es weitere Forschung.

¹Persönliche Korrespondenz mit Prof. Dr. Ingo Burgert am 07.09.2018.

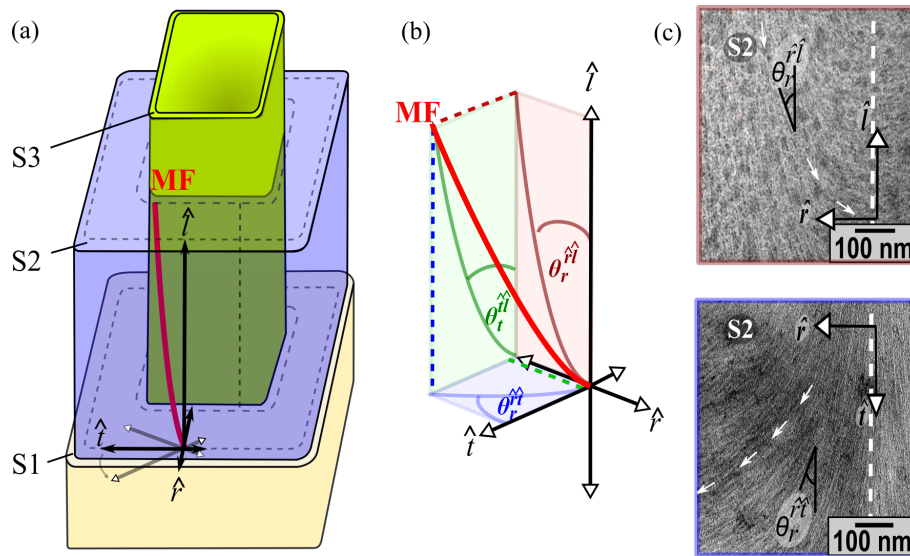


Abbildung 39: Grafische Darstellung einer Mikrofibrille (MF) mit tangentelem und radialem Anteil: MF in der S2 Schicht einer Zelle (a), MFA im Koordinatensystem einer Zelle (b) mit radialem Anteil θ_r sowie tangentelem Anteil θ_t des MFAs, TEM-Bild einer mit KMnO_4 gefärbten $\hat{r}\hat{l}$ - und $\hat{r}\hat{t}$ -Lamelle: $\theta_r^{\hat{r}\hat{l}}$ bzw. $\theta_r^{\hat{r}\hat{t}}$ ist der auf die $\hat{r}\hat{l}$ -Ebene bzw. die $\hat{r}\hat{t}$ -Ebene projizierte MFA und $\theta_t^{\hat{r}\hat{l}}$ der auf die $\hat{t}\hat{l}$ -Ebene projizierte MFA.

Die radiale Komponente kann kein Artefakt der Probenpräparation sein, da die Proben aus der Literatur mit einem Ultramikrotom und die Proben in dieser Arbeit sowohl mit dem Ultramikrotom als auch mit dem FIB präpariert wurden. Auch die Schädigungen der Proben durch den TEM-Elektronenstrahl können die radiale Komponente des MFAs nicht verursacht haben, da durch den Elektronenstrahl keine sichtbare Veränderung der Mikrofibrillenstruktur bzw. des MFAs beobachtet wurde. Außerdem wäre dann auch nicht immer die gleiche Änderung der radialen Komponente nahe der S1/S2 Grenzfläche in den Proben zu beobachten gewesen, da sie nicht genau gleich mit dem TEM untersucht wurden (verschiedene Bestrahlungsdauern, -orte, Vergrößerungen). Ein Unsicherheitsfaktor bei den TEM-Bildern besteht allerdings dadurch, dass die Mikrofibrillenstruktur in der Zellwand nur indirekt durch das Kontrastmittel KMnO_4 und nicht direkt beobachtet werden kann. Alle TEM-Untersuchungen beruhen auf der Annahme, dass KMnO_4 selektiv mit den Ligninen reagiert und nicht mit der Cellulose und den Hemicellulosen. Es ist eine Annahme, die aber zumindest mit der Beobachtung übereinstimmt, dass Bereiche mit hohem Ligninanteil wie die CML im TEM dunkel erschienen (s. TEM-Bilder im Abschnitt 5.1.1). Dass dies nur ein Effekt inhomogener Probendicken ist, kann ausgeschlossen werden, da es bei allen Proben und auch bei beiden Präparationsmethoden und außerdem auch von vielen, anderen

Gruppen unabhängig voneinander beobachtet wurde [44, 97, 98, 99]. Eine qualitative Strukturanalyse wie in dieser Arbeit liefert außerdem auch dann keine falschen Ergebnisse, wenn die Selektivität der KMnO_4 Färbung nicht ganz vollständig gegeben ist. Um trotzdem vollständig ausschließen zu können, dass die radiale Komponente des MFAs ein Messartefakt der TEM-Untersuchung ist, wurden die TEM-Bilder mit AFM-Bildern von Salimeh Saleh hinsichtlich der Zellwandstruktur verglichen (s. Anhang, Abschnitt 9.2.1).

In der Literatur finden sich AFM-Bilder von der Zellwand, anhand derer eine konzentrisch vs. eine radial laminaire Zellwandstruktur diskutiert wurde [113]. Eine radial laminaire Zellwandstruktur wurde zunächst beobachtet [59], später wurde allerdings erkannt, dass sie durch die Probenpräparation verursacht wurde, und deshalb eine konzentrisch laminaire Zellwandstruktur angenommen [100]. Bei AFM-Messungen müssen immer Messartefakte durch die Probenpräparation bedacht werden. Denn die Zellwandstruktur wird durch Krafteinwirkungen z.B. beim Schneiden oder Polieren oder durch die standardmäßig durchgeführte Probeneinbettung verändert. Die Messartefakte, z.B. Messerriefen in der Probe, sind aber meist klar als solche erkennbar und von der Holzstruktur unterscheidbar.

Salimeh Saleh hat die Querschnittsfläche einer Tracheid-Zelle ($\hat{r}\hat{t}$ -Oberfläche) in einer uneingebetteten Fichtenholz-Probe mit dem AM-FM Modus abgebildet. Mit diesem Modus kann das Elastizitätsmodul orts aufgelöst gemessen werden, welches bei den Cellulose-Mikrofibrillen viel größer als bei der Lignin-Matrix ist [114]. Auf diese Weise kann die Mikrofibrillen-Matrix-Struktur aufgelöst werden und das wurde von Casdorff et al. auch schon so gemacht [101]. Mehr Details zum Modus werden in Abschnitt 9.2.1 gegeben. Die S1/S2 Grenzfläche konnte in den Bildern von Salimeh Saleh lokalisiert werden, weil die Mikrofibrillen in der S1 und S2 Schicht einen unterschiedlichen Durchmesser hatten (s. Abb. 54 im Anhang). Das ist in den Bildern von Casdorff et al. auch sichtbar [101] und evtl. mit den unterschiedlichen MFAs in den Zellwandschichten zu erklären. Ein radialer Anteil ist in den Bildern von Casdorff et al. vermutlich aufgrund der tiefen Messerriefen nicht zu erkennen, evtl. aber auch nur nicht in dem gezeigten Probenausschnitt. Dafür ist er aber eindeutig in den Bildern von Salimeh Saleh an den S1/S2 Grenzflächen zu sehen (s. Abb. 53 - 55 im Anhang). Er scheint sich auch mit dem Abstand zur S1/S2 Grenzfläche leicht zu ändern (s. Anhang Abb. 54 a). Ihre Bilder enthalten außerdem einen Hinweis darauf, dass es in der S2 Schicht auch noch weit weg von der S1/S2 Grenzfläche etwa mittig in der Zellwand einen radialen Anteil des MFAs geben könnte. Denn es ist eine Vorzugsorientierung sichtbar, die weder komplett radial

noch komplett tangential innerhalb der Zellwand orientiert ist (s. Abb. 53). Sie stimmt außerdem nicht mit der Schnittrichtung des Messers überein, welche durch Riefen in der Probenoberfläche zweifelsfrei bestimmt werden kann.

Insgesamt bestätigen die AFM-Messungen die TEM-Untersuchungen der Zellwandstruktur und somit können die beobachteten Strukturen kein Messartefakt der TEM-Untersuchungen sein. Daher ist eine Weiterentwicklung der bestehenden Modelle der Zellwandstruktur und des Zellwachstums erforderlich, welche die TEM- und AFM-Ergebnisse berücksichtigt. Für die weitere Diskussion der Bruchversuchsergebnisse wird aufgrund der TEM- und AFM-Ergebnisse angenommen, dass der MFA einen radialen Anteil hat, der sich mit dem Abstand zur S1/S2 Grenzfläche ändert.

6.2 Schwachstellen der Zellstruktur & Zellwandstruktur

Da die Schwachstelle von Holz entlang der Zellen verläuft, bezieht sich dieser Abschnitt auf diese Richtung. Es werden der TW-, IC- und IW-Bruch innerhalb der Zellstruktur diskutiert und der IW-Bruch auch auf der hierarchischen Ebene der Zellwandstruktur (s. Abschnitt 6.2.1, 6.2.2 und 6.2.3).

6.2.1 TW-Bruch

Da IC- und IW-Bruch nach Ashby et al. in vielen Holzarten eher vorkommen als TW-Bruch, wurden TW-Bruchversuche in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Ashby et al. haben angenommen, dass Holzarten ab einer relativen Dichte von $\rho_{\text{Holz}}/\rho_{\text{Zellwand}} = 0.2$ IW- bzw. IC-Bruch statt TW-Bruch zeigen. Das sind bei einer Dichte ρ_{Zellwand} der Zellwand von ca. 1500 kg m^{-3} alle Holzarten mit einer Dichte ρ_{Holz} von mehr als 250 kg m^{-3} und das sind viele, da eine Holzart mit einer Dichte von $\rho_{\text{Holz}} = 250 \text{ kg m}^{-3}$ eher zu den weniger dichten Holzarten innerhalb der Dichteverteilung der Holzarten zwischen $\rho_{\text{Holz}} = 100 \text{ kg m}^{-3}$ und $\rho_{\text{Holz}} = 1200 \text{ kg m}^{-3}$ gehört.

Aufgrund der honigwabeförmigen Zellstruktur von Holz und der daraus folgenden, geringeren Bruchoberfläche bei TW-Bruch gegenüber IC- und IW-Bruch, könnte man vermuten, dass aus energetischer Sicht TW-Bruch bevorzugt ist. Da die Zellwand aber keine isotropische Struktur hat, wurde wie von Ashby angenommen in vielen Holzarten wie auch in dem für diese Arbeit verwendeten Kiefernholz eher IW-Bruch als TW-Bruch beobachtet [41, 53, 10, 55]. Ashby et al. diskutieren als strukturelle Ursache für den bevorzugten IW- bzw. IC-Bruch die Mikrofibrillenorientierung in der Zellwand (s. Abschnitt 3.2.1). Aufgrund der Mikrofibrillenorientierung bzw. der MFAs in den

Zellwandschichten erfordere der TW-Bruch im Gegensatz zum IC- bzw. IW-Bruch den energieaufwendigen Bruch der Mikrofibrillen. Damit sei ab einer bestimmten Zellwanddicke im Verhältnis zum Zelldurchmesser oder wie oben bereits erwähnt ab der relativen Dichte einer Holzart von 0.2 IC- bzw. IW-Bruch energetisch günstiger als TW-Bruch [10]. Auch der Anteil des Spätholzes bzw. Frühholzes vom Holz beeinflusst demnach, welche Bruchposition in einer Holzart am häufigsten vorkommt.

Die Versuchsergebnisse dieser Arbeit bestätigen den Erklärungsansatz von Ashby et al., obwohl TW-Bruch im Vergleich zu IC- und IW-Bruch nicht getestet wurde. Denn für Rissausbreitung entgegen den Mikrofibrillen der S2 Schicht wurden mehr bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen beobachtet und eine größere Triebkraft gemessen als für Rissausbreitung entlang der Mikrofibrillen der S2 Schicht (s. Abschnitt 5.3.2).

Insgesamt kann somit davon ausgegangen werden, dass die nachfolgend diskutierten, in den Bruchversuchen beobachteten Bruchmechanismen beim IW- und IC-Bruch in der Praxis relevant sind.

6.2.2 IC-Bruch

Das Ergebnis der IC-Bruchversuche entlang der Zellen innerhalb der CML war ein instabiles Risswachstum, sobald ein kritischer Wert der Triebkraft erreicht war. Es wurden keine bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen beobachtet. Demnach müsste die *R*-Kurve der CML flach sein und die CML einen festen Wert für die Bruchzähigkeit haben. Sie muss mindestens doppelt so groß wie die Oberflächenenergie der CML sein. Diese beträgt 53-56 mJ/m² [115]. Sie entspricht der Energie, welche für das Brechen der Bindungen der großen Lignin-Makromoleküle beim Risswachstum pro Rissoberfläche aufgebracht werden muss. Diese sind vermutlich inter- und intramolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, könnten aber aufgrund des relativ starken Vernetzungsgrades von den Ligninen evtl. zusätzlich auch kovalente Bindungen sein.

6.2.3 IW-Bruch

In diesem Abschnitt wird zuerst der IW- mit dem IC-Bruch verglichen. Außerdem wird der IW-Bruch innerhalb der S2 Schicht diskutiert. Man könnte erwarten, dass dieser mit einer höheren Wahrscheinlichkeit als der IW-Bruch entlang der S1/S2 Schicht auftritt, da die S2 Schicht den mit Abstand größten Teil der Zellwand ausmacht. Wenn die Zellwand isotropisch wäre, wäre diese Erwartung auch richtig. Wie bereits erwähnt, ist sie das aufgrund ihrer Struktur aber nicht und daher ist der IW-Bruch entlang

der S1/S2 Grenzfläche bevorzugt. Die genauen, strukturellen Gründe dafür werden ausführlich anhand der Ergebnisse der in-situ Bruchversuche entlang dieser Grenzfläche diskutiert und mit denen in der Literatur verglichen. Letztlich wird erläutert, warum die S1/S2 Grenzfläche – die Schwachstelle der Zellwand – die Bruchzähigkeit der Zellwand vermutlich erhöht.

S2 Schicht

Wie schon in der CML wurde auch in der S2 Schicht instabiles Risswachstum parallel zur Zelllängsachse ohne jegliche bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen beobachtet. Die Triebkraft beim Bruch war aber deutlich geringer als bei der CML. Vergleiche hinsichtlich der Triebkraft zwischen verschiedenen Proben können zwar nur unter Vorbehalt gemacht werden, da die gemessene Triebkraft auch durch die plastische Verformung in den „Cantilevern“ der Proben sowie durch Reibungseffekte beeinflusst wurde und diese von Probe zu Probe unterschiedlich stark zur gemessenen Triebkraft beigetragen haben können. Sollte die S2 Schicht aber tatsächlich schon bei einer geringeren Triebkraft brechen als die CML, sollte der IW- häufiger als der IC-Bruch auftreten. In der Literatur werden die beiden Bruchpositionen z.T. nicht unterschieden. In einigen Studien, die sie unterscheiden und in denen das gleiche Holz (Kiefer) verwendet wurde, trat IW-Bruch aber bevorzugt auf [60, 41]. Somit stimmen die Triebkraftmessergebnisse mit der Literatur überein.

Der geradlinige Rissverlauf mit glatter Risskante und die Abwesenheit von bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen lassen vermuten, dass der Riss sich entlang der Mikrofibrillen ausgebreitet hat. Davon wird auch in der Literatur ausgegangen [10, 32]. Denn die Rissausbreitung entlang der Mikrofibrillen ist energetisch günstiger als senkrecht dazu, da das Brechen der kovalenten Bindungen (1-7 eV pro Bindung) der Mikrofibrillen im Durchschnitt viel mehr Energie benötigt als das Brechen von Wasserstoffbrückenbindungen bzw. Dipol-Dipol-Bindungen (ca. 0.1 bis 1 eV pro Bindung) zwischen den Cellulose-Mikrofibrillen und der Matrix, innerhalb der die Hemicellulosen kovalent an die Lignine gebunden sind [116, 64].

Auf der molekularen Strukturebene könnte sich der Riss entlang der Mikrofibrillen entweder an der Grenzfläche zwischen der Matrix und einer Mikrofibrille oder innerhalb der Matrix bewegt haben. Da aufgrund der ähnlichen chemischen Zusammensetzung der Matrix und CML die letztgenannte Variante mit der Rissausbreitung in der CML vergleichbar ist, würden die Ergebnisse der Triebkraftmessung für die erstgenannte Variante sprechen. Denn für den Bruch der CML wurde wie gesagt eine deutlich größere

Triebkraft als für die Rissausbreitung in der S2 Schicht gemessen. Dass die Triebkraft für den CML Bruch deutlich größer war, erklärt sich ebenfalls nur unter der Annahme, dass beim Bruch der S2 Schicht schwache, intermolekulare Bindungen an der Mikrofibrillen-Matrix Grenzfläche, während beim CML Bruch aufgrund der ungeordneten, dreidimensional vernetzten Struktur der Lignine zumindest teilweise starke, intramolekulare, kovalente Bindungen gebrochen werden müssen.

Insgesamt deuten die Ergebnisse der Bruchversuche und der Triebkraftmessungen darauf hin, dass sich Risse in der S2 Schicht entlang der Mikrofibrillen-Matrix-Grenzfläche bewegen und dabei nur Wasserstoffbrückenbindungen bzw. Dipol-Dipol-Bindungen brechen, während für den CML-Bruch kovalente Bindungen gebrochen werden müssen. Unter dieser Annahme wäre IW-Bruch wahrscheinlicher als IC-Bruch.

S1/S2 Grenzfläche als „Rissfalle“

Die Annahme, dass ein Riss sich entlang der Mikrofibrillen ausbreitet und eine radiale Komponente des MFAs existiert, führt dazu, dass ein Riss, der sich in der S1 oder S2 Schicht befindet, zwangsläufig zur S1/S2 Grenzfläche gelenkt wird. Evtl. gilt dies aber nur, wenn ein Riss innerhalb der S2 Schicht 500 nm und näher an der S1/S2 Grenzfläche ist. Denn die TEM-Strukturanalyse-Ergebnisse schließen nicht aus, dass die radiale Komponente weiter als 500 nm von der S1/S2 Grenzfläche entfernt nicht mehr vorhanden sein könnte (s. Abb. 20). Die AFM-Bilder (s. Anhang Abb. 53) deuten allerdings darauf hin, dass sie auch mittig in der S2 Schicht größer Null ist.

Dass die S2 Schicht mit Abstand die dickste Zellwandschicht ist, erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass ein Riss in der S2 Schicht entsteht oder dass er irgendwann in die S2 Schicht gelangt und dann zur S1/S2 Grenzfläche gelenkt wird. Laut Booker et al. wird außerdem auch ein TW-Riss durch seine Bewegung entlang der Mikrofibrillen und das unterschiedliche Vorzeichen des MFAs in der S2 Schicht von benachbarten Zellen in einen IW-Riss überführt [32] und dann evtl. auch zur S1/S2 Grenzfläche gelenkt werden. Dort angekommen, läuft vermutlich der in den in-situ Bruchversuchen entlang der S1/S2 Grenzfläche beobachtete Mechanismus ab: Rissausbreitungsstopps im Wechsel mit sprunghafter Rissausbreitung, bei der sich die Ausbreitungsrichtung immer wieder in Richtung Grenzfläche ändert.

Zusammengefasst könnte die radiale Komponente θ_r des MFAs also dafür sorgen, dass ein Riss sich früher oder später entlang der S1/S2 Grenzfläche bewegt und dabei den dort beobachteten Mechanismus ausführt. Im nächsten Absatz wird nun diskutiert, wie die Mikrofibrillen-Matrix-Struktur nahe der Grenzfläche den Mechanismus verursacht

und den Riss damit an der Grenzfläche festhält.

Die Ausbreitungsstopps sind auf die Krümmung der Mikrofibrillen zur Grenzfläche hin zurückzuführen, d.h. die zur Grenzfläche hin größer werdende radiale Komponente $\theta_r^{\hat{i}}$ des MFAs (s. Abb. 40 d). Wird näherungsweise die Triebkraft als eine Zugspannung (Kraft $F_{\text{appl.}}$ pro Fläche) angenommen, die senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung auf die „Cantilever“ der Probe wirkt, gilt der folgende Zusammenhang (s. Abb. 40 c):

$$F_{\perp} = \cos\left(\theta_r^{\hat{i}}\right) \cdot F_{\text{appl.}}$$

Je größer $\theta_r^{\hat{i}}$ wird, desto geringer ist der Anteil F_{\perp} von der Kraft $F_{\text{appl.}}$, der senkrecht zu den Mikrofibrillen wirkt. Gilt an der S1/S2 Grenzfläche $\theta_r^{\hat{i}} \cong 90^\circ$, ist $F_{\perp} \cong 0$ und die parallel zu den Mikrofibrillen wirkende Kraft F_{\parallel} entspricht nahezu der Kraft $F_{\text{appl.}}$, d.h. in grober Näherung ist die Triebkraft für Rissausbreitung entlang der Mikrofibrillen gleich Null. Hinzu kommt, dass in der nächsten Schicht die Mikrofibrillen nahezu senkrecht zur ursprünglichen Rissausbreitungsrichtung stehen, die Rissausbreitung senkrecht zu den Mikrofibrillen aber energetisch gehemmt ist. Somit wird der Riss aufgehalten. In der nächsten Schicht kann die Rissausbreitung erst dort wieder starten, wo $\theta_r^{\hat{i}} < 90^\circ$ ist, weil dann $F_{\perp} > 0$ gilt, so dass Rissausbreitung entlang der Mikrofibrillen wieder möglich ist (s. Abb. 40 c). Dadurch dass die Mikrofibrillen in der nächsten Schicht aber anders orientiert sind als in der Schicht, in der sich der Riss vorher ausgebreitet hat (s. Abb. 40 d), ändert sich die Rissausbreitungsrichtung entsprechend. Die radiale Komponente $\theta_r^{\hat{i}}$ des MFAs in dieser Schicht führt dazu, dass der Riss wieder zur S1/S2 Grenzfläche hin abgelenkt wird. Hat er diese erreicht, wird er dort wieder aus den bereits diskutierten Gründen aufgehalten und der gesamte Prozess beginnt von vorne. Das bedeutet insgesamt, dass die radiale Komponente des MFAs in der S1 und S2 Schicht die beobachteten Rissausbreitungsstopps und -ablenkungen verursacht und dazu führt, dass der Riss immer in der Nähe der Grenzfläche gehalten wird. Die S1/S2 Grenzfläche kann also als eine Art „Rissfalle“ betrachtet werden und der beschriebene Mechanismus als „Rissfallenmechanismus“.

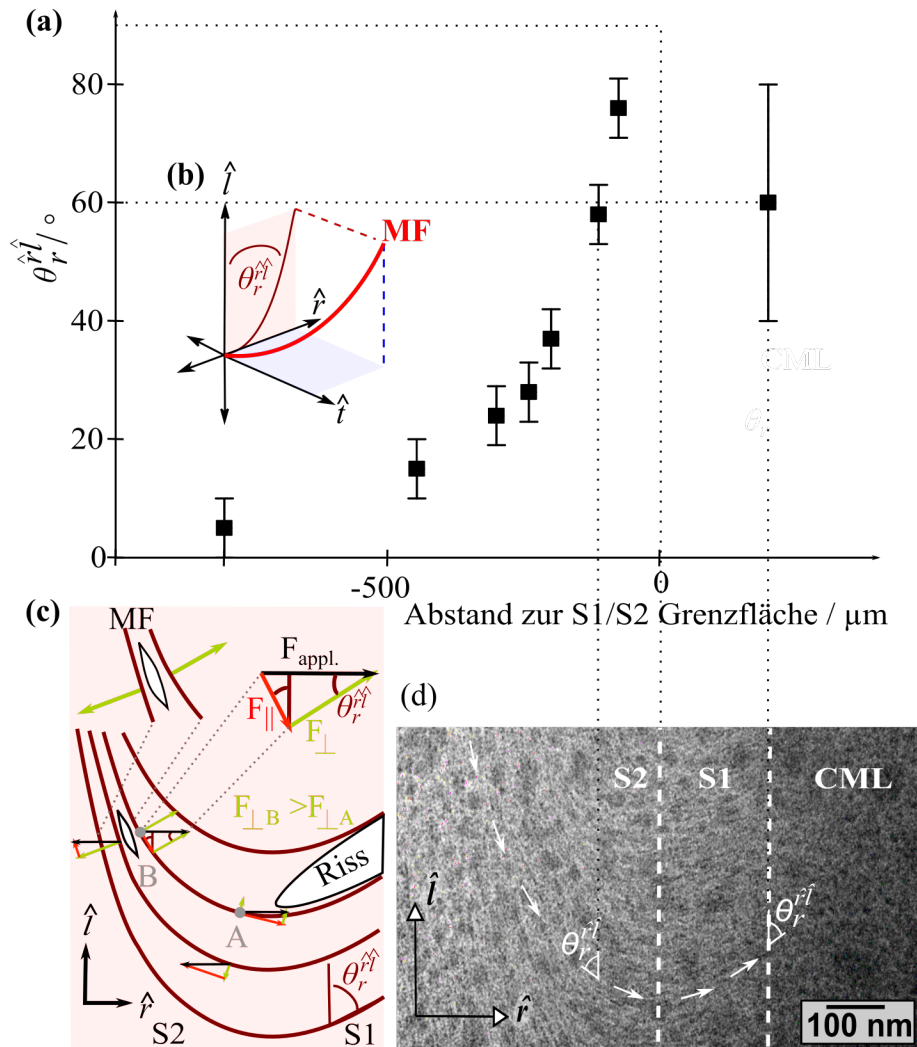


Abbildung 40: Abhängigkeit der radialen Komponente θ_r^i des MFAs vom Abstand zur S1/S2 Grenzfläche: grafische Darstellung (a), schematische Darstellung einer Mikro-fibrille im Koordinatensystem einer Zelle (b) und der Abnahme von F_{\perp} mit abnehmendem Abstand zur S1/S2 Grenzfläche (c); TEM-Bild einer mit KMnO_4 gefärbten $\hat{r}\hat{l}$ -Lamelle (d).

Die Wirkung der S1/S2 Grenzfläche als „Rissfalle“ ist von der Ausbreitungsrichtung des Risses in Relation zur Mikro-fibrillen-Matrix-Struktur abhängig. Wird diese als „u-förmig“ beschrieben, ist die Risspitze in dem oben beschriebenen Fall zur Öffnung vom „u“ gerichtet (s. Abb. 41 a: Ausrichtung der grünen Mikro-fibrillen). Trotz der Beschreibung der Mikro-fibrillenstruktur als „u“ wird angenommen, dass die Mikro-fibrillen an der Grenzfläche aufgrund des Wachstumsmodells der Zelle sehr wahrscheinlich nicht verbunden, aber evtl. verzahnt sind.

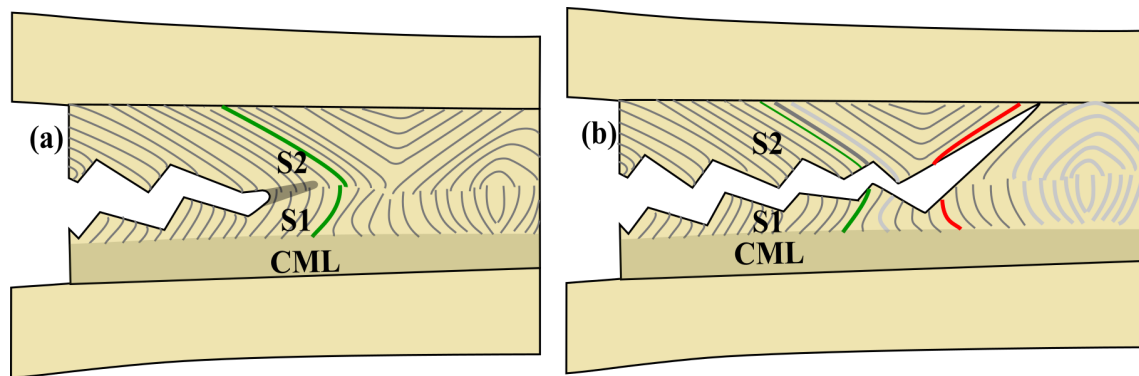


Abbildung 41: Abhängigkeit der „Rissfallenwirkung“ der S1/S2 Grenzfläche von Mikrofibrillen-Matrix-Struktur: Die S1/S2 Grenzfläche wirkt als Rissfalle, wenn die Mikrofibrillen zur Risspitze wie die grün markierten in (a) ausgerichtet sind. Anders ist das, wenn die Mikrofibrillen zur Risspitze wie die rot markierten in (b) orientiert sind. Ein Wechsel der Ausrichtung der Mikrofibrillen könnte durch eine „s-förmige“ bzw. „wirbelartige“ Mikrofibrillenstruktur (hellgrau markiert in b) erfolgen, die im TEM auch beobachtet wurden (s. Abb. 22). Dieser Wechsel könnte dazu führen, dass der Riss auch bei der in rot markierten Ausrichtung der Mikrofibrillen wieder zurück zur S1/S2 Grenzfläche gelenkt wird und die „Rissfallenwirkung“ wieder hergestellt wird.

In der realen Zelle kann auch der umgekehrte Fall eintreten, bei dem die Öffnung vom „u“ von der Risspitze weggerichtet ist (s. Abb. 41 b: Ausrichtung der roten Mikrofibrillen). In diesem Fall wäre die Wirkung als „Rissfalle“ nicht gegeben und der Riss würde von der Grenzfläche weg in Richtung CML oder S2 Schicht gelenkt werden. Da in Studien der Literatur eine Variation des MFAs nahe der S1/S2 Grenzfläche entlang der Zelllängsachse beobachtet wurde [49, 48], könnte der Riss mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aber wieder zurück zur Grenzfläche gelenkt werden [35, 49, 48]. In dieser Arbeit wurden anstelle der „u-förmigen“ sehr vereinzelt auch „s-förmige“ und „wirbelartige“ Mikrofibrillenstrukturen beobachtet (s. Abb. 41 b: graue Mikrofibrillenstrukturen und Abb. 42 b). Diese führen entlang der Zellen zu einem Vorzeichenwechsel von der radialen Komponente des MFAs sowohl in der S1 als auch in der S2 Schicht (s. Abb. 41 b: „S-förmige“ Mikrofibrillenstruktur führt von der Ausrichtung der grünen Mikrofibrillen zu der Ausrichtung der roten Mikrofibrillen und die „wirbelartige“ Struktur danach wieder zurück zur ursprünglichen, grünen Ausrichtung). Dadurch würde ein von der S1/S2 Grenzfläche weggelenkter Riss nicht nur wieder zurück zu dieser gelenkt werden, sondern gleichzeitig auch wieder die Orientierung zur Struktur haben, in der die „Rissfalle“ wirken kann. Möglicherweise ergibt sich insgesamt der oben beschriebene „Rissfallenmechanismus“ aus sich abwechselnden Rissausbreitungsstopps und -ablenkungen so auch noch zusätzlich auf einer größeren Längenskala mit einem wellenförmigen Rissverlauf,

dessen „Wellenlänge“ je nach Abstand der „s-förmigen“ und „wirbelartigen“ Strukturen einige hundert Mikrometer statt wie bei dem in dieser Arbeit beobachteten Mechanismus wenige Mikrometer groß ist. Während der Ausbreitungsstopps bzw. verlangsamten Ausbreitung des Mechanismus auf der größeren Skala würde dann der Mechanismus auf der kleineren Skala stattfinden.

Die Wirkung der S1/S2 Grenzfläche als „Rissfalle“ ist eine mögliche Erklärung, warum IW-Bruch sehr häufig entlang dieser Grenzfläche beobachtet wurde und diese folglich die Schwachstelle der Zellwand ist [56, 53, 41]. Die u.a. von Gindl et al. diskutierten, unterschiedlichen Scherspannungen in der S1 und S2 Schicht durch ihre unterschiedlichen MFAs und die resultierende Spannungskonzentration an der Grenzfläche könnten ein zusätzlicher Grund dafür sein [117]. Sie könnten dazu führen, dass sich ein Riss an der S1/S2 bildet und die Wirkung der S1/S2 Grenzfläche als „Rissfalle“ könnte danach verhindern, dass er sich von der Grenzfläche weg bewegt und sich irgendwo anders in der Zellwand weiter ausbreitet. Die Scherspannungen und die „Rissfalle“ sind somit beide mögliche Ursachen für die S1/S2 Grenzfläche als Schwachstelle. Sie könnten sich nicht nur ergänzen, sondern sich gegenseitig auch in ihrer Wirkung unterstützen.

Die Bedeutung der S1/S2 Grenzflächenstruktur und des dadurch hervorgerufenen „Rissfallenmechanismus“ für die Bruchzähigkeit der Zellwand wird durch den Vergleich mit anderen harten, biologischen Materialien deutlich. Eine „Rissfalle“ wurde bereits in Zähnen beobachtet (s. Abschnitt 3.3.2) [63]. Darin wird ein Riss entlang schwacher Grenzflächen zwischen Stäbchen (engl. rods) gelenkt, die sich irgendwann kreuzen, wodurch der Riss überbrückt wird und das Risswachstum schließlich völlig zum Erliegen kommt, so dass die kritische Risslänge erreicht ist. Im Holz wird der Riss dagegen nicht nur einmalig zu einem Ort gelenkt, an dem einmalig bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen stattfinden. Einmal zur S1/S2 Grenzfläche gelenkt, lenkt der „Rissfallenmechanismus“ den Riss vielmehr immer wieder zu ihr und besteht gleichzeitig aus zwei bekannten bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen, so dass im Holz im Gegensatz zum Zahn stabiles Risswachstum durch eine mit der Risslänge immer weiter steigende R -Kurve über die ganze Länge der S1/S2 Grenzfläche möglich ist. Zudem finden an der Grenzfläche noch weitere bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen statt, auf die in Abschnitt 6.3.1 näher eingegangen wird. Nochmal auf den Punkt gebracht, gibt es in Holz also eine analoge Rissfalle wie im Zahn. Der Unterschied ist, dass der „Rissfallenmechanismus“, über den der Riss in die Falle gelangt, sich im Holz anders als im Zahn ständig wiederholt und aus zwei bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen besteht. Da-

durch können auch die weiteren bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen in der S1/S2 Grenzflächenfalle immer wieder ablaufen.

Insgesamt zeigt Holz eine ganz neue Strategie, die Bruchzähigkeit eines Materials zu erhöhen. Die bisher bekannte Strategie sowohl in harten, biologischen Materialien wie z.B. Zähnen als auch in technisch hergestellten Faserverbundwerkstoffen war die gezielte Erzeugung schwacher Grenzflächen, entlang derer der Riss gelenkt wird. Dadurch entstehen starke Ablenkungen sowie Verzweigungen des Risses und Faserbrücken und führen zu der hohen Bruchzähigkeit (s. Abschnitt 2.4) [77, 62, 63]. Im Holz wird der Riss auf der molekularen Strukturebene ganz analog auch entlang der schwachen Grenzfläche zwischen den Cellulose-Mikrofibrillen und der Hemicellulose-Lignin-Matrix gelenkt. Aber auf der Ebene der Zellwandstruktur wird der Riss entlang der bruchzäh statt schwachen S1/S2 Grenzfläche gelenkt. Somit ist sie paradoxerweise eine bruchzähe Schwachstelle. Das Paradoxon löst sich aber etwas auf, wenn man bedenkt, dass es in Faserverbundwerkstoffen auch die Schwachstellen sind, welche für eine hohe Bruchzähigkeit sorgen, nur auf eine andere Art und Weise.

Abschließend sei noch einmal Folgendes herausgestellt: Da die strukturelle Ursache für die Bruchzähigkeit der S1/S2 Grenzfläche die radiale Komponente des MFAs ist, kommt dieser damit in der Literatur zwar oft beobachteten und trotzdem weitestgehend nicht akzeptierte Komponente des MFAs eine große Bedeutung zu. Sie könnte womöglich das Ergebnis einer natürlichen, funktionellen Anpassung der Zellwandstruktur zur Erhöhung der Bruchzähigkeit der Zellwände in Bäumen sein.

6.3 Bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen der Zellwand

Die in diesem Abschnitt beschriebenen bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen führen zu einem ansteigenden Verlauf der R -Kurve, d.h. durch diese wird der Widerstand R der Holzzellwand gegenüber Risswachstum mit zunehmender Risslänge gesteigert. Sie verhindern also, dass ein Riss in Holzbauteilen oder im Baumstamm bei entsprechender Belastung zu instabilem Risswachstum und damit katastrophalem Versagen führt. Es tritt stabiles Risswachstum auf und instabiles tritt nur ab einer bestimmten, kritischen Risslänge auf, bei der die Triebkraft mit dem Risswachstum stärker zunimmt als der Widerstand R .

Das Bruchverhalten bei den TL Bruchversuchen parallel zur Zelllängsachse war ganz anders als bei den LT Bruchversuchen senkrecht zur Zelllängsachse. Das bekräftigt die grundsätzliche Annahme, dass die Bruchmechanismen von der Struktur bestimmt wer-

den. Wie die Zellwandstruktur die Bruchmechanismen verursacht haben könnte und wie diese jeweils die Bruchzähigkeit erhöhen, wird in den nachfolgenden Abschnitten 6.3.1 und 6.3.2 für beide Rissausbreitungsrichtungen einzeln diskutiert.

6.3.1 Entlang der Zellen bzw. parallel zur Zelllängsachse

Bei der *TL* Rissgeometrie innerhalb der Zellwand entlang der Zellen wurden folgende bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen beobachtet, die typisch für Faserverbundwerkstoffe bzw. Polymere sind: das Aufhalten und Ablenken des Risses, Rissüberbrückungen, die Abrundung der Rissspitze und Haarrissbildung. Im Folgenden werden sie jeweils in separaten Abschnitten diskutiert.

Aufhalten und Ablenken des Risses

Der in Abschnitt 6.2.3 thematisierte „Rissfallenmechanismus“ setzt sich aus folgenden, sich abwechselnd immer wiederholenden, bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen zusammen (s. Abb. 42 a): dem Aufhalten des Risses (engl. crack arresting) und dem Ablenkung des Risses (engl. crack deflection). In dem Abschnitt 6.2.3 wurde schon ausführlich der Zusammenhang des Gesamtmechanismus und damit gleichzeitig auch der beiden Einzelmechanismen mit der Struktur diskutiert und außerdem, wie die Wirkung des Gesamtmechanismus als „Rissfalle“ die Bruchzähigkeit erhöht. Daher wird nun nur noch kurz auf die bruchzähigkeitssteigernde Wirkung der Einzelmechanismen eingegangen: Wird der Riss aufgehalten bzw. stoppt das Risswachstum, wächst der Riss erst weiter, wenn die Triebkraft durch eine Erhöhung der äußeren Spannung vergrößert wird. Somit hat ein Aufhalten des Risses eine Steigerung der Bruchzähigkeit zur Folge. Die Rissablenkung verursacht zwei Effekte: Der erste Effekt ist die Zunahme der Rissoberfläche, denn anstelle eines geraden Rissverlaufs entsteht effektiv ein wellenförmiger Rissverlauf (s. Abb. 42 a). Der zweite Effekt ist die Abschirmung der Rissspitze von der von außen aufgebrachten Spannung. Damit ist die lokale Spannungskonzentration bzw. sind die effektiven Spannungen an der Rissspitze verringert, so dass die von außen wirkende Spannung für weiteres Risswachstum erhöht werden muss. Folglich nimmt die Bruchzähigkeit durch die Rissablenkung zu.

Mikrofibrillenüberbrückungen des Risses

REM-Bilder von Rissüberbrückungen (engl. crack bridging) und eine schematische Darstellung von ihrem Entstehungsmechanismus sind in Abbildung 42 c und d gezeigt und

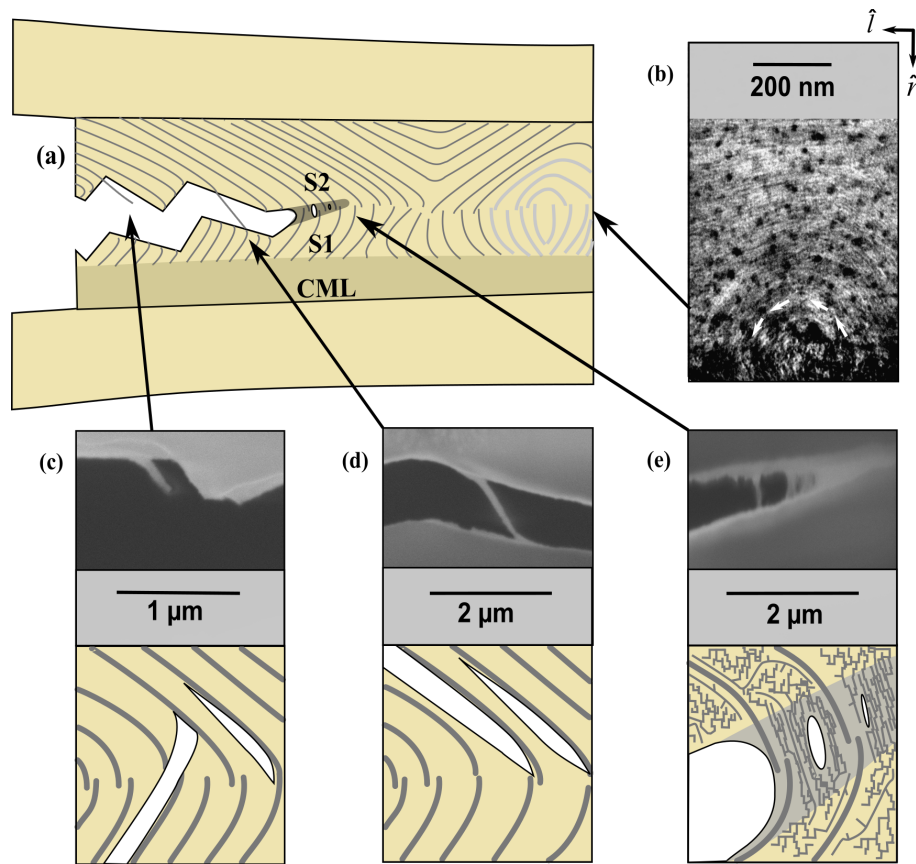


Abbildung 42: Bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen [109]: Abwechselndes Aufhalten an der S1/S2 Grenzfläche und Ablenken des Risses hinterlässt einen wellenförmigen oder zick-zack Rissverlauf und hält den Riss immer in der Nähe der S1/S2 Grenzfläche fest (a); das Vorzeichen der MFAs in der S1 und S2 Schicht an der Grenzfläche wechselt innerhalb einer Zellwand u.a. durch eine „wirbelartige“ Mikrofibrillenstruktur (b); Entstehungsmechanismen (c, d) einer Mikrofibrillenrissüberbrückung; Viskoses Fließen der Matrix führt zu Haarrissbildung, Rissüberbrückungen und einer Abrundung der Risspitze (e).

werden nachfolgend diskutiert.

In Abschnitt 6.2.3 wurde eine Näherung gemacht, nach der ein Primärriss an der S1/S2 Grenzfläche durch einen fehlenden Anteil der Triebkraft senkrecht zu den Mikrofibrillen aufgehalten wird, weil die radiale Komponente des MFAs dort 90° groß ist. Da sie in der nächsten Schicht mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche kleiner wird, wird näherungsweise die Triebkraft einige hundert Nanometer von der Grenzfläche entfernt wieder groß genug für Risswachstum entlang der Mikrofibrillen sein. Dadurch kann dort ein Sekundärriss initiiert werden und sich ausbreiten, dessen Ausbreitungsrichtung im Vergleich zum Primärriss geändert ist (s. Abb. 35 und Abb. 40 c). Dann bleibt eine Mikrofibrillenrissüberbrückung zurück, die sich unmittelbar vor einem Wechsel der Aus-

breitungsrichtung des Risses befindet und parallel zur Risskante verläuft (s. Abb. 42 c). Neben diesem Mechanismus muss es allerdings auch noch einen anderen geben, denn es wurden auch Mikrobrillenbrücken beobachtet (s. Abb. 42 d), die während der Rissausbreitung entlang der Mikrobrillen innerhalb der Aufnahmezeit eines REM-Bildes aus dem Video und somit in weniger als 0.5 s entstanden sind. Dieser Mechanismus konnte also anders als der vorher beschriebene zeitlich nicht aufgelöst werden. Die Entstehung der Überbrückung während der Rissausbreitung und die Orientierung der Mikrobrille lassen allerdings auf den folgenden, anderen Mechanismus schließen: Der Primärriss breitet sich entlang der Mikrobrillen aus. Ein Sekundärriss bildet sich parallel zum Primärriss und breitet sich anstelle des Primärrisses weiter entlang der Mikrobrillen derselben Schicht aus, wobei sich zwischen Primär- und Sekundärriss ein oder mehrere Mikrobrillen befinden. Zurück bleibt eine Mikrobrillenüberbrückung, die den Riss diagonal überbrückt.

Durch Überbrückungen wird die Rissspitze von der äußeren Spannung abgeschirmt, d.h. die lokalen Spannungen an der Rissspitze sind mit Überbrückungen kleiner als ohne. Damit der Riss weiter wächst, muss deshalb die äußere Spannung bzw. Triebkraft erhöht werden. Also steigern die Rissüberbrückungen die Bruchzähigkeit.

Viskoelastische Verformungszone und Abrundung der Rissspitze

Während der Rissausbreitungsstopps wurde eine starke Abrundung der Rissspitze (engl. crack tip blunting) bzw. eine Vergrößerung des Krümmungsradius der Rissspitze beobachtet (s. Abb. 34 b, c und Abb. 42 e). Da die Matrixpolymere viskoelastisch sind [118], könnte die Beobachtung mit einem viskosen Fließen der Polymere innerhalb der plastischen Verformungszone um die Rissspitze erklärt werden. Diese wäre analog zur plastischen Verformungszone um die Rissspitze in Metallen. Statt der Versetzungen bewegen sich die Matrixpolymere gegeneinander durch viskoses Fließen, bei dem die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen brechen und sich wieder neu ausbilden. Da viskoelastische Verformung zeitabhängig ist, kann der beschriebene Mechanismus nur durch das vorherige Aufhalten des Risses ablaufen. Er führt aus zwei Gründen zu einer höheren Bruchzähigkeit: Der erste Grund ist, dass die Spannungen an der Rissspitze innerhalb der viskoelastischen Verformungszone verteilt werden und dadurch wie durch die Rissüberbrückungen die lokalen Spannungen an der Rissspitze verringert werden. Der zweite Grund ist die Abrundung der Rissspitze selbst, denn die lokalen Spannungen an der Rissspitze sind umso kleiner, je größer der Krümmungsradius an der Rissspitze ist und somit ist die Rissspitzenabrundung auch

ein Maß für die Bruchzähigkeit (s. Abschnitt 2.3.2).

Rissüberbrückungen durch Haarrissbildung

Teilweise wurde in Kombination mit der Abrundung der Rissspitze die so genannte „Haarrissbildung“ (engl. crazing) beobachtet, die ein für Polymere typischer bruchzähigkeitssteigernder Mechanismus ist (s. Abb. 42 e). Ein Bereich von der Rissspitze bis ca. 1 μm vor ihr wurde heller und danach haben sich dort „Haarrisse“ senkrecht zum Riss gebildet, die sich immer weiter aufgeweitet haben, so dass senkrechte, unterschiedlich dicke Rissüberbrückungen entstanden sind. Sie sind innerhalb von Sekunden bis Minuten alle gleichzeitig gerissen, wodurch sich der Riss dann weiter ausgebreitet hat. Das gemeinsame Auftreten von der Rissspitzenabrundung und der Haarrissbildung ist ein Hinweis darauf, dass bei beiden Mechanismen die Polymerketten viskos fließen. Bei der Haarrissbildung richten sich die Polymere entlang der Zugspannung aus, d.h. senkrecht zum Riss. Mit zunehmender Zugbelastung bilden sich Risse senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung zwischen den Polymerketten durch Aufbrechen der intermolekularen Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen aus. Durch diese für das Rasterelektronenmikroskop anfangs noch zu kleinen, nicht auflösbaren Risse bzw. durch das viskose Fließen selbst entsteht der hellere Bereich vor der Rissspitze. Denn dieser Bereich hat dann eine geringere Dichte bzw. die Proben Dicke ist im Vergleich zu dem übrigen Probenbereich reduziert. Weiten sich die Risse immer weiter auf, werden sie im Mikroskop sichtbar, so dass im weiteren Verlauf die Überbrückungen zu sehen sind und ein neuer, hellerer Probenbereich in Ausbreitungsrichtung entsteht. Die bruchzähigkeitssteigernde Wirkung der Haarrissbildung beruht also auf den schon beschriebenen Mechanismen der Rissüberbrückung und der viskoelastischen Verformungszone.

6.3.2 Entgegen den Zellen bzw. senkrecht zur Zelllängsachse

Bei den LT (bzw. $\hat{l}\hat{t}$) Bruchversuchen entgegen den Zellen bzw. senkrecht zur Zelllängsachse ist ein anderer Bruchmechanismus aufgetreten als bei den TL (bzw. $\hat{r}\hat{l}$) Bruchversuchen, aber er besteht wie nachfolgend diskutiert sehr wahrscheinlich aus den gleichen, bruchzähigkeitssteigernden Einzelmechanismen. Außerdem wurden größere Triebkräfte als bei den Bruchversuchen parallel zur Zelllängsachse in der S2 Schicht und an der S1/S2 Grenzfläche gemessen. In den TL Bruchversuchen ist etwa 20-200 nm vor dem Primärriss immer wieder ein Sekundärriss, teilweise sogar ein Tertiärriss ent-

standen (s. Abschnitt 5.3.2). In einer Probe waren der Primärriss und der Sekundärriss sogar mikrometerweit voneinander entfernt. Ihre Rissspitzen haben sich abgerundet. Wenn sie eine Distanz im Nanometerbereich hatten, hinterließen sie eine Rissüberbrückung, die im weiteren Verlauf dann gerissen ist. Insgesamt hat sich der Riss dabei nicht parallel zur Probenachse bzw. senkrecht zur Zelllängsachse, sondern etwa 45° zur Lamelle ausgebreitet und die Risskante war rau mit teilweise herausstehenden Mikrofibrillen.

Da der Riss sich entgegen den Mikrofibrillen ausbreitet hat, wird der Primärriss vermutlich an einer Mikrofibrille aufgehalten worden sein. Der Sekundärriss könnte sich dann in einer gewissen Entfernung vor dem Primärriss durch Haarrissbildung (engl. crazing) innerhalb der Matrix ausgebildet haben und so die Rissüberbrückung entstanden sein (s. Abb. 43). Vermutlich verformte sich die Matrix in einer Zone um die Primärrissspitze bei weiterer Spannungseinwirkung weiter viskoelastisch, bis die Mikrofibrille schließlich gerissen ist und aus der Matrix herausgezogen wurde (engl. microfibril pull out). Durch den wiederholten Ablauf des beschriebenen Rissmechanismus könnte sich schließlich eine stetige Änderung der Rissausbreitungsrichtung ergeben haben.

Zusammengefasst hat sich der *LT* Bruchmechanismus vermutlich aus folgenden, einzelnen bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen zusammengesetzt:

- das Aufhalten des Risses
- die Haarrissbildung
- die Ausbildung einer viskoelastischen Zone
- die Rissspitzenabrundung
- die Ausbildung einer Mikrofibrillenbrücke
- das aus der Matrix Ziehen einer Mikrofibrille
- die Ablenkung des Risses

Eine mikrometergroße Distanz zwischen Primär- und Sekundärriss ist bei den *TL* Bruchversuchen nicht aufgetreten. Darüber hinaus waren die bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen bei Risswachstum um die gleiche Distanz zahlreicher bei den *LT* als bei den *TL* Bruchversuchen und der Mechanismus des Herausziehens einer Mikrofibrille ist bei den *TL* Bruchversuchen entlang der Zellen gar nicht beobachtet worden. Er steigert die Bruchzähigkeit, weil für das Herausziehen der Mikrofibrillen aufgrund

von Reibungseffekten bzw. der intermolekularen Bindungskräfte eine größere Triebkraft benötigt wird.

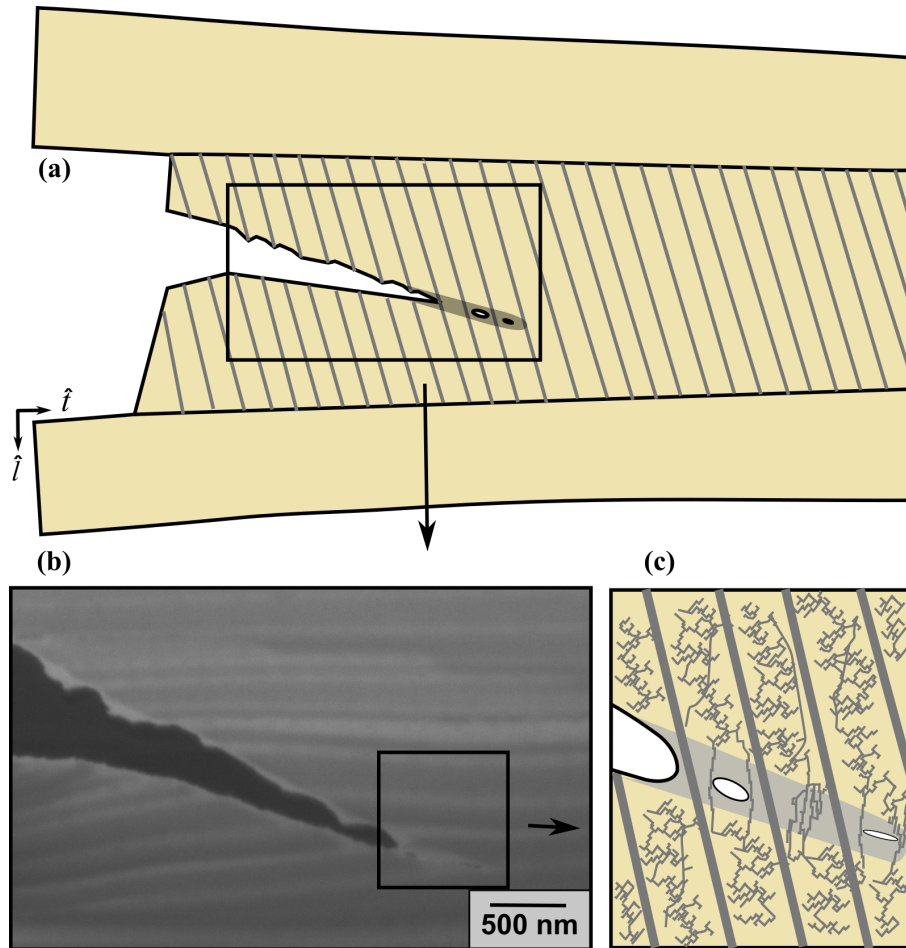


Abbildung 43: Bruchzähigkeitssteigernder Mechanismus in LT Rissgeometrie: Schematische Darstellung des Rissverlaufs mit rauer Risskante (a); REM-Bild von einem Sekundär- und Tertiär- vor dem Primärriss (b); die gradlinigen, waagerechten Kontraste sind ein Artefakt durch die FIB-Probenpräparation (engl. curtaining effect); schematische Darstellung des Mechanismus (c): Aufhalten des Risses, viskoelastische Verformungszone vor der Primärrisspitze und Bildung von Sekundär- und Tertiärrissen durch Haarrissbildung (engl. crazing). Dabei wird die Risspitze abgerundet und eine Mikrobrillenbrücke entsteht. Insgesamt wird der Riss abgelenkt.

In der CML war der LT bzw. $\hat{l}\hat{t}$ Bruch ganz analog zum TL bzw. $\hat{r}\hat{l}$ Bruch spröde und geradlinig. Es wurden keine bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen beobachtet. Da die molekulare Struktur der Lignine in alle Richtungen gleich ist, sollten das Bruchverhalten sowie die Bruchzähigkeit der CML auch isotrop sein, also gleich für Rissausbreitung entlang der sowie entgegen den Zellen. Dennoch war für den LT bzw. $\hat{l}\hat{t}$ Bruch eine größere Triebkraft nötig als für TL bzw. $\hat{r}\hat{l}$ Bruch. Eine Erklärung dafür

könnte eine Ausrichtung des geringen Anteils an Cellulose in der CML sein.

Die Schlussfolgerung aus den bisher diskutierten Versuchsergebnissen und aus dem Vergleich beider Rissausbreitungsrichtungen ist, dass es bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen der Zellwandstruktur gibt und die Zellwand für Rissausbreitung senkrecht zur Zelllängsachse höchstwahrscheinlich bruchzäher ist als für Rissausbreitung parallel zur Zelllängsachse. Die gleiche Richtungsabhängigkeit auf der makroskopischen Skala [10] bekräftigt außerdem die Annahme, dass die beobachteten bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen auf der hierarchischen Ebene der Zellwand auch einen nennenswerten Beitrag zur Bruchzähigkeit von Holz auf der makroskopischen Skala leisten.

6.4 Vergleich mit Druckholz

In diesem Abschnitt wird anhand der Versuchsergebnisse zum einen diskutiert, ob die strukturellen Unterschiede zwischen Normal- und Druckholz im MFA und Ligningehalt die Position der Schwachstelle maßgeblich beeinflussen, wie es in der Literatur vorgeschlagen wurde [117, 39], d.h. wie sie sich auf den in dieser Arbeit beobachteten „Rissfallenmechanismus“ auswirken. Zum anderen wird die Bruchzähigkeit der Zellwand im Druckholz im Vergleich zu Normalholz abgeschätzt.

Im Druckholz hat die CML einen geringeren Ligningehalt als im Normalholz (s. Abschnitt 2.5.3). Die S2 Schicht ist in zwei Unterschichten aufgeteilt, wobei die Schicht Richtung S1 Schicht sowie die S1 Schicht selbst einen erhöhten Ligningehalt haben. Die S1 Schicht kann im Druckholz auch dicker als im Normalholz sein. Diese Strukturunterschiede waren bei der TEM-Vorcharakterisierung auch ersichtlich (s. Abb. 26 und 27). Im Hinblick auf den MFA wurde nur die radiale Komponente $\theta_r^{\hat{i}}$ des MFAs mit dem TEM abgebildet. Da der MFA im Druckholz laut Literatur um 0-50° größer ist als im Normalholz, trifft das vermutlich auch auf die radiale Komponente des MFAs zu. Darüber kann aber aus den in dieser Arbeit erstellten TEM-Bildern keine allgemeingültige Aussage gemacht werden, da jeweils nur vereinzelte Zellen betrachtet wurden. Zusätzlich ist unklar, wie stark die beobachteten strukturellen Unterschiede durch Druck- statt Normalholz und wie stark durch den Wechsel der Holzart (Fichte statt Kiefer) bestimmt sind. In einer der beiden getesteten Proben war die radiale Komponente 1 μm entfernt von der S1/S2 Grenzfläche in der S2 Schicht immer noch ca. 20° groß und damit aber zumindest wie für Druckholz erwartet deutlich größer als sonst in den Normalholz-Proben (s. Abb. 27). Zusätzlich scheint sich die radiale Komponente des MFAs über eine Distanz von ca. 1 μm zu ändern, im Normalholz ändert

sie sich nur über eine Distanz von ca. 500 nm.

An der S1/S2 Grenzfläche wurde analog zum Normalholz wiederholt das Aufhalten und darauffolgendes Ablenken des Risses beobachtet. Der Rissverlauf war auch wellenförmig, wobei die „Wellenlänge“ und „Amplitude“ bei Druckholz aber etwas größer war als bei Normalholz. Dies könnte in der größeren radialen Komponente des MFAs in den beiden benachbarten Schichten sowie der Änderung dieser über eine größere Distanz begründet sein. Die gemessene Triebkraft war beim Druckholz in etwa so groß wie beim Normalholz.

Laut der Versuchsergebnisse wirkt die S1/S2 Grenzfläche auch beim Druckholz als „Rissfalle“. Das spricht dafür, dass bei IW-Bruch die Zellwand im Druckholz keine andere Schwachstelle als im Normalholz hat. Gindl et al. hatten beobachtet, dass im Normalholz IW-Bruch an der S1/S2 Grenzfläche dominiert, während im Druckholz IC-Bruch in der CML häufiger vorkommt. Sie haben das auf die unterschiedliche Ligninverteilung und den größeren MFA zurückgeführt und diesen beiden Variablen deswegen einen Einfluss auf die Schwachstelle mindestens innerhalb der Zellstruktur zugesprochen [117, 39]. Die Versuchsergebnisse dieser Arbeit können das zumindest für die Zellwandstruktur nicht bestätigen und Bruchversuche in der CML wurden nicht durchgeführt, so dass der Vergleich zwischen IW-Bruch und IC-Bruch auf der Zellstrukturebene an dieser Stelle nicht gemacht und diskutiert werden kann.

Nun bleibt noch zu diskutieren, wie die strukturellen Veränderungen und der daraus resultierende, etwas veränderte bruchzähigkeitssteigernde Mechanismus die Bruchzähigkeit der Zellwand entlang der Zellen beeinflussen. Angenommen ein Riss legt im Druckholz die gleiche Strecke zurück wie ein Riss im Normalholz, dann kann man auf Basis der experimentellen Ergebnisse mutmaßen, dass er im Druckholz nicht so oft aufgehalten und abgelenkt wird wie im Normalholz. Dementsprechend sollte die Bruchzähigkeit der Zellwände von Druckholz parallel zur Zelllängsachse geringer sein als die von Normalholz. Dabei muss allerdings wieder bedacht werden, dass als Druckholz Fichtenholz und als Normalholz Kiefernholz verwendet wurde und somit nicht sicher ist, ob die geänderten Versuchsergebnisse durch Druck- statt Normalholz oder evtl. durch Fichten- statt Kiefernholz bestimmt wurden. Ersteres ist zwar wahrscheinlicher, aber Letzteres auch möglich.

Nach den Ergebnissen der in-situ REM Bruchversuche von Stanzl-Tschegg et al. auf der Zellstrukturebene hat Druckholz auf dieser hierarchischen Ebene eine größere Bruchzähigkeit als Normalholz, weil durch eine funktionelle Anpassung dieser Zellstruktur die folgenden bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen ausgeprägter sind: das Aufhalten

und Ablenken des Risses, Rissverzweigungen, das Ausbilden von vielen Mikrorissen und Rissüberbrückungen [40]. Trotzdem haben sie einen ähnlich großen Wert für Normal- und Druckholz sowohl bei Fichten- als auch Eibenholz für *RT* Risse (ca. 420 bei Fichte bzw. 280 J m² bei Eibe) gemessen. Das passt mit den Ergebnissen dieser Arbeit zusammen: Wenn es im Druckholz mehr bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen auf der Zellstrukturebene als im Normalholz gibt, auf der Zellwandstrukturebene aber weniger, könnte die Bruchzähigkeit auf der Zellstrukturebene in Druck- und Normalholz gleich groß sein, weil die Bruchzähigkeit der Zellwand darin enthalten ist.

Zusammenfassend geben die experimentellen Ergebnisse keinen Hinweis darauf, dass die Strukturunterschiede zwischen Normal- und Druckholz einen entscheidenden Einfluss auf den Ort der Schwachstelle haben, denn die prinzipielle Wirkung der S1/S2 Grenzfläche als „Rissfalle“ scheint davon nicht beeinflusst zu werden. Sie ist allerdings auch nur eine mögliche Ursache für die Position der Schwachstelle der Zellwand (s. Abschnitt 6.2.3), über die anderen lassen die durchgeführten Experimente keine Schlüsse zu. Außerdem lassen die experimentellen Ergebnisse die Vermutung zu, dass die Bruchzähigkeit der Zellwand entlang der Zellen im Druckholz etwas niedriger ist als im Normalholz.

6.5 Einfluss der Holzfeuchte

Da die Holzfeuchte die Bruchzähigkeit stark beeinflusst [55, 78, 79, 80, 67, 81], wird an dieser Stelle diskutiert, inwieweit Schwankungen der Holzfeuchte die bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen der Zellwandstruktur verändern. Außerdem wurden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente im Hochvakuum durchgeführt, wodurch die Proben vermutlich darrtrocken und damit weit weg von der Holzfeuchte waren, die Holz bei seiner Verwendung hat (etwa 10-20 %). Deshalb muss auch diskutiert werden, wie aussagekräftig die Versuchsergebnisse für die Bruchzähigkeit der Zellwand bei 10-20 % Holzfeuchte sind. Für die Diskussion werden die Ergebnisse der Experimente mit und ohne Wasserdampf Atmosphäre verglichen. Die exakten Holzfeuchten sind jeweils nicht bekannt. Es ist nur ein qualitativer Vergleich möglich, welcher aber für die genannten Ziele der Diskussion völlig ausreichend ist.

Wie in Abschnitt 5.3.4 beschrieben, wurde der Riss auch in Anwesenheit von Wasserdampf wiederholt an der S1/S2 Grenzfläche aufgehalten und danach abgelenkt. Allerdings war sowohl bei Risswachstum nahe der S1/S2 Grenzfläche als auch in der S2 Schicht ein kontinuierlicheres Risswachstum zu beobachten als ohne Wasserdampf, was

für ein ausgeprägteres, viskoelastisches Verhalten spricht. Der Grund dafür könnte die Wirkung von Wasser als Schmiermittel beim viskosen Fließen der Matrix sein, wahrscheinlich besonders der Hemicellulosen [119, 120]. Denn sie sind weniger viskos als die Lignine, da die Lignine nicht nur eine größere molekulare Masse haben, sondern auch noch vernetzt sind. Die Hemicellulosen sind nur verzweigt. Die Wirkung von Wasser als Schmiermittel wurde von Keckes et al. auch bereits vorgeschlagen [121].

Wenn die Fließspannung für viskoses Fließen mit Wasserdampf geringer ist als ohne, ist eine größere viskoelastische Verformungszone zu erwarten, also eine stärkere Ausprägung der dadurch bestimmten bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen und damit auch eine zunehmende Bruchzähigkeit der Zellwand mit steigender Holzfeuchte. Zu diesen Mechanismen gehören die Abrundung der Risspitze und die Rissüberbrückungen durch Haarrissbildung. Da die Bildqualität bzw. das Auflösungsvermögen des REMs bei den Experimenten in Wasserdampfatmosfera stark reduziert ist, konnten diese Mechanismen bei den Experimenten in Wasserdampfatmosfera allerdings nicht direkt beobachtet werden. Dafür sind höhere Vergrößerungen notwendig als für die Beobachtung der Risswachstumsstopps und -ablenkungen, die auch bei den Experimenten in Wasserdampfatmosfera deutlich erkennbar waren.

Ein geringer Anteil des Wasserdampfs könnte auch von den Ligninen der Matrix aufgenommen werden, da die Lignine deutlich weniger hydrophil als die Hemicellulosen und die Cellulose sind, allerdings auch Hydroxylgruppen aufweisen. Dementsprechend ist beim IC-Bruch in der CML auch ein weniger sprödes und mehr viskoelastisches Verhalten mit Wasserdampfatmosfera als bei selbigem ohne zu erwarten. Im Vergleich zur Rissausbreitung in der S2 und an der S1/S2 Grenzfläche könnte das viskoelastische Verhalten allerdings etwas weniger ausgeprägt sein, da der Riss sich in diesen beiden Fällen – wie schon diskutiert – vermutlich an der Grenzfläche zwischen Mikrofibrille und Matrix bewegt und viskoses Fließen dort wahrscheinlich eher durch die Hemicellulosen [119, 120] und weniger durch die Lignine bestimmt wird. Der IC-Bruch in der CML sollte auch in einem in-situ Bruchversuch in Wasserdampfatmosfera getestet werden, aber dieser konnte nicht ausgewertet werden.

Insgesamt lässt sich aus den Experimenten mit Wasserdampf folgern, dass eine Erhöhung der Holzfeuchte zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit der Zellwand führen könnte. In der Literatur wurde das für Holz auf der makroskopischen Skala auch beobachtet [55, 78, 79, 80, 67, 81]. Da die im Hochvakuum beobachteten Mechanismen auch in Wasserdampfatmosfera aufgetreten sind, ist außerdem die Wahrscheinlichkeit groß, dass sie auch bei einer Holzfeuchte stattfinden, die Holz bei seiner Verwendung

hat.

Einfluss der Holzfeuchte über die Kristallinität

In diesem Abschnitt wird anhand der XRD-Messungen diskutiert, ob und wie die Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Holzfeuchte mit der einhergehenden Änderung der Kristallinität zusammenhängt, wie es in der Literatur teilweise auch diskutiert wird [11].

Das Ergebnis der XRD-Messungen dieser Arbeit war, dass die Erhöhung der Holzfeuchte der Proben von darrtrocken zu 9 % zu einer Vergrößerung der Kristallinität geführt hat, allerdings hat sich die Breite der kristallinen Bereiche gleichzeitig nur geringfügig, nicht signifikant vergrößert. Der Basisvektor a der Einheitszelle hat sich dagegen signifikant verringert. Dieses Ergebnis stimmt mit denen von Zabler et al. und Agarwal et al. überein [83, 82]. Laut Zabler et al. lagern sich geordnete Molekülschichten bestehend aus Wasser oder einem Mix aus Wasser, amorpher Cellulose und Hemicellulosen an die kristallinen Bereiche an und verursachen so große Druckspannungen, dass der Basisvektor a der Einheitszelle kleiner wird [82].

Die gemessene, geringe Verbreiterung der kristallinen Bereiche bei der Holzfeuchte unter Umgebungsbedingungen im Vergleich zum darrtrockenen Zustand zeigt, dass die Wassermoleküle bei den Experimenten in Wasserdampfatmosferae vermutlich von den Grenzflächen zwischen den teilkristallinen Mikrofibrillen und der Matrix aufgenommen werden und dort mit den Hemicellulosen und der Cellulose Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Dass die Hemicellulosen und die Cellulose deutlich hydrophiler als die Lignine sind, ist ein weiteres Argument dafür, dass die Wassermoleküle sich wahrscheinlich eher an die Grenzfläche als innerhalb der Lignin-Matrix anlagern. Cellulose ist zwar auch sehr hydrophil, aber die Wassermoleküle können vermutlich nicht in die kristallinen Bereiche der Cellulose-Mikrofibrillen eindringen. Somit sind die Wassermoleküle höchstwahrscheinlich bevorzugt am Ort der vermuteten Rissausbreitung und können dort wie angenommen als Schmiermittel wirken, was den Erklärungsansatz für die Ergebnisse der Experimente in Wasserdampfatmosferae untermauert.

Die Ergebnisse der Bruchversuche und XRD-Messungen dieser Arbeit und der diskutierte Erklärungsansatz passen mit der in der Literatur genannten Zunahme der Bruchzähigkeit bei einer Zunahme der Holzfeuchte von Holz auf der makroskopischen Skala zusammen. In Studien in der Literatur wurde aber ab einer bestimmten Holzfeuchte auch der leicht umgekehrte Effekt beobachtet [55, 78, 79, 80, 67, 81]. Er könnte evtl. ebenfalls mit Hilfe der Änderung der Kristallinität mit der Holzfeuchte und ih-

rem Einfluss auf die bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen erklärt werden. Denn wie bereits in ähnlicher Weise diskutiert, sind die Hemicellulosen vermutlich die entscheidenden Komponenten für viskoses Fließen [121]. Kristallisieren mehr und mehr Hemicellulosen zwischen den Mikrofibrillen und der Matrix bei hohen Holzfeuchten zusammen mit den Wassermolekülen aus, können immer weniger Hemicellulosen zu der viskoelastischen Zone um eine Rissspitze beitragen und die entsprechenden bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen werden in ihrer Wirkung immer mehr gehemmt. Das würde die Bruchzähigkeit dann stetig verringern.

Zusammengefasst ist der Gesamterklärungsansatz für die festgestellte Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Holzfeuchte der folgende: Von 0% Holzfeuchte bis zu einer bestimmten, kritischen Holzfeuchte erhöhen die Wassermoleküle die Bruchzähigkeit, weil sie die Fließspannung für viskoses Fließen herabsetzen und somit die viskoelastische Verformungszone größer wird. Ab einer bestimmten Holzfeuchte sind dann aber so viele Hemicellulosen zusammen mit den Wassermolekülen kristallisiert, dass aufgrund des geringeren Anteils der weniger viskosen Hemicellulosen in der Matrix die Fließspannung wieder größer wird und die viskoelastische Verformungszone kleiner. Um diese Theorie zu überprüfen, könnten die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten in-situ REM-Bruchversuche in einem „Environmental Scanning Electron Microscope“ bei Holzfeuchten über der kritischen Holzfeuchte wiederholt werden.

6.6 Einfluss der experimentellen Bedingungen

In diesem Abschnitt sollen Einflussfaktoren der experimentellen Bedingungen auf die experimentellen Ergebnisse diskutiert werden. Die Frage ist, wie stark sie die Ergebnisse beeinflussen und wie weit das beobachtete Bruchverhalten dadurch vom Bruchverhalten von Holz als Werkstoff bei typischen Nutzungsbedingungen abweicht. In Bezug auf die Holzfeuchte der Proben wurde diese Frage im vorherigen Abschnitt bereits beantwortet. Nun werden die folgenden Einflussfaktoren diskutiert: Proben, Versuchsaufbau, Probenschädigungen durch die Präparation mit dem FIB und durch den Elektronenstrahl, Färbung der Probe mit KMnO_4 , 2D anstatt 3D Risswachstum.

6.6.1 Proben

Aufgrund der aufwendigen in-situ Versuche konnten nur eine Baumart und auch nicht verschiedene Bäume und Positionen im Baum getestet werden. Da es von Baumart zu Baumart, Baum zu Baum, vom Mark zur Rinde und entlang der Baumachse aber kleine

Änderungen des MFAs gibt [50], welcher entscheidend für den beobachteten „Rissfallenmechanismus“ ist, wird an dieser Stelle kurz das Vorkommen dieses Mechanismus in der Natur oder im Holzwerkstoff diskutiert. Der Einfluss einer kleinen Änderung des MFAs kann mit Hilfe der Bruchversuche im Druckholz mit einem bekanntermaßen größeren MFA in der S2 Schicht im Vergleich zu denen im Normalholz diskutiert werden. Zusätzlich kann der Einfluss der Holzart verglichen werden. Denn das Normalholz war Kiefernholz und das Druckholz Fichtenholz. Die Bruchversuchsergebnisse im Druckholz wurden bereits im Hinblick auf die Position der Schwachstelle und Bruchzähigkeit der Zellwand diskutiert (s. Abschnitt 6.4).

Im TEM in den $\hat{r}\hat{l}$ Proben wurde im Normal- wie Druckholz bzw. in beiden Holzarten die gleiche Mikrofibrillen-Matrix-Struktur mit der sich ändernden radialen Komponente des MFAs an der S1/S2 Grenzfläche beobachtet. Diese wurde auch schon vielfach in der Literatur in verschiedenen Holzarten, Bäumen unterschiedlichen Alters, Jahresringen und Höhen der Bäume und sogar in einer Nesselart beobachtet [44, 49, 97, 98, 99, 112]. In den $\hat{r}\hat{l}$ Druckholzproben dieser Arbeit wurden auch die für Druckholz typischen Strukturmerkmale wie eine fehlende S3 Schicht, radiale Risse und eine geänderte Ligninverteilung in der Zellwand beobachtet. In den $\hat{r}\hat{l}$ Proben konnte nur die radiale Komponente des MFAs beobachtet werden und nicht der MFA selbst. Diese war in der S2 Schicht im Druckholz um bis zu 20° größer als im Normalholz. Inwieweit diese Änderung durch Druck- im Vergleich zu Normalholz oder durch die Änderung der Holzart bestimmt war, kann nicht beurteilt werden. Das ist aber auch nicht nötig, da nicht der Einfluss des Druckholzes oder der Änderung der Holzart direkt abgeschätzt werden soll, sondern der Einfluss des MFAs. In den Bruchversuchen wurde im Druckholz trotz der deutlich größeren radialen Komponente des MFAs der gleiche „Rissfallenmechanismus“ wie im Normalholz beobachtet, nur die „Wellenlänge“ und „Amplitude“ des wellenförmigen Rissverlaufs war größer. Auch die gemessenen Triebkräfte waren ähnlich groß. Aus den Ergebnissen der Bruchversuche in Druckholz kann man schlussfolgern, dass kleine Änderungen in der radialen Komponente des MFAs das Auftreten und das Wirkungsprinzip des „Rissfallenmechanismus“ und vermutlich der anderen bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen nicht beeinflussen, sondern wenn überhaupt ihre Wirkung vielleicht etwas abschwächen. Demnach sollten auch kleine Unterschiede des MFAs von Baumart zu Baumart, von Baum zu Baum, entlang der Baumachse und vom Mark zur Rinde keinen großen Effekt auf die bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen und die Bruchzähigkeit der Zellwand haben. Dass die Mikrofibrillenstruktur an der S1/S2 Grenzfläche auch in einer Nesselart beobachtet wurde, lässt darüber hinaus die Vermu-

tung zu, dass der „Rissfallenmechanismus“ auch in Pflanzen vorkommen könnte.

6.6.2 Versuchsaufbau

Bei der verwendeten DCB-Geometrie (engl. double cantilever beam geometry) ist zu berücksichtigen, dass sich die „Cantilever“ der Probe bei den Versuchen ein wenig gleichmäßig plastisch verformt haben und außerdem Reibung zwischen den „Cantilevern“ der Probe und der keilförmigen Siliciumspitze auftrat. Dadurch war die gemessene Kraft höher als die Triebkraft, die zur Überwindung des Widerstandes der Holzzellwand gegen Risswachstum notwendig gewesen ist. Das ändert aber die beobachteten Bruchmechanismen als rein qualitative Ergebnisse nicht, sondern nur die absoluten Zahlen der Triebkraft als quantitative Ergebnisse.

Da Reibung einen „Stick-Slip“-Effekt zeigt, wurde dieser zunächst als eine mögliche Erklärung für die abwechselnden Risswachstumsstopps und -starts entlang der S1/S2 Grenzfläche in Betracht gezogen. Deshalb wurde der Kontakt zwischen Spitze und Probe während eines in-situ REM-Experiments genau beobachtet. Es war kein „Stick-Slip“-Effekt zu sehen und darüber hinaus traten in der CML und S2 Schicht keine abwechselnden Risswachstumsstopps und -starts auf. Somit kann Reibung als Ursache für die abwechselnden Risswachstumsstopps und -starts entlang der S1/S2 Grenzfläche ausgeschlossen werden.

6.6.3 FIB-Schädigung

Da die TEM-Bilder von FIB-Proben und Ultramikrotom-Proben die gleiche Mikrofibrillen-Matrix-Struktur gezeigt haben, verursacht die Präparationsmethode mit dem FIB zumindest keine sichtbaren Schäden an dieser Struktur. Die TEM-Bilder zeigen außerdem die gleiche Mikrofibrillen-Matrix-Struktur wie die in der Literatur, für die ein Ultramikrotom zur Probenpräparation von TEM-transparenten Holzschnitten genutzt wurde. Es gibt nur eine Veröffentlichung [122], in der das FIB für die Präparation einer Nanoindenter-Säule aus Holz verwendet wurde, so dass die FIB-Probenpräparation von TEM-Proben aus Holz ein Alleinstellungsmerkmal dieser Arbeit ist. Der große Vorteil des FIBs gegenüber dem Ultramikrotom ist, dass keine Einbettung der Probe z.B. in Epoxid- oder Spurr-Harz erforderlich ist, welches die mechanischen Eigenschaften des Holzes verändert und somit die Versuchsergebnisse verfälscht hätte.

Bei den ersten Probenpräparationsversuchen zeigte sich allerdings, dass Holz durchaus vom Ionenstrahl des FIBs geschädigt werden kann, wenn z.B. eine zu hohe Strom-

stärke bzw. zu große Blende verwendet oder die Expositionszeit zu lang wird. Dann sind Blasen und schwarze Flecken auf der Probe sichtbar (s. Abb. 44). Letztere tre-

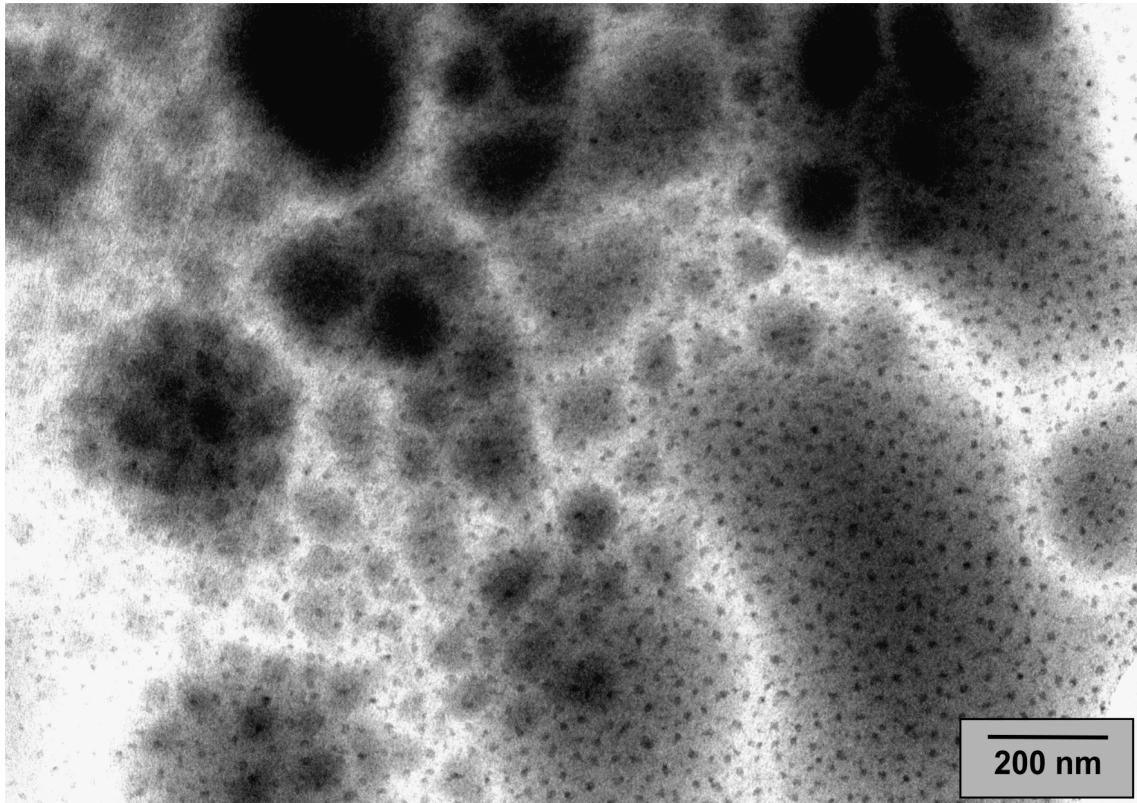


Abbildung 44: TEM-Bild einer mit KMnO_4 gefärbten, stark FIB-geschädigten $\hat{r}l$ -Lamelle.

ten spezifisch nach der Exposition der Probe mit dem FIB-Ionenstrahl auf. Damit war zumindest eindeutig erkennbar, ob eine Probe stark FIB-geschädigt war oder nicht, so dass mit stark FIB-geschädigten Proben kein in-situ Bruchversuch durchgeführt wurde. Die schwarzen Flecken müssen an dieser Stelle daher nicht weiter thematisiert werden. Typischerweise auftretende Implantierungen von Ga^+ -Ionen aus dem FIB-Ionenstrahl in die Probe sind wahrscheinlich, sollten aber weder einen großen Einfluss auf die Mikrofibrillenstruktur noch auf die mechanischen Eigenschaften haben. Die Ionen könnten evtl. mit den funktionellen Gruppen der Holzpolymere wechselwirken und dadurch möglicherweise die Reaktivität mit dem KMnO_4 verringern oder die Wasseraufnahmefähigkeit reduzieren. Da die Färbung mit KMnO_4 aber vor der FIB-Präparation erfolgt und die Experimente in Wasserdampf nur qualitativ und nicht quantitativ ausgewertet werden, sollten mögliche Ga^+ -Implantierungen die experimentellen Ergebnisse nicht entscheidend beeinflussen.

Neben den Ga^+ -Implantierungen ist eine typische FIB-Schädigung die Amorphisierung

der Probenoberfläche, so dass eine nanometerdicke Oberflächenschicht entsteht. In einigen Versuchen wurden Risse in einer Oberflächenschicht beobachtet (s. Abb. 35), bei der es sich vermutlich um eine solche FIB-amorphisierte Oberflächenschicht handelt. In diesen Versuchen wurden aber die gleichen Bruchmechanismen beobachtet wie in den Versuchen ohne diese sichtbare Oberflächenschädigung durch das FIB. Abgesehen von einer Oberflächenschicht wurde auch der so genannte „curtaining effect“ bei einem Bruchversuch entgegen den Zellen bzw. Mikrofibrillen (LT bzw. $\hat{L}\hat{T}$ Bruch) beobachtet (s. Abb. 43), der eine ungleichmäßige Dünnung der Probe verursacht. Auch dabei traten die gleichen Rissmechanismen wie bei einem anderen LT bzw. $\hat{L}\hat{T}$ Bruchversuch auf, bei dem diese Form der FIB-Schädigung in der Probe nicht zu sehen war. Deshalb haben sowohl die oberflächliche Amorphisierung als auch der „curtaining effect“ die Versuchsergebnisse wahrscheinlich nicht maßgeblich beeinflusst.

Neben den schwarzen Flecken sind – wie schon erwähnt – Blasen als FIB-Schädigung beobachtet worden. Da diese Art der Schädigung sehr ähnlich aussieht wie die Schädigungen, die nach längerer Elektronenstrahl-Exposition aufgetreten sind, werden diese im Abschnitt 6.6.4 diskutiert.

6.6.4 Schädigung durch den Elektronenstrahl

Der Elektronenstrahl des TEMs verursacht bei 120 kV sichtbare Schädigungen in Form von Bläschenbildung und -wachstum in der Probe (s. Abb. 45). Die Schädigungen nehmen mit zunehmender Beschleunigungsspannung und Expositionsdauer zu, d.h. mit der Strahlendosis. Aus diesem Grund wurde 120 kV als Mittelweg zwischen Kontrasteinbußen und Probenschädigungen gewählt. Mit 80 kV konnte die Mikrofibrillenstruktur nicht ausreichend gut abgebildet werden und bei 300 kV war die Blasenbildung so schnell, dass auch kurze Expositionszeiten schon zu einer sehr großen Bläschendichte in den bestrahlten Probenbereichen geführt haben. Außerdem wurde nur ein kleiner Teil im oberen Bereich der Probe zur Strukturaufklärung verwendet. Da dieser Bereich nach der TEM-Vorcharakterisierung der Probe mit dem FIB entfernt wurde, bevor mit der Probe der in-situ REM-Bruchversuch durchgeführt wurde, konnte eine Schädigung durch den TEM-Elektronenstrahl im Falle der in-situ REM-Bruchversuche vermieden werden. Das war bei den in-situ TEM-Bruchversuchen leider nicht möglich. Bei diesen Versuchen haben sich nicht nur Bläschen gebildet, sondern auch leicht die „Cantilever“ der Probe links und rechts von der Lamelle verformt, welche bei dem Versuch mit der Spitze in Kontakt sind und von ihr kontinuierlich auseinander gedrückt werden. Aus diesem Grund konnte nur ein in-situ TEM-Bruchversuch unter ausreichend kontrollier-

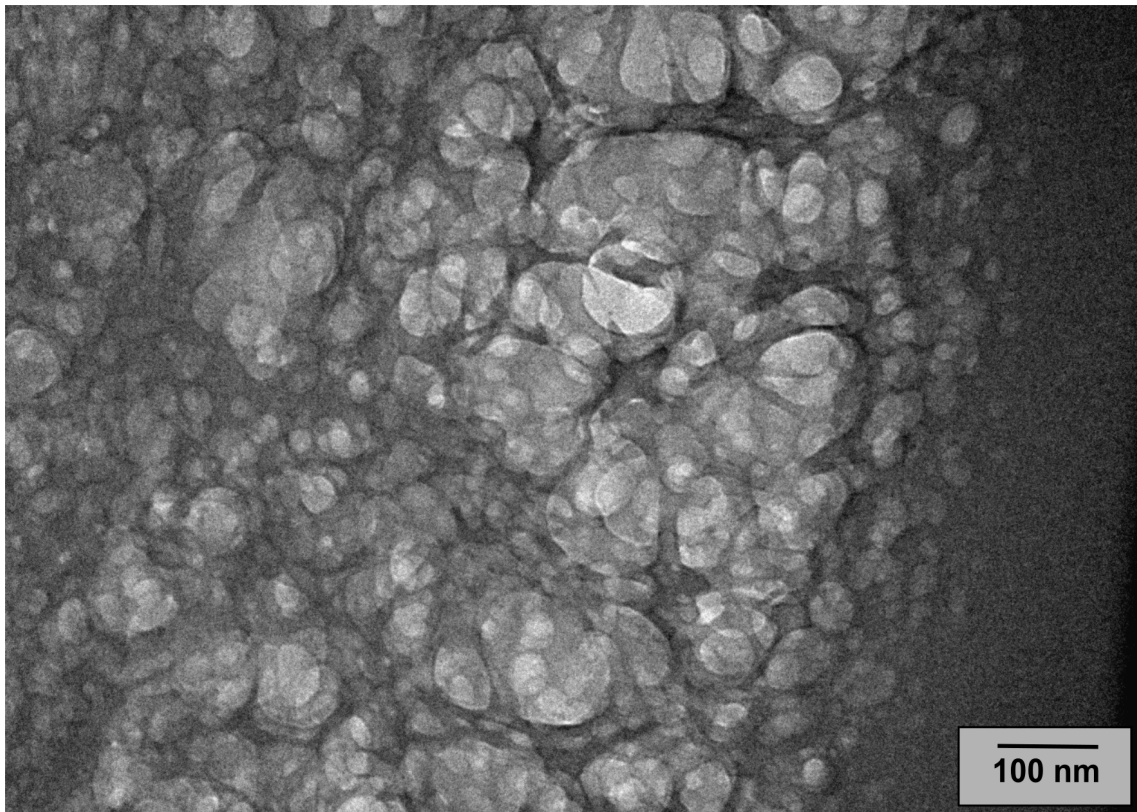


Abbildung 45: TEM-Bild einer mit KMnO_4 gefärbten, stark TEM-geschädigten $\hat{r}\hat{l}$ -Lamelle.

ten Bedingungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse stimmen aber mit denen der in-situ REM-Bruchversuche überein. Die in-situ REM-Bruchversuche haben gegenüber den in-situ TEM-Bruchversuchen einen kleinen Nachteil: Die Abbildung der Zellschichten bzw. Mikrofibrillenstruktur und der Bruchversuch sind separiert, d.h. die Positionen des Risses innerhalb der Zellwandstruktur können während seiner Ausbreitung nicht in-situ verfolgt werden. Da sich die Positionen der Zellschichten aber ex-situ im TEM gut bestimmen ließen, wird am Ende das gleiche Ziel erreicht. Zudem ist eine adäquate Abbildung der Mikrofibrillenstruktur bei dem erfolgreichen in-situ TEM-Bruchversuch auch nicht gelungen und nur im Einzelfall möglich. Der Grund ist, dass die Probe sehr dünn sein muss, damit die Mikrofibrillenstruktur sichtbar wird, der gedünnte Bereich der Probe zwischen den „Cantilevern“ aber von oben nach unten stetig etwas dicker wird. Bei den meisten Proben ist also nur der obere Bereich des gedünnten Bereichs ausreichend dünn. Neben der Vermeidung von Strahlenschäden war das ein weiterer Grund für die Beschränkung der TEM-Vorcharakterisierung auf diesen Probenbereich. Der Elektronenstrahl des REMs verursacht die gleiche Art Schäden wie der TEM-Elektronenstrahl, aber in viel geringerem Ausmaß, da das REM während der in-situ

Bruchversuche bei einer Beschleunigungsspannung von nur 5 kV betrieben wurde. Am Ende des Experiments waren daher aber auch kleine Bläschen in der Probe erkennbar. Dementsprechend muss deren Einfluss auf das Rissverhalten diskutiert werden, auch wenn ihre Entstehung und ihr Wachstum auf ein Minimum reduziert werden konnten. Um dies tun zu können, muss zuerst verstanden werden, wie der Elektronenstrahl die Bläschen verursacht und dabei das Holz chemisch und in seiner Struktur verändert. Die beschleunigten Elektronen des Strahls übertragen ihre Energie auf die Probenatome, wodurch die Probe lokal ionisiert wird. Sie lädt sich also lokal elektrisch auf. Dadurch dass Holz aber elektrisch nicht leitfähig ist, kann Ladung innerhalb der Probe nicht transportiert werden und die lokale Ladung dadurch nicht ausgeglichen werden. Dies war als typischer Aufladungseffekt von nicht-leitenden Proben im REM sichtbar. Auf die Probe wird lokal so viel Energie übertragen, dass die kovalenten Bindungen der Holzpolymerketten brechen können. Dadurch können dann leicht flüchtige Kohlenstoffverbindungen (engl. volatile organic compounds (VOCs)) entstehen, die Bläschen ausbilden.

Nachdem ein plausibler Erklärungsansatz für die Bläschenbildung gefunden wurde, bleibt die Frage, wie diese die Rissausbreitung beeinflusst. Es ist anzunehmen, dass die Bläschen Schwachstellen in der Probe darstellen, d.h. der Riss könnte sich bevorzugt in Bereichen mit einer hohen Bläschendichte bewegen. Da mit dem REM aber während des Bruchversuchs die gesamte Probe abgescannt wird, sollten sich die Bläschen annähernd homogen in der Probe verteilen, so dass sie keine Änderung der Rissausbreitungsrichtung verursachen sollten. Abgesehen davon sind Bläschen überhaupt erst nach langer Expositionszeit am Ende des Experiments zu sehen. Aber selbst dann konnte keinerlei Korrelation zwischen den Bläschen und der beobachteten Rissausbreitung festgestellt werden. Der Einfluss der Bläschen selbst auf die experimentellen Ergebnisse wird daher insgesamt als gering eingeschätzt.

Eine Folge der Bläschenbildung könnte einen etwas größeren Einfluss haben. Gemeint ist die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Probe durch die mit der Bläschenbildung einhergehende lokale chemische Zersetzung bzw. Umwandlung der Holzpolymere in VOCs. Vermutlich werden dabei mehr Hemicellulosen zersetzt als Cellulose und Lignine, da in thermisch behandeltem Holz gegenüber unbehandeltem Holz nachgewiesen wurde, dass der Anteil der Hemicellulosen durch thermische Zersetzung reduziert ist [24]. Da – wie schon diskutiert – vermutlich gerade den Hemicellulosen eine wichtige Rolle beim viskosen Fließen zukommt [119, 120], müssten die damit zusammenhängenden bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen beeinträchtigt sein und

somit die Bruchzähigkeit der Zellwand während der Experimente schlechter gewesen sein als bei den typischen Nutzungsbedingungen von Holz. Dafür spricht auch, dass die Festigkeit und das Elastizitätsmodul des Probenmaterials durch den Verlust der wenig festen und steifen Hemicellulosen lokal vermutlich etwas ansteigt ($E_{\text{Hemicellulosen}}=5-8$ GPa, $\sigma_{\text{Hemicellulosen}}=80$ MPa im Vergleich zu $E_{\text{Cellulose}}=120-140$ GPa, $\sigma_{\text{Cellulose}}=750-1080$ MPa; $E_{\text{Lignine}}=2,5-3,7$ GPa, $\sigma_{\text{Lignine}}=25-75$ MPa) [114]. Denn eine hohe Festigkeit bedeutet meist eine hohe Fließspannungsgrenze, die eine kleine plastische Zone zur Folge hat.

Das Fazit der Diskussion ist, dass die Strahlenexposition durch den Ionen- und Elektronenstrahl wie auch schon das Hochvakuum (s. Abschnitt 6.5) einige bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen in ihrer Ausprägung beeinträchtigt haben könnte. Vermutlich sind die bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen bei den typischen Nutzungsbedingungen von Holz noch aktiver als unter den experimentellen Bedingungen.

6.6.5 KMnO_4 -Färbung

Die funktionellen Gruppen der Lignine werden durch die KMnO_4 -Färbung chemisch verändert und gerade diese bestimmen maßgeblich ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften. Allerdings haben die Lignine neben den Hydroxylgruppen noch viele andere funktionelle Gruppen wie die Ether- und Methoxylgruppen, die unverändert bleiben sollten. Außerdem reagieren die Hydroxylgruppen zu funktionellen Gruppen (Aldehyd- bzw. Carboxylgruppen), die ähnliche Funktionen wie die Hydroxylgruppen übernehmen können. Beispielsweise können sie auch Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser ausbilden, so dass die Wasseraufnahme dadurch nicht signifikant verändert werden sollte und damit auch nicht die viskoelastischen Eigenschaften der Lignine, welche ihre Bruchzähigkeit beeinflussen könnten.

Zusammengefasst ist durch die KMnO_4 -Färbung keine relevante Beeinflussung der experimentellen Ergebnisse zu erwarten, insbesondere auch weil diese nur qualitativ und nicht quantitativ sind.

6.6.6 Limitierung auf 2D

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben waren 200 nm dünn und dünner, damit die Zellwandstruktur in den Proben mit dem TEM abgebildet werden konnte, bevor die Rissausbreitung in den Proben in-situ im REM beobachtet wurde. Durch die sehr geringe Dicke der Proben war die Rissausbreitung näherungsweise auf 2D limitiert. Das

hatte den Vorteil, dass die Beobachtung der 2D Rissausbreitung ohne Einfluss der 3. Dimension möglich war. Das aus den Versuchsergebnissen gewonnene Verständnis über den Zusammenhang zwischen der Mikrofibrillen-Matrix-Struktur und den Bruchmechanismen bzw. der Bruchzähigkeit soll in diesem Abschnitt nun auf die dreidimensionale Struktur angewendet werden.

Der 2D Einblick mit dem TEM in die 3D Struktur hat einen radialen Anteil des MFAs offenbart, der für die Wirkung der S1/S2 Grenzfläche als „Rissfalle“ verantwortlich ist. In 3D hat der MFA also einen tangentialen, aber auch den radialen Anteil. In 3D erfährt der Riss demzufolge vermutlich nicht nur in der $\hat{r}\hat{l}$ -Ebene eine Ablenkung, sondern auch in der $\hat{t}\hat{l}$ Ebene. Dementsprechend könnte die bruchzähigkeitssteigernde Wirkung des „Rissfallenmechanismus“ in 3D ein kleines bisschen stärker sein als in 2D. Das Gleiche gilt für die viskoelastische Verformungszone in der Zellwand mit einem geschätzten Radius von bis zu 1 μm um die Rissspitze und die zwei weiteren, damit zusammenhängenden bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen. In 3D ist die viskoelastische Verformungszone ein Volumen statt eine Fläche und dementsprechend wirkungsvoller, z.B. muss mehr Energie für das viskose Fließen innerhalb der Zone aufgewendet werden, können mehr Spannungen innerhalb der Zone verteilt werden und es existieren evtl. mehr Rissüberbrückungen.

Zusammengefasst lässt die Extrapolation von 2D auf 3D eine stärkere Ausprägung einiger bruchzähigkeitssteigernder Mechanismen in 3D als in 2D vermuten.

6.7 Einfluss der Holzmodifizierung

In diesem Abschnitt wird anhand der Bruchversuchsergebnisse in thermisch und DMDH-EU-modifizierten Proben im Vergleich zu denen in unmodifizierten Proben diskutiert, welche Auswirkungen die Holzmodifizierung bzw. die damit verbundene Änderung der molekularen Holzstruktur auf die Bruchzähigkeit der Zellwand entlang der Zellen hat (s. Abschnitt 6.7.1 und 6.7.2). Die Bruchzähigkeit der Zellwand entgegen den Zellen kann nicht diskutiert werden, da in dieser Richtung keine Bruchversuche in modifiziertem Holz durchgeführt wurden.

6.7.1 Thermische Holzbehandlung

Zellwandstruktur

Der einzige Unterschied zwischen den thermisch behandelten und naturbelassenen Proben in den TEM-Bildern war, dass die Mikrofibrillenstruktur der thermisch behandel-

ten Proben etwas diffuser erschien als die der naturbelassenen Proben (s. Abb. 23). Die hydrolytischen Spaltungen der amorphen Cellulose der Mikrofibrillen während der thermischen Behandlung könnten diese Beobachtung erklären, da sich die Mikrofibrillen dadurch in den TEM-Bildern vermutlich nicht mehr so gut von der Matrix abheben.

Bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen in thermisch modifiziertem Holz

In thermisch behandeltem Holz wurde an der S1/S2 Grenzfläche keiner der bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen beobachtet, die in naturbelassenem Holz aufgetreten sind. Stattdessen war das Bruchverhalten spröde. Die Triebkraft für den Bruch war ungefähr so groß wie die Triebkraft für Rissausbreitung in naturbelassenem Holz. Allerdings wurde aufgrund der erschwerten Probenpräparation durch die Versprödung auch nur ein Test erfolgreich durchgeführt. Nichtsdestotrotz ist er zumindest ein erster Hinweis darauf, dass die Zellwände in thermisch behandeltem Holz entlang der Zellen möglicherweise nicht so bruchzäh sind wie in naturbelassenem Holz. Das passt zu den Ergebnissen von Majano-Majano et al., die eine geringere Bruchzähigkeit von thermisch behandeltem Holz im Vergleich zu naturbelassenem Holz auf der makroskopischen Skala gemessen haben [27]. Die Triebkraftmessung spricht dafür, dass die Festigkeit auf der Zellwandstrukturebene in thermisch modifiziertem Holz nicht viel schlechter als in unmodifiziertem Holz ist. Makroskopisch ist sie das aber schon (s. Kapitel „Stand der Forschung“ Abschnitt 3.5.1).

Eine mögliche strukturelle Hauptursache für das Ausbleiben der bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen durch die thermische Modifizierung könnte die Verringerung des Polymerisationsgrades der amorphen Cellulose durch Hydrolyse sein. Dadurch werden stellenweise die starken kovalenten Bindungen durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Mikrofibrillen ersetzt, so dass Rissausbreitung entgegen den Mikrofibrillen energetisch deutlich günstiger wird (s. Abb. 46). Die Rissausbreitung entlang der Mikrofibrillen gegenüber der Ausbreitung senkrecht zu den Mikrofibrillen ist also energetisch nicht mehr ganz so deutlich bevorzugt wie in naturbelassenem Holz. Somit beeinflusst die radiale Komponente des MFAs die Rissausbreitung entweder gar nicht mehr oder weniger stark. Dementsprechend wird der Riss nicht mehr zuverlässig aufgehalten und abgelenkt, d.h. der „Rissfallenmechanismus“ ist beeinträchtigt. Außerdem wird die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung von Mikrofibrillenbrücken geringer. Dass der Riss nicht mehr aufgehalten wird, hat aufgrund ihrer Zeitabhängigkeit auch negative Folgen für die übrigen bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen: das Ausbilden einer viskoelastischen Verformungszone und in Folge dessen die Abrundung der

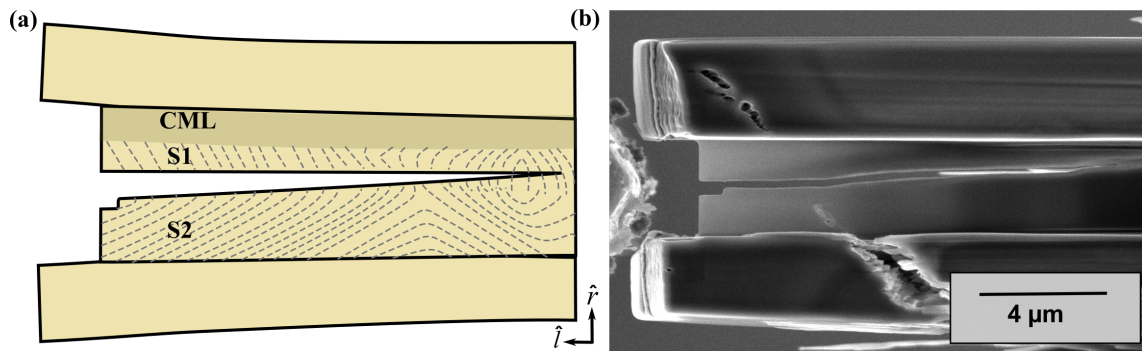


Abbildung 46: Sprödes Bruchverhalten an der S1/S2 Grenzfläche in thermisch modifiziertem Holz: Schematische Zeichnung mit gespaltenen Mikrofibrillen als gestrichelte Linien (a) und REM-Bild (b).

Rissspitze und die Haarrissbildung im Zusammenspiel mit den Rissüberbrückungen. Für die Beeinträchtigung dieser gibt es aber noch eine weitere mögliche strukturelle Ursache: der geringere Anteil an viskoelastischen Hemicellulosen in der Probe durch die thermische Behandlung, die laut Literatur besonders viskoelastisch sind [119, 64]. In der Literatur wird als Grund für die geringere Bruchzähigkeit von thermisch behandeltem Holz im Vergleich zu naturbelassenem Holz u.a. die Gleichgewichtsfeuchte angegeben [27]. Sie liegt bei thermisch behandeltem Holz bei einem niedrigeren Wert als bei naturbelassenem Holz und es ist bekannt, dass die mechanischen Eigenschaften stark von der Holzfeuchte abhängen (s. Abschnitt 3.4). In Abschnitt 6.5 wurde auf Basis der in-situ REM-Experimente in Wasserdampfatmosphäre diskutiert, dass die Holzfeuchte sehr wahrscheinlich auch einen starken Einfluss auf einige bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen hat. Allerdings liegt die Holzfeuchte bei den in-situ REM-Experimenten im Hochvakuum vermutlich schon bei 0%. Dann können die thermisch behandelten Holzproben im Experiment keine geringere Holzfeuchte gehabt haben als die naturbelassenen Holzproben. Somit spielt die Änderung der Gleichgewichtsfeuchte bei den durchgeführten Experimenten keine Rolle und kann keine Erklärung für das Ausbleiben der bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen in thermisch behandelten Holzproben sein.

Zusammengefasst ist die S1/S2 Grenzfläche in thermisch modifiziertem Holz evtl. nicht wie in unmodifiziertem Holz die klare Schwachstelle der Zellwand, da der „Rissfallenmechanismus“ nicht mehr beobachtet wurde. Das passt auch mit dem von Pfriem et al. beobachteten Wechsel der Bruchposition von IW- bzw. IC-Bruch zu TW-Bruch zusammen [92]. Außerdem führt die geringere Gleichgewichtsfeuchte von thermisch behandeltem Holz im Vergleich zu unbehandeltem Holz vermutlich anteilig durch die

damit einhergehende, abgeschwächte Wirkung einiger bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen in den Zellwänden (s. Abschnitt 6.5) zu der makroskopisch verringerten Bruchzähigkeit, die von Majano-Majano et al. und Murata et al. beobachtet wurde [27, 89]. Murata et al. hatten eine Beeinträchtigung einiger bruchzähigkeitssteigernder Mechanismen als Erklärung für ihre Messergebnisse vermutet. Ihre Vermutung konnte mit den in-situ REM-Bruchversuchen in dieser Arbeit in Bezug auf die Zellwand bestätigt werden, da dabei die bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen im thermisch behandelten Holz ausgeblieben sind, die in unbehandeltem Holz beobachtet wurden. Für diese Versuchsergebnisse dieser Arbeit kann die geringere Gleichgewichtsfeuchte in thermisch modifiziertem Holz aufgrund der Darrtrockenheit der Proben allerdings nicht ursächlich sein, sondern vermutlich sind die hydrolytischen Spaltungen der Mikrofibrillen und der Verlust der Hemicellulosen die strukturellen Ursachen dafür.

6.7.2 DMDHEU-Holzmodifizierung

Zellwandstruktur inhomogen modifiziert

Die Mikrofibrillen-Matrix-Struktur in der Zellwand der DMDHEU-modifizierten Proben sah im TEM genauso aus wie bei den naturbelassenen Proben. Allerdings ist aufgefallen, dass die CML im TEM immer hell statt wie bei den naturbelassenen Proben dunkel war. Sie sah aus wie die in ungefärbten Proben. Wahrscheinlich hat KMnO_4 also nicht mit den Ligninen in der CML der DMDHEU-modifizierten Proben reagiert. Eine mögliche Erklärung ist, dass die reaktive funktionelle Hydroxylgruppe der Lignine durch die DMDHEU-Modifizierung blockiert wird und die CML stärker DMDHEU-modifiziert ist als die Sekundärzellwand. Eine Inhomogenität hinsichtlich der Modifizierung innerhalb der Zellwand wurde auch bei acetyliertem Holz mittel EDX von Rowell et al. [123] und bei mineralisiertem Holz mit Ramanspektroskopie beobachtet [124].

Die Helligkeitsunterschiede im TEM könnten theoretisch auch durch Inhomogenitäten in der Probendicke verursacht werden. Das wäre sehr unwahrscheinlich, weil sie in allen neun DMDHEU-modifizierten Proben beobachtet wurden. Aber um diese Möglichkeit ausschließen zu können, wurde neben der Analyse im TEM auch noch eine EDX-Messung an zwei längs halbierten Zellen eines tangentialen Mikrotomschnitts durchgeführt. Sie hat die Beobachtungen im TEM bestätigt (s. Abschnitt 5.1.4). In der CML wurde ein deutlich geringerer Prozentanteil an Manganatomen gemessen als in der S2 Schicht. Allerdings muss angemerkt werden, dass die tangentiale Mikrotom-

schnittfläche für die EDX-Messung relativ rau war, was Messfehler verursachen kann. Außerdem ist das Auflösungsvermögen der lokalen Elementaranalyse auf bestenfalls 200 nm begrenzt [125]. Vermutlich ist es schlechter, weil Holz eine relativ geringe Dichte hat und die Messung zur Bestimmung von Mangan im Verhältnis dazu bei einer relativ hohen Spannung von 10 kV durchgeführt werden musste. Für die Messung in der CML bedeutet das insgesamt, dass vermutlich nicht ausschließlich die CML gemessen wurde, sondern auch ein Teil der angrenzenden Sekundärzellwände, da die CML nur etwa 100-200 nm dick ist [32]. Dennoch bestätigt die EDX-Messung die Ergebnisse aus der TEM-Vorcharakterisierung der DMDHEU-modifizierten Proben, weshalb experimentelle Bedingungen als Ursache für die TEM-Ergebnisse ausgeschlossen werden. Eine mögliche Erklärung für die lokalen Inhomogenitäten hinsichtlich der DMDHEU-Modifizierung ist, dass der Transport der Chemikalien nicht über die Lumen funktioniert, sondern über Transportkanäle in den Zellecken und Tüpfelöffnungen². Dann dringen die Chemikalien darüber statt über die Lumen in die Zellwände ein und dadurch könnte sich ein entsprechendes Konzentrationsgefälle vom DMDHEU von der CML in Richtung Lumen ergeben. Ein anderer Erklärungsansatz ist die Reaktivität. Diesen gaben auch Rowell et al. für die Beobachtung der gleichen lokalen Inhomogenitäten bei der Acetylierung der Holzzellwand an und schlussfolgerten aus ihren Ergebnissen außerdem, dass die Modifizierung diffusionskontrolliert ist [123]. Demnach sind die Lignine am reaktivsten, dann folgen die Hemicellulosen und schließlich die Cellulose. Somit wäre die CML aufgrund ihrer hohen Ligninkonzentration stärker modifiziert als die Sekundärschicht, die mehr Cellulose und Hemicellulosen enthält als die CML.

Bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen in DMDHEU-modifiziertem Holz

Wie bei der thermischen Behandlung kann bei der DMDHEU-Modifizierung auch die hydrolytische Spaltung der Holzpolymere auftreten. Diese hat aber durch die zusätzliche Vernetzungseigenschaft von DMDHEU ganz andere Auswirkungen auf das Bruchverhalten von DMDHEU-modifiziertem Holz als auf das von thermisch behandeltem Holz. DMDHEU polymerisiert zu einer langen Kette und geht vermutlich mit den Hydroxylgruppen der Mikrofibrillen und der Matrix eine Bindung ein, wodurch diese vernetzt werden. Unklar ist, ob DMDHEU mit der Cellulose der Mikrofibrille bzw. einer Hemicellulose der Matrix reagiert und eine kovalente Bindung in Form einer Etherbindung mit diesen eingeht oder nur Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Die Vernetzung der Mikrofibrillen und der Matrix über die lange DMDHEU-Polymerkette könnte

²Persönliche Korrespondenz mit Prof. Dr. Holger Militz am 17.01.2017.

die Ergebnisse der Bruchversuche in der S2 Schicht von DMDHEU-modifiziertem Holz erklären (s. Abschnitt 5.3.6). Der Riss wird an den Vernetzungen abgelenkt und verzweigt und bei starken Ablenkungen auch aufgehalten. Daraus ergibt sich der zackige Rissverlauf (s. Abb. 47). Dann kommt allerdings die Frage auf, warum es an der S1/S2

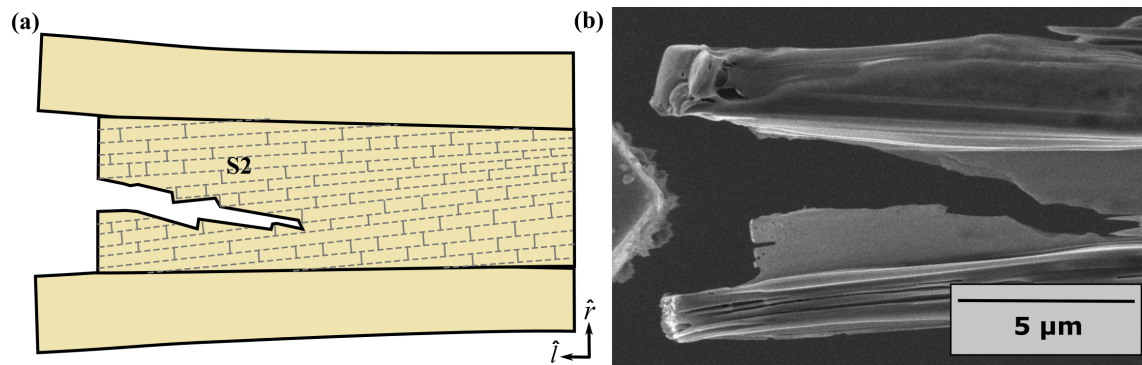


Abbildung 47: Rissverhalten in der S2 Schicht in DMDHEU-modifiziertem Holz: Schematische Zeichnung mit gespaltenen und vernetzten Mikrofibrillen (a) und REM-Bild (b).

Grenzfläche keinen gravierenderen Unterschied zwischen dem Bruchmechanismus in DMDHEU-modifiziertem Holz und naturbelassenem Holz gab (s. Abschnitt 5.3.6). Der einzige Unterschied war, dass der Riss bei einigen Bruchversuchen nicht wieder in Richtung Grenzfläche zurückgelenkt worden ist, sondern sich in der S2 Schicht weiterbewegt hat. Diese Beobachtung passt mit der vorherigen Erklärung zusammen. Denn wenn der Riss sich nicht mehr nur entlang der Mikrofibrillen bewegt, ist die Rissausbreitung auch nicht mehr so stark durch die radiale Komponente des MFAs bestimmt und die Wirkung der S1/S2 Grenzfläche als „Rissfalle“ ist beeinträchtigt. Dass der Riss trotzdem wie in naturbelassenem Holz auch in dem DMDHEU-modifiziertem Holz an der Grenzfläche mehrmals aufgehalten und danach abgelenkt wurde und sich ein wellenförmiger Rissverlauf ergeben hat, könnte bedeuten, dass die Dichte der hydrolytischen Spaltung sowie Vernetzungen eher gering ist. Dann könnte es so etwas wie eine mittlere freie Rissausbreitungslänge geben, in der sich der Riss wie in naturbelassenem Holz ausbreitet. Damit könnte der beobachtete Mechanismus an der S1/S2 Grenzfläche mit den vergleichsweise kurzen Rissausbreitungsstoppungen zwischen den Rissausbreitungsstopps mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit über eine bestimmte Distanz unbeeinträchtigt sein.

Eine andere Erklärung für den geringen Einfluss der DMDHEU-Modifizierung auf das Rissverhalten an der S1/S2 Grenzfläche im Vergleich zur CML und S2 Schicht könnte sein, dass die DMHDEU Modifizierung an der S1/S2 Grenzfläche vielleicht nicht

so stark wie in der CML und S2 Schicht ist. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit haben auch Hinweise auf lokale Unterschiede in der Stärke der DMDHEU-Modifizierung gegeben, welche in Abschnitt 6.7.2 schon diskutiert wurden. Sollten – wie dort diskutiert – die Lignine mit DMDHEU reagieren statt die Cellulose, könnte die S1/S2 Grenzfläche tatsächlich weniger stark modifiziert sein, da Studien aus der Literatur einen geringeren Ligningehalt an der S1/S2 Grenzfläche im Vergleich zu den übrigen Zellschichten gezeigt haben [126]. Die Ergebnisse der TEM-Strukturanalyse dieser Arbeit zeigen dahingehend aber kein eindeutiges Ergebnis.

Die Triebkräfte für den Bruch der CML und S2 Schicht waren in DMDHEU-modifiziertem Holz deutlich kleiner als die in naturbelassenen Proben, evtl. weil DMDHEU die Bindungen zwischen den Mikrofibrillen und der Matrix schwächt. An der S1/S2 Grenzfläche waren sie dagegen in etwa vergleichbar mit naturbelassenem Holz. Insgesamt ist das ein Hinweis darauf, dass die Festigkeit der Zellwand in DMDHEU-modifiziertem Holz geringer sein könnte. Das passt mit der makroskopisch geringeren Zug- und Biegefestigkeit zusammen (s. Kapitel „Stand der Forschung“ in Abschnitt 3.5.2).

In der Schlussfolgerung beeinflusst die DMDHEU-Modifizierung zwar nicht direkt die bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen an der S1/S2 Grenzfläche, aber die Lenkung des Risses zu ihr und ihre Wirkung als „Rissfalle“, d.h. die Schwachstelle der Zellwand wird bei IW-Bruch vermutlich die S2 Schicht sein. Das stimmt auch mit den Erklärungen von Xie et al. überein, welche für Rissausbreitung entgegen den Zellen in DMDHEU-modifiziertem Holz bevorzugt TW-Bruch gegenüber IC- bzw. IW-Bruch in unmodifiziertem Holz beobachtet haben und geschlussfolgert haben, dass die S2 Schicht aufgrund der hydrolytischen Spaltungen der Holzpolymere die Schwachstelle der Zellwand ist. Die Bruchzähigkeit als Integral der Spannungs-Dehnungs-Kurve wird bei einer verringerten Festigkeit vermutlich auch geringer sein. Auf der anderen Seite scheinen die bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen in DMDHEU-modifiziertem Holz lokal nicht so begrenzt zu sein wie in naturbelassenem Holz. Denn es wurde unregelmäßig das Aufhalten, Ablenken und Verzweigen des Risses als bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen in der CML und S2 Schicht von DMDHEU-modifiziertem Holz beobachtet. Die Rissverzweigung wurde in naturbelassenem Holz gar nicht beobachtet und die anderen beiden Mechanismen nur an der S1/S2 Grenzfläche. Daher könnte die Bruchzähigkeit der Zellwand von DMDHEU-modifiziertem Holz entlang der Zellen auch nicht viel schlechter sein als von naturbelassenem Holz. Literaturergebnisse bestätigen diese Annahme, da für naturbelassenes Buchenholz eine Bruchzähigkeit von 1137 J/m² und für DMDHEU-modifiziertes Buchenholz (Belmadur-Holz) eine Bruchzähig-

keit von 1171 J/m^2 bestimmt wurde, wobei keine Angabe über die Richtung gemacht wird [96]. Aufgrund der angegebenen Messwerte wurde aber vermutlich in beiden Fällen entlang der Zellen gemessen. Da aber in der Literatur oft von einer Versprödung durch die DMDHEU-Modifizierung gesprochen wird, die Bruchschlagarbeit für Rissausbreitung entgegen den Zellen abnimmt [22, 94] und hydrolytische Spaltungen der amorphen Bereiche der Mikrofibrillen von der DMDHEU-Modifizierungen verursacht werden, kann man vermuten, dass die Bruchzähigkeit der Zellwand entgegen den Zellen von der DMDHEU-Modifizierung in negativer Weise und stärker beeinflusst sein könnte als entlang der Zellen. Diese Richtung wurde in dieser Arbeit nicht untersucht und in der Literatur gibt es bisher auch noch keine entsprechenden Ergebnisse dazu.

7 Zusammenfassung

Holz ist ein Wunderwerk der Natur. Seine Bruchzähigkeit entgegen den Zellen beträgt etwa 10 kJ/m^2 und ist damit vergleichbar mit der von Aluminiumlegierungen [7]. Dabei besteht es aus Polymeren, deren Bruchzähigkeit im Durchschnitt ungefähr um eine Größenordnung kleiner ist [8]. Es sind zu 70-80 % Cellulose und Hemicellulosen, welche wiederum aus Monosacchariden – Einfachzuckern – aufgebaut sind, und die Alltagserfahrung zeigt, wie spröde Zucker (bspw. Würfelzucker, Kandis) ist. Möglich ist das durch die einzigartige hierarchische Struktur von Holz [9].

Makroskopisch sind das Kern- und Splintholz sowie die Jahresringe auf einer Skala von Metern bis Millimetern sichtbar. Die nächstkleinere hierarchische Struktur auf der Milli- bis Mikrometerskala ist die Struktur der Zellen. Ein weiteres hierarchisches Level ist die Struktur der Zellwand auf der Mikrometerskala bis Nanometerskala. Sie unterteilt sich in Schichten und ist eine Faserverbundstruktur aus Cellulose-Mikrofibrillen und einer Lignin-Matrix, zwischen denen Hemicellulosen als Bindeglied wirken. Die Mikrofibrillen bilden eine Helix, welche abhängig von der Schicht unterschiedliche Winkel (MFA) zur Zelllängsachse ausbilden. Die molekulare Struktur der Holzpolymere in der Größenordnung von einigen Nanometern bis Ångström ist schließlich das kleinste hierarchische Level.

Über die Zellwandstruktur besteht in Teilen noch Uneinigkeit in der Literatur [45], weshalb sich diese Arbeit nicht nur mit der Bruchzähigkeit von Holz beschäftigt hat, sondern auch mit Strukturaufklärung. Es konnte mittels TEM und einem Vergleich mit AFM-Bildern von Salimeh Saleh eindeutig gezeigt werden, dass der MFA eine Komponente tangential und radial zur Zellwand hat, d.h. die Mikrofibrillen bilden mit der Zelllängsachse sowohl einen Winkel in radiale als auch in tangentialer Richtung. Die etablierten Modelle der Zellwandstruktur enthalten keine radiale Komponente.

Es gibt bereits zahlreiche Arbeiten, die sich mit dem strukturellen Ursprung der hohen Bruchzähigkeit beschäftigen und einen Zusammenhang zwischen Bruchmechanismen von der hierarchischen Ebene der Jahresringstruktur bis herunter zu der Zellstruktur und der hohen Bruchzähigkeit hergestellt haben [64, 55, 88], aber die hierarchische Ebene der Zellwandstruktur und die der molekularen Struktur wurden bisher noch kaum untersucht. Da sie eine Faserverbundstruktur ist, bietet aber gerade sie das Potential als Inspiration für die Optimierung von synthetischen Faserverbundwerkstoffen zu dienen, so wie die Zellstruktur bereits Designvorlage von Materialien für die Luft- und Raumfahrt war. Daher wurden in dieser Arbeit Risse in den Zellwandschichten von Holz

in-situ im REM gezielt initiiert und ausgebreitet. In-situ REM Bruchversuche wurden bislang nur auf der nächstgrößeren Ebene der Zellstruktur durchgeführt. Es wurde eine DCB-Testgeometrie gewählt, welche auf der makroskopischen Skala standardmäßig verwendet wird. Auf der Nanoskala konnte sie nur mit dem FIB präpariert werden, welches in der Holzforschung eine gerade erst aufstrebende Methode ist. Die Proben waren dadurch außerdem dünn genug für eine Analyse der Struktur im TEM vor dem Bruchversuch, so dass ein Zusammenhang zwischen der Struktur und der Bruchzähigkeit der Zellwände hergestellt werden konnte. TEM-Proben von Holz wurden bisher nur mit einem Ultramikrotom hergestellt. Im Gegensatz zur FIB-Probenpräparation müssen die Proben dafür in einen Harz eingebettet sein. Das FIB hat daher gegenüber dem Ultramikrotom den entscheidenden Vorteil, dass die mechanischen Eigenschaften durch eine Einbettung nicht verfälscht werden.

Die Versuchsergebnisse haben einen uns Menschen bisher noch völlig unbekanntem Mechanismus der Natur zur Verbesserung der Bruchzähigkeit der Holzzellwände gezeigt: Das Lenken eines Risses zur und entlang einer bruchzähen Grenzfläche durch abwechselndes Aufhalten und Ablenken des Risses. Die strukturelle Ursache dafür ist die bisher weitestgehend nicht akzeptierte radiale Komponente des MFAs nahe der Grenzfläche. Das Aufhalten und Ablenken des Risses sind gleichzeitig auch die Mechanismen, welche die Grenzfläche bruchzäh machen. Daneben sind es aber auch weitere, typische bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen von Faserverbundstrukturen und Polymeren wie Faserbrücken und das Ausbilden einer viskoelastischen Verformungszone vor der Rissspitze, welche auch zur Rissspitzenabrundung und Haarrissbildung mit Rissüberbrückungen führen.

Die bisherige Strategie zur Erhöhung der Bruchzähigkeit in Faserverbundwerkstoffen waren schwache Grenzflächen [62, 31], entlang der Risse sich bewegen, wodurch Delaminationen, Rissablenkungen und Faserbrücken als bruchzähigkeitssteigernde Mechanismen entstehen. Die bruchzähe Grenzfläche in Holz ist damit eine ganz neue Strategie, die Bruchzähigkeit zu erhöhen. Da sich ein Riss durch zahlreiche Studien belegt [56, 53, 41] entlang dieser bruchzähen Grenzfläche bewegt, ist sie ebenfalls die Schwachstelle und damit paradoxerweise eine bruchzähe Schwachstelle. Das Paradoxon löst sich allerdings auf, wenn man bedenkt, dass es bei der bisherigen Strategie auch die Schwachstellen waren, welche die Faserverbundwerkstoffe bruchzäh gemacht haben. Zukünftig könnte die neue Strategie in Faserverbundwerkstoffen umgesetzt werden, indem die Zellwandstruktur von Holz nahe der S1/S2 Grenzfläche in ihnen nachgeahmt wird. Das hat dann nicht nur den Vorteil, dass die Bruchzähigkeit erhöht wird, sondern

gleichzeitig auch, dass die Schwachstelle vorherbestimmt und kontrolliert werden kann. Damit kann katastrophales Versagen von Bauteilen wie im zweiten Weltkrieg bei den Liberty-Schiffen verhindert werden.

Holz eignet sich aber nicht nur dazu, sich von der Natur abzugucken, wie sie es schafft, aus wenig bruchzähen Materialien einen bruchzähen Strukturstoff zu machen, sondern die direkte Nutzung von Holz als Werkstoff hat auch zahlreiche Vorteile. Holz ist nachhaltiger und klimafreundlicher als andere Werkstoffe wie Stahl [1]. Dabei ermöglicht eine Holzmodifizierung nicht nur eine lange Lebensdauer des Werkstoffes ohne den Einsatz von Bioziden, sondern auch die Nutzbarkeit von einheimischen Holzarten anstelle von Tropenholz [42]. Damit bei der Holzmodifizierung die guten mechanischen Eigenschaften von Holz aber nicht verloren gehen, besteht noch Forschungsbedarf. Daher wurden die in dieser Arbeit durchgeführten Bruchversuchen auch mit thermisch und DMDHEU-modifizierten Holzproben durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass der besondere Mechanismus der Natur zur Steigerung der Bruchzähigkeit durch die Modifizierungen beeinträchtigt wird und die strukturelle Ursache dafür die hydrolytische Spaltung der amorphen Bereiche der Mikrofibrillen sowie die Verschlechterung der viskoelastischen Eigenschaften durch den Verlust der Hemicellulosen sein könnte.

Diese Arbeit hat nützliche Erkenntnisse für viele, sehr unterschiedliche Forschungsbereiche geliefert: Grundlagenforschern z.B. im Fachbereich Biologie oder Materialwissenschaftlern könnten diese Erkenntnisse für die Aufklärung der Zellwandstruktur und ein besseres Verständnis von strukturellen Anpassungsmechanismen der Natur, Ingenieurwissenschaftlern für die Weiterentwicklung von Faserverbundwerkstoffen und Holzwissenschaftlern für die Optimierung ökologisch wertvoller Holzmodifizierungen nützlich sein.

8 Ausblick

In diesem Abschnitt werden offengebliebene Fragen genannt. Darüber hinaus wird diskutiert, wie Forschung über das Bruchverhalten von Holz und über Holzmodifizierung in nachfolgenden Arbeiten weitergehen könnte.

Die TEM-Strukturanalyse dieser Arbeit hat eindeutig eine radiale Komponente des MFAs gezeigt, die im Widerspruch zum bestehenden Wachstumsmodell der Zellwand zu stehen scheint. In weiterführenden Arbeiten sollte daher das Wachstum der Zellwand noch weiter erforscht und untersucht werden, wie dabei die radiale Komponente entsteht.

Aufbauend auf der Analyse der Zellwandstruktur wurde in dieser Arbeit hauptsächlich ein Zusammenhang zwischen der Struktur und der Bruchzähigkeit der Zellwand über die beobachteten Bruchmechanismen hergestellt. Das hat sich aber nicht nur auf die hierarchische Ebene der Zellwandstruktur beschränkt, sondern die Versuchsergebnisse wurden auch auf die molekulare Struktur zurückgeführt. Bspw. wurde die Rissausbreitungsrichtung auf unterschiedlich starke inter- und intramolekularen Bindungen zurückgeführt. Da die Wasserstoffbrückenbindungen bzw. Dipol-Dipol-Bindungen zwischen den Mikrofibrillen und der Matrix nicht so stark wie die kovalenten Bindungen zwischen den Glucosemonomeren der Cellulose sind, bewegt sich der Riss entlang der Mikrofibrillen. Dadurch bestimmt die radiale Komponente des MFAs dann auf der nächstgrößeren hierarchischen Strukturebene das Rissverhalten und sorgt so für die bruchzähe S1/S2 Grenzfläche. Auch die Unterschiede der Holzpolymere hinsichtlich ihrer Hydrophilie ergeben sich aus der chemischen Struktur und beeinflussen das Bruchverhalten sowie die Bruchzähigkeit der Zellwände in Abhängigkeit von der Holzfeuchte. Zukünftige Forschungsarbeiten könnten mit folgender Frage daran anknüpfen: Welche anderen Einflüsse hat die chemische Struktur der Holzpolymere auf die Bruchzähigkeit? Zudem wäre es interessant, die Hypothese zu überprüfen, ob sich Risse zwischen den Cellulose-Mikrofibrillen und den Hemicellulosen bewegen. Es wäre auch möglich, dass sie sich zwischen den Hemicellulosen und den Ligninen oder innerhalb der Lignin-Matrix ausbreiten. Da für beide Varianten kovalente Bindungen gebrochen werden müssten, sind sie aber energetisch ungünstiger und damit unwahrscheinlicher. Auf der hierarchischen Ebene der molekularen Struktur konnte in dieser Arbeit auch das viskoelastische Fließen als ein bruchzähigkeitssteigernder Mechanismus beobachtet werden. Daraus ergibt sich die Frage nach noch anderen bruchzähigkeitssteigernden Mechanismen auf dieser hierarchischen Ebene. Wie sind diese durch die chemische Struktur

der einzelnen Holzpolymere bestimmt? Welchen Einfluss hat ihr Verzweigungs- oder Polymerisationsgrad? In Bezug auf die viskoelastische Verformungszone könnte man vermuten, dass die Viskosität mit abnehmendem Verzweigungs- und Polymerisationsgrad und damit die Fließspannung geringer und die viskoelastische Verformungszone sowie dadurch die Bruchzähigkeit größer wird. Wird die Viskosität aber zu gering, wird die Verformung innerhalb der viskoelastischen Zone immer weniger Energieaufwand erfordern, was einen negativen Einfluss auf die Bruchzähigkeit hat. Eine zukünftige Forschungsfrage könnte daher auch sein: Was ist die optimale Viskosität für die Bruchzähigkeit und wie groß ist die Viskosität der Holzpolymere im Vergleich dazu? Das alles sind offengebliebene Fragen, mit denen sich weiterführende Arbeiten über den Einfluss des kleinsten hierarchischen Strukturlevels auf die Bruchzähigkeit beschäftigen könnten.

Ein andere noch ungeklärte Frage ist, wie die Bruchmechanismen auf allen hierarchischen Ebenen verknüpft sind und das große Gesamtbild ergeben. In dieser Arbeit ist hauptsächlich das Rissverhalten auf der Ebene der Zellwand untersucht worden. Andere Gruppen haben sich auf die Ebene der Zellstruktur oder der Jahresringstruktur beschränkt. Für ein Verständnis des realen Bruchverhaltens müssen die Ergebnisse aller hierarchischer Ebenen zusammengefügt werden.

Für die Untersuchung des 3D-Rissverlaufs innerhalb der Zellwand könnten aus makroskopischen, mit KMnO_4 gefärbten, gebrochenen Proben ex-situ TEM-Lamellen von der Zellwand mit dem FIB erstellt werden und daraus der dreidimensionale Rissverlauf rekonstruiert werden. Die Elektronenmikroskopie ist zwar sehr zeit- und kostenintensiv, aber sie scheint im Vergleich zu anderen Methoden für die Untersuchung des Bruchverhaltens der Zellwand besser geeignet zu sein. Die Computertomografie mit Röntgenstrahlen würde zwar die direkte Beobachtung der dreidimensionalen Rissausbreitung ermöglichen, aber das Auflösungsvermögen ist nicht gut genug. Außerdem fehlen Bildkontraste, welche die Unterscheidung der Zellwandschichten erlauben. Auch andere Methoden wie die Rasterkraftmikroskopie, die zur Abbildung der Holzstruktur genutzt werden, sind nicht gut geeignet, da nur glatte Oberflächen und keine Bruchoberflächen abgebildet werden können.

In Bezug auf die Holzmodifizierungen geben Kontrastunterschiede im TEM und EDX-Messungen Hinweise darauf, dass die CML stärker modifiziert ist als die Zellwandschichten. Dies sollte mit weiteren Methoden (evtl. Elektronenenergieverlustspektroskopie, Proton-induzierte Röntgenemission, Ramanmikroskopie, konfokale Laser-

Scanning-Mikroskopie, IR- & Fluoreszenzmikrospektroskopie) reproduziert werden. Denn TEM und EDX erfordern die Färbung der Proben mit KMnO_4 , d.h. sie zeigen nur indirekt den Modifizierungsgrad der DMDHEU-Modifizierung innerhalb der Zellwand. In dieser Arbeit wurde bereits in Grundzügen diskutiert, welche Auswirkungen der unterschiedliche Modifizierungsgrad innerhalb der Zellwand und CML auf das Bruchverhalten und die Bruchzähigkeit von DMDHEU-modifizierten Zellwänden hat. Daneben wäre noch interessant, welchen Einfluss er auf die Resistenz gegen Pilze und Insekten hat und ob diese durch eine homogene Modifizierung ggf. noch verbessert werden könnte, z.B. falls dadurch die Wasseraufnahme über die Lumen noch weiter verringert werden kann. In diesem Fall könnte die DMDHEU-Modifizierung noch optimiert werden, indem an einem Modifizierungsprozess geforscht wird, der zu einer homogenen Modifizierung führt.

In weiterführenden Arbeiten könnten in-situ REM-Bruchversuche entgegen den Zellen durchgeführt werden, um die Hypothese zu überprüfen, dass die Bruchzähigkeit in dieser Richtung durch die DMDHEU-Modifizierung stärker negativ beeinflusst wird als die Bruchzähigkeit entlang der Zellen. Damit könnte dann die verringerte Bruchschlagarbeit sowie Versprödung des Holzes durch die DMDHEU-Modifizierung erklärt werden.

Diese Arbeit hat erste Hinweise darauf gegeben, dass die hydrolytische Spaltung der Mikrofibrillen und der Verlust der Hemicellulosen einer der Hauptgründe für die Verschlechterung der Bruchzähigkeit von thermisch und DMDHEU-modifiziertem Holz sein könnten. Da der Verlust der Hemicellulosen aber nach derzeitigem Stand der Forschung auch sehr zur Verbesserung der Pilzresistenz beiträgt, ist eine geeignete Stellschraube zur Optimierung der Holzmodifizierungen eher die Hydrolyse der amorphen Cellulose. Daher sollten in einer weiterführenden Arbeit Variablen beim Modifizierungsprozess so angepasst werden, dass diese Reaktion möglichst minimiert wird. Ein Ansatzpunkt bei der DMDHEU-Modifizierung könnte die Variation des Katalysators sein.

Mit dieser Arbeit wurde eine neue Taktik aufgezeigt, Materialien bruchzäher zu machen, welche weiter erforscht werden und in Zukunft zu der Entwicklung neuer, besonders bruchzäher Materialien mit vorherbestimmter und dadurch kontrollierbarer Schwachstelle beitragen könnte. Dazu könnte z.B. die Faserverbundstruktur an der S1/S2 Grenzfläche der Holzzellwände zuerst in einem technisch hergestellten Faserverbundwerkstoff imitiert werden und dann die Bruchmechanismen darin untersucht sowie

die Bruchzähigkeit quantitativ gemessen werden.

Literatur

- [1] Michael F Ashby. *Materials and the environment: eco-informed material choice*. Elsevier, 2009.
- [2] Jean-Francois Bastin, Yelena Finegold, Claude Garcia, Danilo Mollicone, Marcelo Rezende, Devin Routh, Constantin M Zohner, and Thomas W Crowther. The global tree restoration potential. *Science*, 365(6448):76–79, 2019.
- [3] Ignacio Zabalza Bribián, Antonio Valero Capilla, and Alfonso Aranda Usón. Life cycle assessment of building materials: Comparative analysis of energy and environmental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential. *Building and environment*, 46(5):1133–1140, 2011.
- [4] Roger Sathre. *Life-cycle energy and carbon implications of wood-based products and construction*. PhD thesis, Mid Sweden Univ, 2007.
- [5] Leif Gustavsson, Kim Pingoud, and Roger Sathre. Carbon dioxide balance of wood substitution: comparing concrete-and wood-framed buildings. *Mitigation and adaptation strategies for global change*, 11(3):667–691, 2006.
- [6] Jianwei Song, Chaoji Chen, Shuze Zhu, Mingwei Zhu, Jiaqi Dai, Upamanyu Ray, Yiju Li, Yudi Kuang, Yongfeng Li, Nelson Quispe, et al. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material. *Nature*, 554(7691):224, 2018.
- [7] G. Jeronimidis. The fracture behaviour of wood and the relations between toughness and morphology. *Proc. R. Soc. Lond. B*, 208(1173):447–460, July 1980.
- [8] Michael F. Ashby, David Cebon, and Hugh Shercliff. *Materials: Engineering, Science, Processing and Design*. Butterworth Heinemann, 2nd edition. edition, November 2009.
- [9] Peter Fratzl and Richard Weinkamer. Nature’s hierarchical materials. *Progress in materials Science*, 52(8):1263–1334, 2007.
- [10] Michael Farries Ashby, K. E. Easterling, R. Harrysson, and S. K. Maiti. The fracture and toughness of woods. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 398(1815):261–280, April 1985.

-
- [11] Michael P. C. Conrad, Gregory D. Smith, and Göran Fernlund. Fracture of Solid Wood: A Review of Structure and Properties at Different Length Scales. *Wood and Fiber Science*, 35(4):570–584, June 2007.
- [12] Smith, Gong, and Landis. *Fracture and Fatigue in Wood*. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, June 2003.
- [13] P.W. Lucas, H.T.W. Tan, and P.Y. Cheng. The toughness of secondary cell wall and woody tissue. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 352(1351):341–352, 1997.
- [14] P.W. Lucas, B.W. Darvell, P.K.D. Lee, T.D.B. Yuen, and M.F. Choong. The toughness of plant cell walls. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 348(1325):363–372, 1995.
- [15] H.A. Bruck, J.J. Evans, and M.L. Peterson. The role of mechanics in biological and biologically inspired materials. *Experimental mechanics*, 42(4):361–371, 2002.
- [16] Robert O. Ritchie. The conflicts between strength and toughness. *Nature Materials*, 10(11):817–822, November 2011.
- [17] Jeom Kee Paik, Anil K Thayamballi, and Gyu Sung Kim. The strength characteristics of aluminum honeycomb sandwich panels. *Thin-walled structures*, 35(3):205–231, 1999.
- [18] Haydn N.G. Wadley, Norman A. Fleck, and Anthony G. Evans. Fabrication and structural performance of periodic cellular metal sandwich structures. *Composites Science and Technology*, 63(16):2331–2343, 2003.
- [19] Gaetano Caserta. The use of honeycomb in the design of innovative helmets. 2012.
- [20] Farshid Kholoosi and Seyed Ali Galehdari. Design and analysis of a helmet equipped with graded honeycomb structure under impact of flat and hemi-spherical anvils. *Procedia engineering*, 173:1299–1306, 2017.
- [21] André Wagenführ and Frieder Scholz. *Taschenbuch der Holztechnik*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 1 edition, October 2007.

-
- [22] Lukas Emmerich, Susanne Bollmus, and Holger Militz. Wood modification with DMDHEU (1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea) - State of the art, recent research activities and future perspectives. *Wood Material Science & Engineering*, 0(0):1–16, December 2017.
- [23] Yanjun Xie, Andreas Krause, Holger Militz, and Carsten Mai. Weathering of uncoated and coated wood treated with methylated 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea(mDMDHEU). *Holz als Roh- und Werkstoff*, 66(6):455, August 2008.
- [24] Michiel J. Boonstra, Joris Van Acker, Bôke F. Tjeerdsma, and Edo V. Kegel. Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. *Annals of Forest Science*, 64(7):679–690, January 2007.
- [25] Yanjun Xie, Andreas Krause, Holger Militz, Hrvoje Turkulin, Klaus Richter, and Carsten Mai. Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood. *Holzforschung*, 61(1):43–50, 2007.
- [26] Yanjun Xie, Qiliang Fu, Qingwen Wang, Zefang Xiao, and Holger Militz. Effects of chemical modification on the mechanical properties of wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 71(4):401–416, July 2013.
- [27] Almudena Majano-Majano, Mark Hughes, and Jose L. Fernandez-Cabo. The fracture toughness and properties of thermally modified beech and ash at different moisture contents. *Wood Science and Technology*, 46(1):5–21, January 2012.
- [28] Ian Smith and Svetlana Vasic. Fracture behaviour of softwood. *Mechanics of Materials*, 35(8):803–815, August 2003.
- [29] Ted L. Anderson. *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, Third Edition*. CRC Press, Boca Raton, FL, 3 edition edition, May 2004.
- [30] Jozsef Bodig and Benjamin A. Jayne. *Mechanics of Wood and Wood Composites*. Krieger Pub Co, Malabar, Fla, May 1993.
- [31] Maximilien E. Launey and Robert O. Ritchie. On the Fracture Toughness of Advanced Materials. *Advanced Materials*, 21(20):2103–2110, May 2009.

-
- [32] R.E. Booker and J. Sell. The nanostructure of the cell wall of softwoods and its functions in a living tree. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56(1):1, 1998.
- [33] Lennart Salmén and Ingo Burgert. Cell wall features with regard to mechanical performance. a review cost action e35 2004–2008: Wood machining–micromechanics and fracture. *Holzforschung*, 63(2):121–129, 2009.
- [34] Roger M. Rowell. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC press, 2012.
- [35] Michael Rosenthal. Entwicklung eines biologisch inspirierten, dreidimensional verformbaren Furniers aus Druckholz. 2009.
- [36] Junji Sugiyama, Roger Vuong, and Henri Chanzy. Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. *Macromolecules*, 24(14):4168–4175, July 1991.
- [37] Lloyd A. Donaldson, Adya P. Singh, Arata Yoshinaga, and Keiji Takabe. Lignin distribution in mild compression wood of *Pinus radiata*. *Canadian Journal of Botany*, 77(1):41–50, June 1999.
- [38] Seppo Andersson, Ritva Serimaa, Mika Torkkeli, Timo Paakkari, Pekka Saranpää, and Erkki Pesonen. Microfibril angle of Norway spruce [*Picea abies* (L.) Karst.] compression wood: comparison of measuring techniques. *Journal of Wood Science*, 46(5):343–349, October 2000.
- [39] W. Gindl and A. A. Teischinger. Comparison of the TL-Shear Strength of Normal and Compression Wood of European Larch. *Holzforschung*, 57(4):421–426, 2005.
- [40] Stefanie E. Stanzl-Tschegg, Daniel Keunecke, and Elmar K. Tschegg. Fracture tolerance of reaction wood (yew and spruce wood in the TR crack propagation system). *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4(5):688–698, July 2011.
- [41] A. G. Zink, P. J. Pelikane, and C. E. Shuler. Ultrastructural analysis of softwood fracture surfaces. *Wood Science and Technology*, 28(5):329–338, July 1994.
- [42] Dick Sandberg, Andreja Kutnar, and George Mantanis. Wood modification technologies-a review. *iForest-Biogeosciences and Forestry*, 10(6):895, 2017.

- [43] Philippe Gérardin. New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood—a review. *Annals of Forest Science*, 73(3):559–570, 2016.
- [44] Mehedi Reza, Janne Ruokolainen, and Tapani Vuorinen. Out-of-plane orientation of cellulose elementary fibrils on spruce tracheid wall based on imaging with high-resolution transmission electron microscopy. *Planta*, 240(3):565–573, 2014.
- [45] Lennart Salmén. Wood cell wall structure and organisation in relation to mechanics. In *Plant Biomechanics*, pages 3–19. Springer, 2018.
- [46] I.D. Cave. The anisotropic elasticity of the plant cell wall. *Wood science and technology*, 2(4):268–278, 1968.
- [47] Benjamin A. Jayne. *Theory and Design of Wood and Fiber Composite Materials*. Syracuse University Press, 1972.
- [48] A.J. Panshin. C. de zeeuw. 1980. textbook of wood technology. *McGraw-Hill. New York*, 1:705.
- [49] Lloyd Donaldson and Ping Xu. Microfibril orientation across the secondary cell wall of radiata pine tracheids. *Trees*, 19(6):644, 2005.
- [50] Lloyd Donaldson. Microfibril angle: measurement, variation and relationships—a review. *Iawa Journal*, 29(4):345–386, 2008.
- [51] Hisashi Abe and Ryo Funada. The orientation of cellulose microfibrils in the cell walls of tracheids in conifers. *Iawa Journal*, 26(2):161–174, 2005.
- [52] Ningling Wang, Wangyu Liu, and Yi Peng. Gradual transition zone between cell wall layers and its influence on wood elastic modulus. *Journal of Materials Science*, 48(14):5071–5084, 2013.
- [53] W. A. Côté and R. B. Hanna. Ultrasound characteristics of wood fracture surfaces. *Wood and Fiber Science* 15(2):135-163, 1983.
- [54] G. Kifetew, F. Thuvander, L. Berglund, and H. Lindberg. The effect of drying on wood fracture surfaces from specimens loaded in wet condition. *Wood Science and Technology*, 32(2):83–94, April 1998.

-
- [55] Stefanie E. Stanzl-Tschegg. Microstructure and fracture mechanical response of wood. *International Journal of Fracture*, 139(3):495–508, June 2006.
- [56] Axel Delorme and Stephan Verhoff. Zellwanddeformationen in sturmgeschädigtem Fichtenholz unter dem Rasterelektronenmikroskop. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 33(12):456–460, December 1975.
- [57] R. E. Mark. *Cell wall mechanics of tracheids*. Yale University Press, 1967.
- [58] K. Hemmer. *Versagensarten des Holzes der Weißtanne unter mehrachsiger Beanspruchung. Bericht der Versuchsanstalt for Stahl, Holz und Steine der Universität Fridericiana in Karlsruhe*. PhD thesis, Universität Fridericiana, Karlsruhe, 1985.
- [59] T. Zimmermann, J. Sell, and D. Eckstein. SEM studies on tension-fracture surfaces of spruce samples. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 52(4):223–229, August 1994.
- [60] L. A. Donaldson. Cell wall fracture properties in relation to lignin distribution and cell dimensions among three genetic groups of radiata pine. *Wood Science and Technology*, 29(1):51–63, January 1995.
- [61] Voichita Bucur and Paul A Martin. *Delamination in wood, wood products and wood-based composites*. Springer, 2011.
- [62] Francois Barthelat, Zhen Yin, and Markus J. Buehler. Structure and mechanics of interfaces in biological materials. *Nature Reviews Materials*, 1(4):16007, 2016.
- [63] J. William Pro and Francois Barthelat. The fracture mechanics of biological and bioinspired materials. *MRS Bulletin*, 44(1):46–52, 2019.
- [64] Stefanie E. Stanzl-Tschegg and Parviz Navi. Fracture behaviour of wood and its composites. A review COST Action E35 2004–2008: Wood machining - micromechanics and fracture. *Holzforschung*, 63(2):139–149, 2008.
- [65] A. Reiterer, G. Sinn, and S. E. Stanzl-Tschegg. Fracture characteristics of different wood species under mode I loading perpendicular to the grain. *Materials Science and Engineering: A*, 332(1):29–36, July 2002.
- [66] A. Reiterer, S. E. Stanzl-Tschegg, and E. K. Tschegg. Mode I fracture and acoustic emission of softwood and hardwood. *Wood Science and Technology*, 34(5):417–430, December 2000.

-
- [67] Svetlana Vasic and Stefanie Stanzl-Tschegg. Experimental and numerical investigation of wood fracture mechanisms at different humidity levels. *Holzforschung*, 61(4):367–374, 2007.
- [68] F. Thuvander and L. A. Berglund. In situ observations of fracture mechanisms for radial cracks in wood. *Journal of Materials Science*, 35(24):6277–6283, December 2000.
- [69] Svetlana Vasic, Ian Smith, and Eric Landis. Fracture zone Characterization–Micro-Mechanical Study. *Wood and Fiber Science*, 34(1):42–56, June 2007.
- [70] Daniel Keunecke, Stefanie Stanzl-Tschegg, and Peter Niemz. Fracture characterisation of yew (*Taxus baccata* L.) and spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) in the radial-tangential and tangential-radial crack propagation system by a micro wedge splitting test. *Holzforschung*, 61(5):582–588, 2007.
- [71] Noah Matsumoto and John A. Nairn. Fracture Toughness of Wood and Wood Composites during Crack Propagation. *Wood and Fiber Science*, 44(2):121–133, March 2012.
- [72] Huanrong Liu, Xiaoqing Wang, Xiubiao Zhang, Zhengjun Sun, and Zehui Jiang. In situ detection of the fracture behaviour of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) by scanning electron microscopy. *Holzforschung*, 70(12):1183–1190, 2016.
- [73] H. G. Tattersall and G. Tappin. The work of fracture and its measurement in metals, ceramics and other materials. *Journal of Materials Science*, 1(3):296–301, August 1966.
- [74] H. Spatz, L. Kohler, and K. J. Niklas. Mechanical behaviour of plant tissues: composite materials or structures? *Journal of Experimental Biology*, 202(23):3269–3272, December 1999.
- [75] A. Reiterer, I. Burgert, G. Sinn, and S. Tschegg. The radial reinforcement of the wood structure and its implication on mechanical and fracture mechanical properties–A comparison between two tree species. *Journal of Materials Science*, 37(5):935–940, March 2002.
- [76] David G. Hepworth, J. F. V. Vincent, G. Stringer, and G. Jeronimidis. Variations in the morphology of wood structure can explain why hardwood species of similar

- density have very different resistances to impact and compressive loading. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 360(1791):255–272, February 2002.
- [77] Ahmad Khayer Dastjerdi, Reza Rabiei, and Francois Barthelat. The weak interfaces within tough natural composites: experiments on three types of nacre. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 19:50–60, 2013.
- [78] David E. Kretschmann and David W. Green. Modeling Moisture Content-Mechanical Property Relationships For Clear Southern Pine. *Wood and Fiber Science*, 28(3):320–337, June 2007.
- [79] A. Reiterer and S. Tschegg. The influence of moisture content on the mode I fracture behaviour of sprucewood. *Journal of Materials Science*, 37(20):4487–4491, October 2002.
- [80] P. D. Ewing and J. G. Williams. Thickness and moisture content effect in the fracture toughness of Scots Pine. *Journal of Materials Science*, 14(12):2959–2966, December 1979.
- [81] Sidney Mindess. The fracture of wood in tension parallel to the grain. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 4(4):412–416, December 1977.
- [82] S. Zabler, O. Paris, I. Burgert, and P. Fratzl. Moisture changes in the plant cell wall force cellulose crystallites to deform. *Journal of structural biology*, 171(2):133–141, 2010.
- [83] Umesh P. Agarwal, Sally A. Ralph, Carlos Baez, Richard S. Reiner, and Steve P. Verrill. Effect of sample moisture content on xrd-estimated cellulose crystallinity index and crystallite size. *Cellulose*, 24(5):1971–1984, 2017.
- [84] Bruno Esteves and Helena Pereira. Wood modification by heat treatment: A review. *BioResources*, 4(1):370–404–404, December 2008.
- [85] M. Wentzel, M. Altgen, and H. Militz. Analyzing reversible changes in hygroscopicity of thermally modified eucalypt wood from open and closed reactor systems. *Wood Science and Technology*, 52(4):889–907, July 2018.
- [86] M. Wentzel, M. Fleckenstein, T. Hofmann, and H. Militz. Relation of chemical and mechanical properties of *Eucalyptus nitens* wood thermally modified in open and closed systems. *Wood Material Science & Engineering*, 0(0):1–9, March 2018.

-
- [87] Maximilian Enrique Wentzel Wentzel. *Process Optimization of Thermal Modification of Chilean Eucalyptus Nitens Plantation Wood*. PhD thesis, Universität Göttingen, 2018.
- [88] Mark Hughes, Callum Hill, and Alexander Pfriem. The toughness of hygrothermally modified wood. *Holzforschung*, 69(7):851–862, 2015.
- [89] Koji Murata, Yasuhiro Watanabe, and Takato Nakano. Effect of Thermal Treatment on Fracture Properties and Adsorption Properties of Spruce Wood. *Materials*, 6(9):4186–4197, September 2013.
- [90] Lauri Rautkari, Juhani Honkanen, Callum A. S. Hill, Daniel Ridley-Ellis, and Mark Hughes. Mechanical and physical properties of thermally modified Scots pine wood in high pressure reactor under saturated steam at 120, 150 and 180 °c. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72(1):33–41, January 2014.
- [91] Le Xuan Phuong, Satoshi Shida, and Yukie Saito. Effects of heat treatment on brittleness of *Styrax tonkinensis* wood. *Journal of Wood Science*, 53(3):181–186, June 2007.
- [92] Alexander Pfriem, Beate Buchelt, Mario Zauer, and André Wagenführ. Comparative analysis of thermally modified and native spruce loaded perpendicular to the grain. *European Journal of Wood and Wood Products*, 68(3):267–270, August 2010.
- [93] Andres Dieste, Andreas Krause, Carsten Mai, Gilles Sèbe, Stéphane Grelier, and Holger Militz. Modification of *fagus sylvatica* l. with 1, 3-dimethylol-4, 5-dihydroxy ethylene urea (dmdheu). part 2: pore size distribution determined by differential scanning calorimetry. *Holzforschung*, 63(1):89–93, 2009.
- [94] S. Bollmus. *Biologische und technologische Eigenschaften von Buchenholz nach einer Modifizierung mit 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU)*. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 2011.
- [95] Jie Yuan, Yingcheng Hu, Lifan Li, and Fangchao Cheng. The mechanical strength change of wood modified with dmdheu. *BioResources*, 8(1):1076–1088, 2013.
- [96] L. Hlaskova and Z. Kopecky. Energetic effects predictions by using new fracture mechanics approach. *Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW. Forestry and Wood Technology*, 82, 2013.

-
- [97] Jonas Brändström, Stig L. Bardage, Geoffrey Daniel, and Thomas Nilsson. The structural organisation of the s1 cell wall layer of norway spruce tracheids. *IAWA Journal*, 24(1):27–40, 2003.
- [98] Jörg Fromm, Beate Rockel, Silke Lautner, Elisabeth Windeisen, and Gerhard Wanner. Lignin distribution in wood cell walls determined by tem and backscattered sem techniques. *Journal of structural biology*, 143(1):77–84, 2003.
- [99] Adya Singh, Geoffrey Daniel, and Thomas Nilsson. Ultrastructure of the S2 layer in relation to lignin distribution in pinus radiata tracheids. *Journal of wood science*, 48(2):95–98, 2002.
- [100] Jesper Fahlén and Lennart Salmén. On the lamellar structure of the tracheid cell wall. *Plant Biology*, 4(03):339–345, 2002.
- [101] Kirstin Casdorff, Tobias Keplinger, and Ingo Burgert. Nano-mechanical characterization of the wood cell wall by afm studies: comparison between ac-and qiTM mode. *Plant methods*, 13(1):60, 2017.
- [102] G. Dill-Langer, S. Lütze, and S. Aicher. Microfracture in wood monitored by confocal laser scanning microscopy. *Wood Science and Technology*, 36(6):487–499, 2002.
- [103] Hilmar Clemens Scharf. *Kristallinität von Cellulose in Holz*. PhD thesis, Georg-August-Universität Göttingen, 2019.
- [104] Gerald Koch and Uwe Schmitt. Topochemical and electron microscopic analyses on the lignification of individual cell wall layers during wood formation and secondary changes. In *Cellular aspects of wood formation*, pages 41–69. Springer, 2013.
- [105] Alan T. Zehnder. Fracture toughness tests. In *Fracture mechanics*, pages 109–136. Springer, 2012.
- [106] Andreas Kelling. *In-situ Bruchversuche an amorph/kristallinen Multilagen im Transmissionselektronenmikroskop*. PhD thesis, 2015.
- [107] Andreas Kelling, Kodanda Ram Mangipudi, Inga Knorr, Tobias Liese, Hans-Ulrich Krebs, and Cynthia A Volkert. Investigating fracture of nanoscale metal–ceramic multilayers in the transmission electron microscope. *Scripta Materialia*, 115:42–45, 2016.

-
- [108] Bahne Kapelle. *Untersuchung der Versetzungsnukleation in Gold-Nanodrähten durch in-situ Elektronenmikroskopie*. PhD thesis, Dissertation, Universität Göttingen, 2016.
- [109] Mona-Christin Maaß, Salimeh Saleh, Holger Militz, and Cynthia A Volkert. The structural origins of wood cell wall toughness. *Advanced Materials*, 32(16):1907693, 2020.
- [110] Anders Thygesen, Jette Oddershede, Hans Lilholt, Anne Belinda Thomsen, and Kenny Ståhl. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose*, 12(6):563, August 2005.
- [111] Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, and Christoph Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg Teubner Verlag, Wiesbaden, 2. korrigierte und erweiterte Auflage edition, 2009.
- [112] Peter K. Hepler, Donald E. Fosket, and Eldon H. Newcomb. Lignification during secondary wall formation in coleus: an electron microscopic study. *American Journal of Botany*, 57(1):85–96, 1970.
- [113] T. Zimmermann, V. Thommen, P. Reimann, and H.J. Hug. Ultrastructural appearance of embedded and polished wood cell walls as revealed by atomic force microscopy. *Journal of structural biology*, 156(2):363–369, 2006.
- [114] Lorna J. Gibson. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. *Journal of the Royal Society Interface*, 9(76):2749–2766, 2012.
- [115] Shannon M. Notley and Magnus Norgren. Surface energy and wettability of spin-coated thin films of lignin isolated from wood. *Langmuir*, 26(8):5484–5490, 2010.
- [116] H. Stöcker. *Taschenbuch der Physik*. Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2010.
- [117] W. Gindl. Comparing Mechanical Properties of Normal and Compression Wood in Norway Spruce: The Role of Lignin in Compression Parallel to the Grain. *Holzforschung*, 56(4):395–401, 2005.
- [118] Lothar Köhler and Hanns-Christof Spatz. Micromechanics of plant tissues beyond the linear-elastic range. *Planta*, 215(1):33–40, 2002.

- [119] Parviz Navi and Stefanie Stanzl-Tschegg. Micromechanics of creep and relaxation of wood. a review cost action e35 2004–2008: Wood machining–micromechanics and fracture. *Holzforschung*, 63(2):186–195, 2009.
- [120] Anne-Marie Olsson and Lennart Salmén. The effect of lignin composition on the viscoelastic properties of wood. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 12(3):140–144, 1997.
- [121] Jozef Keckes, Ingo Burgert, Klaus Frühmann, Martin Müller, Klaas Kölln, Myles Hamilton, Manfred Burghammer, Stephan V Roth, Stefanie Stanzl-Tschegg, and Peter Fratzl. Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood. *Nature materials*, 2(12):810, 2003.
- [122] Ramesh-Babu Adusumalli, Rejin Raghavan, Rudy Ghisleni, Tanja Zimmermann, and Johann Michler. Deformation and failure mechanism of secondary cell wall in spruce late wood. *Applied Physics A*, 100(2):447–452, 2010.
- [123] Roger M Rowell, Rune Simonson, Sabine Hess, David V Plackett, Dave Crons-haw, and Elizabeth Dunningham. Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated wood cell-wall components to acetic anhydride. *Wood and Fiber Science*, 26(1):11–18, 2007.
- [124] Vivian Merk, Munish Chanana, Tobias Keplinger, Sabyasachi Gaan, and Ingo Burgert. Hybrid wood materials with improved fire retardance by bio-inspired mineralisation on the nano-and submicron level. *Green Chemistry*, 17(3):1423–1428, 2015.
- [125] John J. Friel and Charles E. Lyman. Tutorial review: X-ray mapping in electron-beam instruments. *Microscopy and Microanalysis*, 12(1):2–25, 2006.
- [126] A. Maurer and D. Fengel. Electron microscopic representation of structural details in softwood cell walls by very thin ultramicrotome sections. *Holz als Roh-und Werkstoff (Germany, FR)*, 49:53–56, 1991.
- [127] H. G. Hansma, K. J. Kim, D. E. Laney, R. A. Garcia, M. Argaman, M. J. Allen, and S. M. Parsons. Properties of biomolecules measured from atomic force microscope images: a review. *Journal of structural biology*, 119(2):99–108, 1997.

-
- [128] Daniel Ebeling and Santiago D. Solares. Bimodal atomic force microscopy driving the higher eigenmode in frequency-modulation mode: Implementation, advantages, disadvantages and comparison to the open-loop case. *Beilstein journal of nanotechnology*, 4(1):198–207, 2013.

9 Anhang

9.1 Ergebnisse der in-situ REM-Bruchversuche

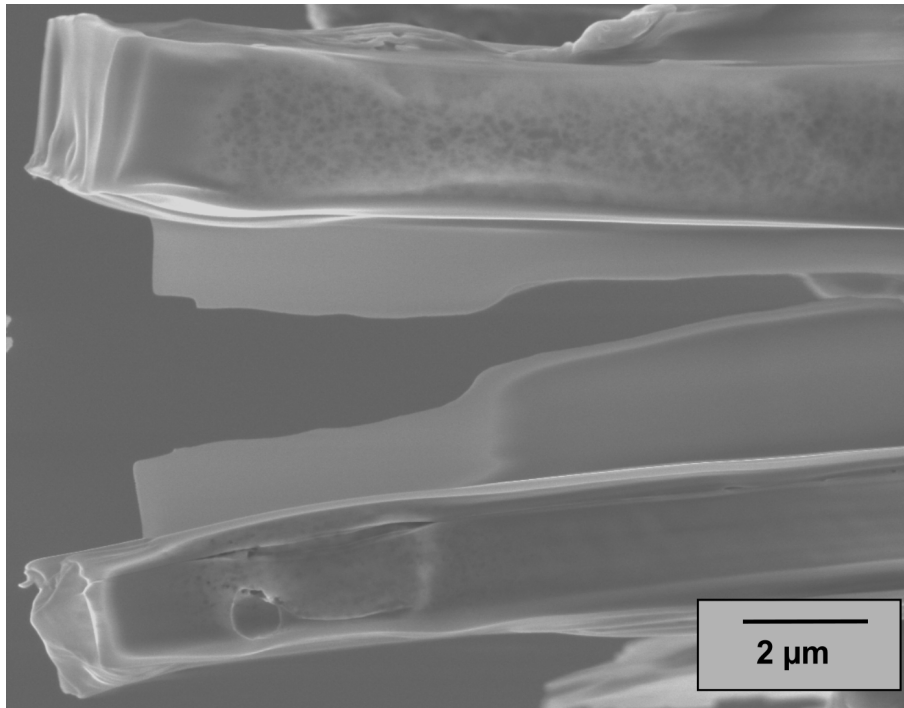


Abbildung 48: REM-Bild unmittelbar nach dem in-situ *TL* REM-Bruchversuch in der CML von naturbelassenem Holz: Der Riss hat sich sprunghaft innerhalb der Aufnahmezeit eines REM-Bildes im Video über die ganze Probe ausgebreitet und die Triebkraft ist zeitgleich stark abgefallen. Der Rissverlauf ist geradlinig mit einer Abweichung, die höchstwahrscheinlich aus dem ungewollt dickeren Bereich resultiert, der durch den Bildkontrast klar erkennbar ist.

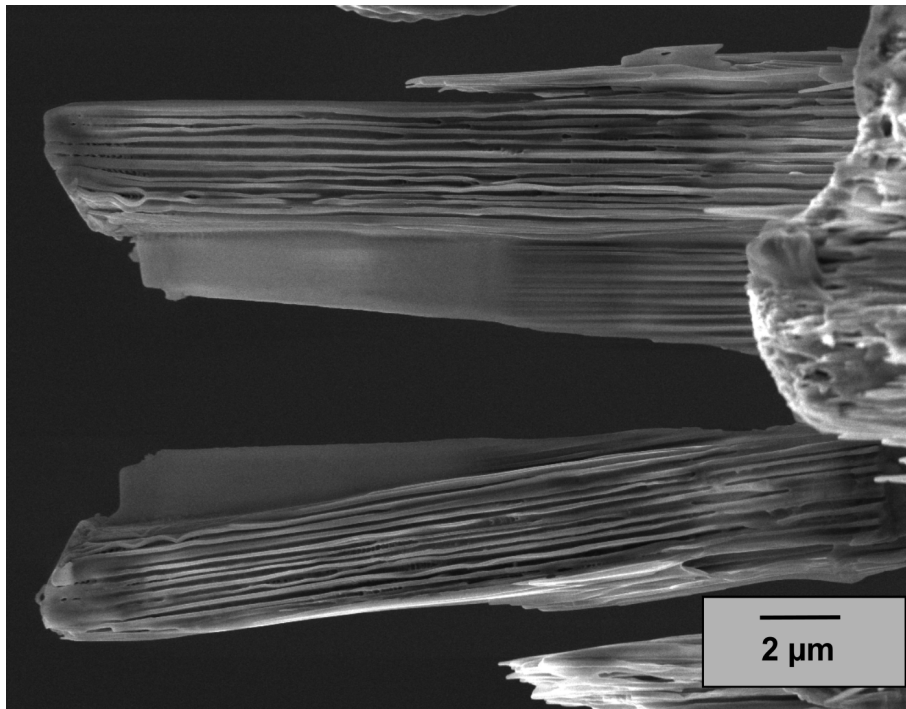


Abbildung 49: REM-Bild unmittelbar nach dem in-situ *LT* REM-Bruchversuch in der CML von naturbelassenem Holz: Der Riss hat sich sprunghaft innerhalb der Aufnahmezeit eines REM-Bildes im Video über die ganze Probe ausgebreitet und die Triebkraft ist zeitgleich stark abgefallen. Der Rissverlauf ist geradlinig.

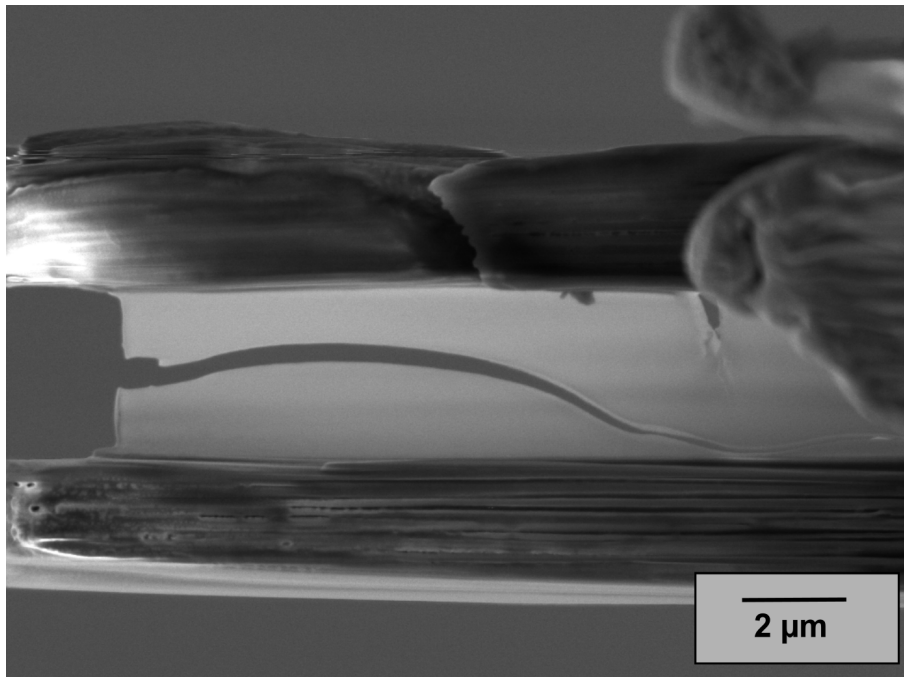


Abbildung 50: REM-Bild unmittelbar nach dem in-situ *TL* REM-Bruchversuch an der S1/S2 Grenzfläche von Druckholz: Das Bruchverhalten war wie im Normalholz. Der Rissverlauf ist wie im Normalholz wellenförmig, nur die „Amplitude“ und „Wellenlänge“ größer als im Normalholz.

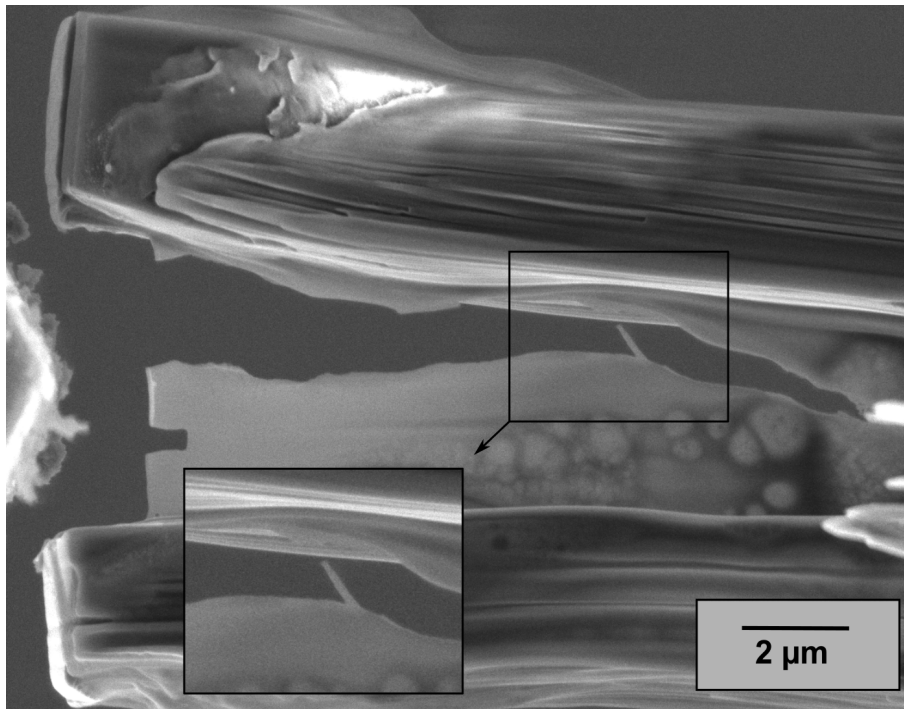


Abbildung 51: REM-Bild unmittelbar nach dem in-situ *TL* REM-Bruchversuch an der S1/S2 Grenzfläche von DMDHEU-modifiziertem Holz: Das Bruchverhalten war wie im Normalholz, z.B. sind auch Mikrofibrillenbrücken entstanden. Der Rissverlauf ist wie im Normalholz wellenförmig. Die Blasenkontraste in der Probe sind Elektronenstrahl-Schädigungen (s. dazu Abschnitt 6.6.4).

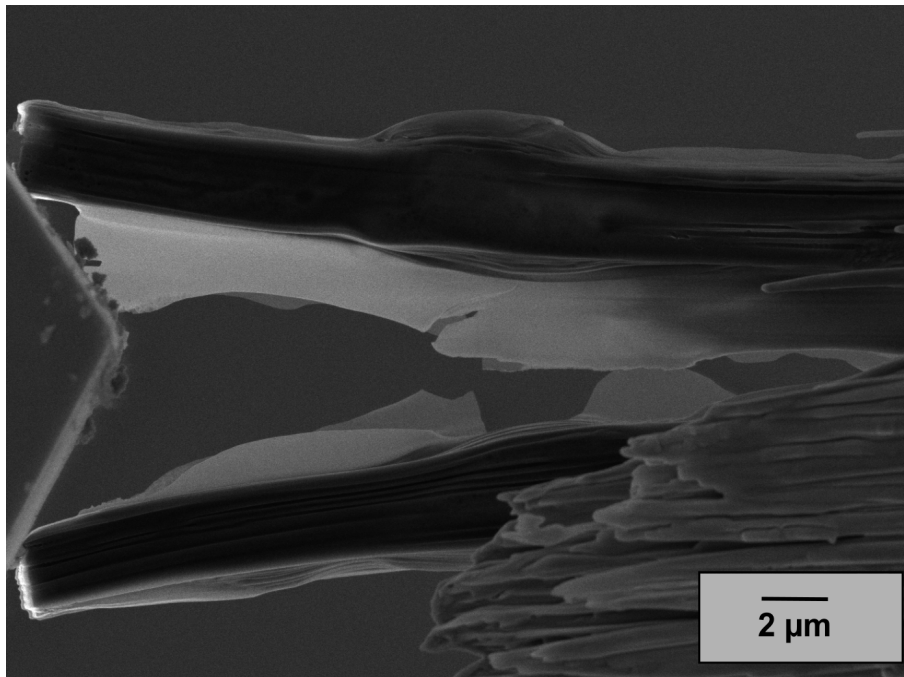


Abbildung 52: REM-Bild während des in-situ *TL* REM-Bruchversuchs an der CML von DMDHEU-modifiziertem Holz: Das Bruchverhalten war spröde. Bei der Rissverzweigung mittig im Bild hat die Rissausbreitung gestoppt.

9.2 AFM

Salimeh Saleh (Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik) hat zur Strukturaufklärung der Holzzellwand Bilder von Proben von Dr. Maria Adobes Vidal (ETH Zürich) mit einem Asylum Research MFP-3D Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope (AFM)) erstellt. Sie bestätigen die radiale Komponente des MFAs, welche bei den TEM-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurde und im Gegensatz zu derzeit akzeptierten Modellen der Zellwandstruktur steht. Im Folgenden wird zuerst die Methode AFM und der verwendete Modus erläutert, dann die experimentelle Durchführung beschrieben und schließlich die Ergebnisse gezeigt.

9.2.1 Funktionsweise

Ein AFM besteht aus einem mikrometergroßen Balken (engl. Cantilever), der nur an einer Seite fixiert ist und somit frei schwingen kann. An der anderen Seite hat er eine Messspitze, die einen Krümmungsradius im Nanometerbereich hat und die Probe abtastet. Auf den reflektierenden Cantilever wird in Höhe der Messspitze ein Laserstrahl gelenkt und die Position des reflektierten Laserstrahls mit einem Detektor bestimmt. Es gibt viele verschiedene Betriebsmodi, mit denen ein AFM betrieben werden kann. Die wichtigsten sind der so genannte Kontaktmodus (engl. contact mode) und der intermittierende Modus (engl. tapping mode). Da Holz ein relativ weiches, biologisches Material ist, kann es beim Kontaktmodus zum mechanischen Abrieb kommen. Des Weiteren kommt es nach langen Messzeiten zu einer Abrundung oder Verschmutzung der Messspitze, was das Auflösungsvermögen beeinträchtigt, denn nanoskalige Strukturen können nur mit einer nanoskaligen Spitze abgebildet werden. Deshalb wurde für diese Arbeit der intermittierende Modus verwendet und daher wird auch nur dieser an dieser Stelle grundlegend erläutert. Dabei wird der Cantilever zu einer Schwingung mit einer bestimmten Amplitude angeregt. Bei Annäherung des Cantilevers an die Probe ändert sich die Amplitude durch die Wechselwirkung der Messspitze mit der Probe. In diesem Modus soll sie allerdings konstant gehalten werden. Um das zu erreichen, wird beim Abtasten der Probe mit der Cantilever-Messspitze immer wieder der Abstand zwischen der Cantilever-Messspitze und der Probe angepasst. Dadurch werden Höhenunterschiede auf der Probe gemessen. Daneben kann dann auch bei der konstanten Amplitude die Phasenverschiebung zwischen der Antriebschwingung und der Schwingung des Cantilevers in Folge der Wechselwirkung zwischen Probe und Cantilever-Messspitze gemessen werden. Damit können dann auch Rückschlüsse auf mechanische Eigenschaften wie

z.B. Elastizität und Viskoelastizität verschiedener Probenbereiche gezogen werden. Für quantitative Messungen der mechanischen Eigenschaften einer Probe ist der so genannte AM-FM Modus geeignet [127]. Er ist eine Kombination aus dem intermittierenden Modus (engl. tapping mode) und dem Frequenz-Modulations-Modus (engl. frequency modulation mode) und wird bei zwei mechanischen Resonanzen betrieben. Wie beim intermittierenden Modus wird der Abstand zwischen dem Cantilever und der Probe beim Abtasten der Probe laufend so angepasst, dass die Amplitude des Cantilevers in der ersten Resonanz konstant gehalten wird. Gleichzeitig wird aber auch die Antriebsfrequenz (eng. drive frequency) des Cantilevers in der zweiten Resonanz so angepasst, dass die Phasenverschiebung zwischen der Antriebschwingung und der Schwingung des Cantilevers immer 90° ist. Auf diese Weise kann dann die Wechselwirkung zwischen der Cantilever-Messspitze und der Probe sehr genau bestimmt werden. Optional kann der Modus auch zusätzlich bei einer dritten Resonanz betrieben werden, bei der die Antriebsamplitude (engl. drive amplitude) so angepasst wird, dass eine zweite Resonanzamplitude des Cantilevers konstant gehalten wird. Letztlich kann ortsabhängig die Steifigkeit bzw. das Elastizitätsmodul der Probe bestimmt werden. Der Vorteil der Kombination von dem intermittierenden Modus und dem Frequenz-Modulationsmodus ist, dass es zwei Feedbackschleifen statt nur einer gibt [128].

9.2.2 Probenmaterial, -präparation & Durchführung

Um eine möglichst geringe Rauigkeit der Querschnittsoberfläche zu erreichen, wurde von Dr. Maria Adobes Vidal für die Präparation von uneingebetteten Fichtenholz-Proben ein Ultramikrotom mit einem Diamantmesser verwendet. Dadurch konnten nicht nur die Sekundärschichten der Zellwände gut gemessen werden, sondern auch die CML, von der es im Allgemeinen schwieriger ist, einen glatten Schnitt zu erhalten als von der Sekundärwand, weil sie hauptsächlich aus wenig steifen Ligninen besteht. Die Bilder wurden von Salimeh Saleh mit dem AM-FM Modus (engl. Amplitude Modulation - Frequency Modulation) erstellt, weil dieser Modus geeignet ist, um lokale Unterschiede in der Steifigkeit des Probenmaterials zu messen. Die Cellulose-Mikrofibrillen sollten sich damit deutlich von der Lignin-Matrix unterscheiden lassen, da Cellulose ein deutlich höheres Elastizitätsmodul hat als die Lignine. Das Elastizitätsmodul von Cellulose beträgt $E_C=120-140$ GPa und das von den Ligninen $E_L=2,5-3,7$ GPa [114].

9.2.3 Ergebnisse

Das Frequenzbild im AM-FM Modus (s. Abschnitt 9.2.1) zeigt Elastizitätsunterschiede in der Probe. Je größer die gemessene Frequenz, desto höher das Elastizitätsmodul. In den Frequenzbildern der S2 Schicht ist ein nicht ganz regelmäßiges Punktmuster aus Bereichen höherer und niedrigerer Frequenz bzw. Elastizität zu sehen (s. Abb. 53).

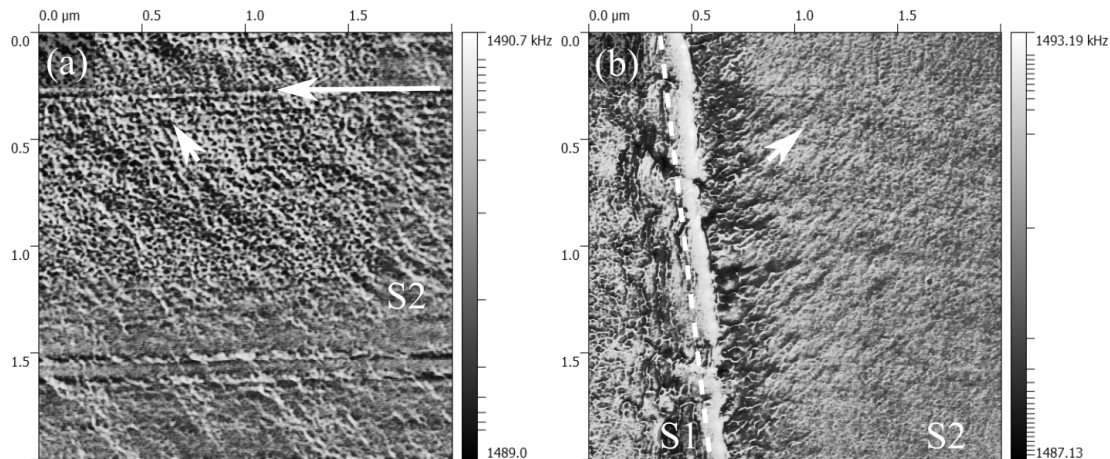


Abbildung 53: AFM-Frequenzbild von der S2 Schicht (a) und der S1/S2 Grenzfläche (a): Es sind Riefen von der Probenpräparation mit dem Diamantmesser zu sehen (großer Pfeil in (a)) und darüber hinaus eine Vorzugsorientierung (kleiner Pfeil in (a) und (b)), welche von der S1/S2 Grenzfläche ausgeht und bei einer Distanz zu dieser von mehreren Mikrometern noch sichtbar ist. Die S1/S2 Grenzflächen ist in (b) als weiße, gestrichelte Linie markiert.

Dabei handelt es sich vermutlich um die Querschnitte der Cellulose-Mikrofibrillen, die in die Lignin-Matrix eingebettet sind. Es ist innerhalb der Schichten eine Vorzugsrichtung erkennbar, welche weder radial noch tangential zur Zellwand ausgerichtet ist (s. Abb. 53). Diese kann nicht von geschädigten Bereichen des Diamantmessers stammen, da die dadurch entstehenden Riefen zusätzlich zu der Vorzugsrichtung zu sehen sind. Auch durch „Stick-Slip“-Effekte beim Schneideprozess können sie nicht entstanden sein, da dabei Riefen in der Probenoberfläche entstehen, welche ebenfalls zusätzlich zu der Vorzugsrichtung zu sehen sind und sich durch ihre senkrechte Ausrichtung zu den Riefen durch die Messerschäden eindeutig von der Vorzugsrichtung unterscheiden lassen. Darüber hinaus ist deutlich erkennbar, dass die Mikrofibrillen-Querschnitte in der S2 Schicht kleiner sind als in der S1 Schicht (s. Abb. 54 a).

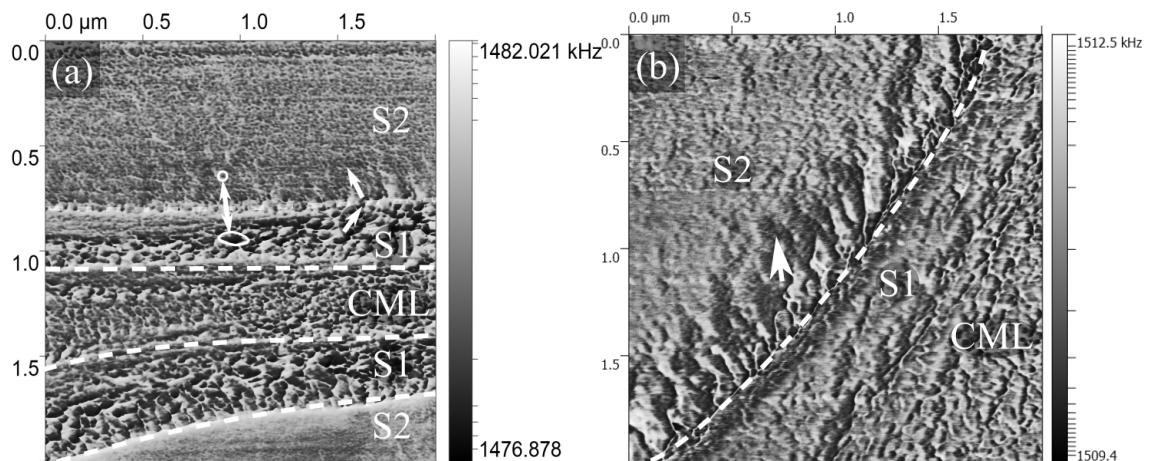


Abbildung 54: AFM-Frequenzbild von der CML mit oben und unten jeweils angrenzender S1 und S2 Schicht (a) und von der S1/S2 Grenzfläche (b): Die Mikrofibrillenquerschnitte sind in der S2 Schicht deutlich kleiner als in der S1 Schicht (s. Kreise und Doppelpfeil in a). An der Grenzfläche ist eine Orientierung der Mikrofibrillen zu erkennen (Pfeil in (b)), die weder komplett radial noch komplett tangential zur Zellwand ist. Die Grenzflächen zwischen den Schichten sind z.T. als weiße, gestrichelte Linien markiert.

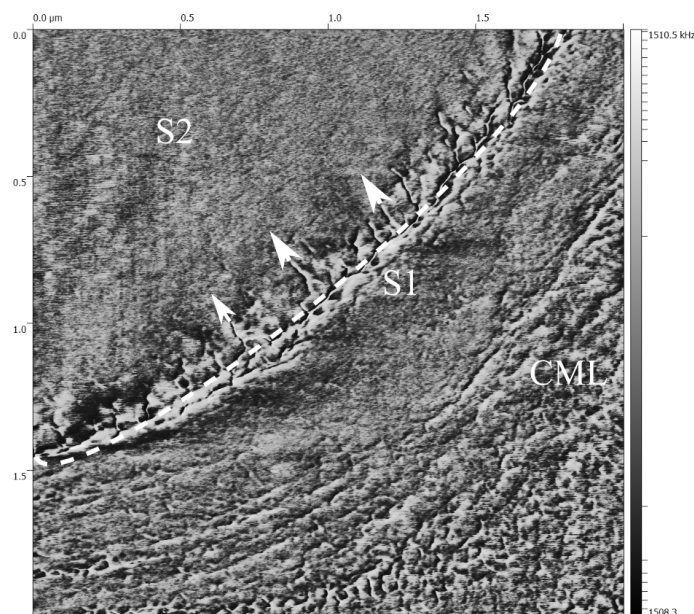


Abbildung 55: AFM-Frequenzbild von der S1/S2 Grenzfläche (als gestrichelte Linie markiert) angrenzend zu einer Zellecke. Es ist eine annähernd radiale Orientierung der Mikrofibrillen nahe der Grenzfläche zu sehen (Pfeile).

Nahe der S1/S2 Grenzfläche sind die Mikrofibrillen als zylinderförmige Strukturen erkennbar (s. Abb. 55), deren Durchmesser in grober Abschätzung ca. 10-50 nm groß ist.

Der Wert stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Mikrofibrillen-Durchmesser von etwa 25 nm überein [45].

Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei allen bedanken, die diese Arbeit ermöglicht haben. Prof. Dr. Cynthia A. Volkert möchte ich ganz besonders dafür danken, dass sie mich in ihre Arbeitsgruppe aufgenommen und betreut hat, obwohl ich mit meinem Lehramtsstudium einen anderen Hintergrund hatte als meine Kollegen. Hervorheben möchte ich auch, dass sie immer meine Interessen und Stärken z.B. an der Lehre berücksichtigt und mir Zeit dafür gegeben hat. Des Weiteren hat sie mir den wissenschaftlichen Austausch mit anderen durch die Finanzierung meiner Teilnahme an vielen Tagungen ermöglicht, was ich sehr zu schätzen weiß. Außerdem bin ich ihr und auch Prof. Dr. Holger Militz sehr dankbar dafür, dass sie sich trotz ihrer vollen Terminkalender Zeit dafür genommen haben, mir meine Frage nach möglichen Berufsperspektiven nach der Promotion zu beantworten und mich dahingehend zu beraten. Prof. Dr. Holger Militz möchte ich aber vor allem dafür danken, dass er mich sehr gut betreut hat und mir den Zugang zur Holz-Community ermöglicht hat. Ohne seinen Arbeitskreis und vor allem Dr. Maximilian Wentzel wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Die Zusammenarbeit war immer sehr angenehm. Mein anfangs noch fehlendes Fachwissen im Bereich Holzbiologie und -forschung wurde mir nie negativ ausgelegt, sondern meine zahlreichen Fragen über das sehr komplexe Material Holz wurden alle geduldig beantwortet. Außerdem möchte ich Prof. Philipp Vana für die Betreuung meiner Arbeit danken.

Prof. Dr. Christian Jooß, Prof. Dr. Michael Seibt und Prof. Dr. Giesela Ohms möchte ich danken, dass sie sich als Prüfungskommissionsmitglieder bei meiner Disputation bereit erklärt haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt Salimeh Saleh. Sie hat sich nicht nur mit mir gemeinsam in die Welt der Holzforschung eingearbeitet, sondern vor allem ist sie eine sehr gute Freundin geworden, die immer für mich da war und mich mental sehr gestärkt hat. Durch sie habe ich auch wieder Englisch gelernt. Auch Torben Erichsen ist über meine Zeit am Institut für Materialphysik zu einem sehr guten Freund geworden. Ich bin ihm sehr dankbar dafür, dass er sich in meine Arbeit hineingedacht hat, mit mir meine Ergebnisse diskutiert hat und meine Doktorarbeit Korrektur gelesen hat, obwohl sein eigenes Doktorarbeitsthema sehr weit entfernt von meinem ist. Bei Dr. Christine Borchers möchte ich mich ebenfalls für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit bedanken. Für den konstruktiven Austausch auf zahlreichen Tagungen möchte ich der Holz-Community danken, insbesondere Prof. Dr. Ingo Burgert, Dr. Tobias Kepliner sowie Dr. Maria Adobes Vidal (ETH Zürich) und Prof. Lennart Salmén (RISE Bioecono-

my/Biorefinery, Schweden).

Für die Präparation der thermisch modifizierten Proben und der DMDHEU-modifizierten Proben gilt mein Dank Dr. Maximilian Wentzel und Bernhard Tapken. Außerdem danke ich Dr. Karsten Thiel vom Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, der die Ultramikrotomschnitte für mich gemacht hat. Hilmar Clemens Scharf danke ich dafür, dass er XRD-Messungen während seiner Bachelorarbeit für mich durchgeführt hat. Für die AFM-Bilder von der Grenzfläche zwischen der S1 und S2 Zellwandschicht zum Vergleich mit meinen TEM-Bildern möchte ich mich bei Salimeh Saleh bedanken und auch bei Dr. Hendrik Schmidt, der es zum ersten Mal an unserem Institut gewagt hat, Holz im AFM abzubilden.

Meinen ehemaligen Kollegen Dr. Burkhard Roos, Dr. Andreas Kelling und Dr. Bahne Kapelle möchte ich dafür danken, dass sie mir geduldig und mit guter Laune die Elektronenmikroskopie beigebracht haben und ich ihre Versuchsaufbauten im TEM und REM nutzen durfte. Meinem ehemaligen Kollegen Dr. Rui Tao Qu möchte ich meinen Dank für die zahlreichen Diskussionen über unsere Veröffentlichung beim Journal „Advanced Materials“ aussprechen. Dafür und für die generelle Unterstützung möchte ich auch meiner Arbeitsgruppe – den „Nanos“ – sowie dem ganzen Institut für Materialphysik danken. Den technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Labore, Geräte und E-Werkstatt danke ich ebenfalls für ihre immer sehr kompetente Hilfe, besonders Matthias Hahn, Tobias Schulz, Volker Radisch und Karin Ahlborn. Ich möchte auch den Mitarbeiterinnen in der Verwaltung danken, die immer sehr hilfsbereit bei Problemen aller Art waren. Das waren besonders Christine Kuba, Karin Haacke, Carmen Kaspar und Dr. Jörg Hoffmann. Die Arbeitsatmosphäre am Institut war generell immer sehr gut und besonders die gemeinsamen Kaffeepausen mit der „Mensagruppe“ haben mir immer sehr viel Kraft für die Arbeit danach gegeben. Auch für das Vertrauen, das mir als Gleichstellungsbeauftragte des Instituts entgegen gebracht wurde, und für die gemeinsamen Projekte, die daraus entstanden sind, möchte ich danken.

Dem Niedersächsischen Ministerium für Kultur und Wissenschaft danke ich für die Finanzierung meines Promotionsstipendiums im Rahmen des Promotionsprogramms „Materialforschung Holz“. Der „Materialforschung Holz“-Community danke ich für den produktiven Austausch vor allem auf den Sommerschulen und in den Seminaren. Ich danke auch COST Action für die Finanzierung meiner Tagungsteilnahme an der FP 1407 Konferenz. Dem Sonderforschungsbereich 1073 und ICASEC danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Nebentätigkeit mit Schülerinnen und Schülern im Bereich Öffentlichkeitsarbeit. Das hat mir immer viel Spaß gemacht.

Meinen Eltern und meinem Freund gilt der größte Dank, weil sie immer an mich geglaubt, auch in stressigen Phasen meiner Doktorarbeit immer zu mir gehalten und mich unterstützt haben.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken entnommene Stellen habe ich unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht. Die Richtlinien zur Sicherung der guten wissenschaftlichen Praxis an der Universität Göttingen wurden von mir beachtet.